



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.12.72 (P. 159 977)

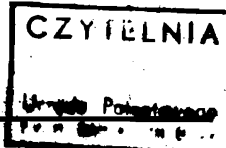
Pierwszeństwo: 27.01.72 Niemiecka Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 15.10.73

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1977

MKP
C23b 5/48

Int. Cl.¹
C25D 5/54



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

**Sposób wytwarzania cienkich warstw magnetycznie twardych,
zwłaszcza na bazie kobaltowo-fosforowej lub kobaltowo-niklo-
wo-fosforowej drogą elektrolizy**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkich warstw metalowych magnetycznie twardych, zwłaszcza na bazie kobaltowo-fosforowej lub kobaltowo-niklowo-fosforowej drogą elektrolizy, na elastycznym podłożu, które do warstwy są stosowane na przykład jako nośniki informacji.

Znany sposób wytwarzania warstw metalowych, w szczególności kobaltowo-fosforowych lub z kobaltowo-niklowo-fosforowych polega na tym, że na elastyczną taśmę nanosi się warstwę metaliczną drogą parowania pod zmniejszonym ciśnieniem, metalizację katodową itd, a następnie tak obróbką wstępnie taśmę elastyczną przyłącza się jako katodę do bieguna ujemnego źródła prądu stałego i przeciąga ze stałą szybkością przez kąpiel elektrolityczną. Jako elektrolit stosuje się roztwory odpowiednich soli metali.

Wskutek działania prądu stałego na metalicznej warstwie taśmy elastycznej osadza się warstwa metalu magnetycznie twarda. Wytworzone tym sposobem magnetycznie twarde warstwy metalu mają małą twardość magnetyczną. Największe uzyskiwane natężenie powściągające indukcji występuje przy około 800 erstedów. Stosunek indukcji szczątkowej do indukcji nasycenia wynosi w najkorzystniejszym przypadku 0,6. Przy takich właściwościach magnetycznych powstająca gęstość pamięci w tego rodzaju warstwach jest niewielka.

Celem wynalazku jest podwyższenie gęstości pamięci magnetycznie twardych warstw metalu oraz opracowanie sposobu wytwarzania cienkich warstw metalowych magnetycznie twardych na podłożu elastycznym, które posia-

2

dają wysokie natężenie powściągające indukcji i dużą indukcję szczątkową.

Cel ten osiągnięto dzięki temu, że cienkie warstwy metalowe magnetycznie twarde, zwłaszcza na bazie kobaltowo-fosforowej lub kobaltowo-niklowo-fosforowej osadza się elektrolitycznie na podłożu elastycznym, w szczególności na taśmie poliestrowej, w ten sposób, że podłoże pokryte warstwą metalową umieszcza się w kąpeli elektrolitycznej, która zawiera jako elektrolit roztwór soli metalu, przylacza się jako katodę do bieguna ujemnego źródła prądu a następnie przeciąga się przez tą kąpiel ze stałą szybkością.

Do elektrolitu dodaje się od 2 do 30 g/litr soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminocztworooctowego (komplekson III) a jego wartość pH ustala się znany sposóbem w granicach pomiędzy 2,5 do 6. Następnie podłoże zanurzone w elektrolicie poddaje się działaniu prądu impulsowego o charakterystyce prostokątnej, i o częstotliwości w granicach pomiędzy 2 do 10 Hz, amplitudzie zmieniającej się od wartości ujemnych do dodatnich i o stosunku impulsowania w granicach 2 do 4 dla którego ważna jest zależność

$$t = \frac{\delta}{T - \delta}$$

wzór nr 1

gdzie T oznacza czas trwania jednego okresu, a δ czas, w którym czynna jest w ciągu jednego okresu gęstość katodowa prądu i_{sk} , oraz o czynnej gęstości prądu i_w od 0,5

do 7 A/dm². Przy tym gęstość anodowa prądu i_a wynika z zależności

$$i_a = \frac{i_{a0} \cdot \frac{\delta}{T} - i_w}{1 - \frac{\delta}{T}} \quad \text{wzór nr 2}$$

Prąd impulsowy powoduje zmianę pomiędzy katodowym pokrywaniem, a anodowym ubywaniem przez co osadza się drobnokrystaliczna warstwa, która stwarza warunki dla ustalenia się korzystnych właściwości magnetycznych w płaszczynie warstwy. Przez zmianę częstotliwości, stosunku impulsowania i czynnej względnie katodowej gęstości prądu oddziałuje się na osadzanie warstwy. W zależności od celu zastosowania cienkiej warstwy magnetycznie twardej nastawia się maksymalne wartości natężenia powściągającego indukcji lub indukcji szczątkowej względnie optymalne wartości obu tych parametrów. Do elektrolitu dodaje się najkorzystniej 10 g/litr soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczworoocetowego a wartość pH ustala się przy kąpielach chlorkowych najkorzystniej 3,5 a przy kąpielach siarczkowych najkorzystniej na 5,5.

Korzystne jest przeprowadzanie sposobu zwłaszcza przy częstotliwościach 4 Hz i przy stosunku impulsowania 3, przy czynnej gęstości prądu 1,5 A/dm². Korzystnym jest realizowanie sposobu przy temperaturze kąpeli elektrolitycznej w granicach 15 do 30°C, szczególnie przy 22°C.

Sposób według wynalazku umożliwia ekonomiczne wytwarzanie cienkich warstw magnetycznie twardych, o natężeniu powściągającym indukcji > 1500 erstedów i o stosunku indukcji magnetycznej szczątkowej > 0,7.

Według tego sposobu można również wytwarzać tego rodzaju warstwy na bazie kobaltowo-wolframowej lub kobaltowo-niklowo-wolframowej. Dla osadzania cząstek metalu można stosować zarówno sole chlorków metali, jak również sole siarczków metali. Szczególną zaletą tego sposobu jest to, że elektrolizę można przeprowadzać w temperaturze pokojowej, a zatem nie jest potrzebne dodatkowe podgrzewanie elektrolitu. Sposób według wynalazku można również stosować w celu wytwarzania elastycznego podłoża z naniesioną dwustronnie warstwą magnetyczną.

Sposób według wynalazku jest przedstawiony w przykładzie oraz na rysunku, który przedstawia przebieg prądu impulsowego.

Przykład. Jednostronnie pokrytą miedzią taśmę poliestrową o szerokości 1/4 cala umieszcza się w kąpeli elektrolitycznej i przyłącza się do ujemnego bieguna źródła prądu jako katodę. Elektrolit ma następujący skład:

100 g/litr Co SO, 7H₂O o najwyższym stopniu czystości

50 g/litr NiSO, 7H₂O o najwyższym stopniu czystości

30 g/litr NaH₂PO, H₂O o najwyższym stopniu czystości

25 g/litr (NH₄)₂ SO, o najwyższym stopniu czystości

10 g/litr soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczworoocetowego i temperaturę 20°C. Wartość pH elektrolitu ustala się na 5,5. Jako źródło prądu stosuje się zasilacz stabilizowany elektronicznie, dostarczający impulsów prostokątnych ujemnych 1 i dodatnich 2. Prąd impulsowania ma częstotliwość 4 Hz i stosunek impulsowania 4 : 1. Czynna

gęstość prądu wynosi 1,5 A/dm², a katodowa gęstość prądu i_{k0} - 10,5 A/dm².

Według wzoru nr 2 ustala się anodową gęstość prądu i_a , wynoszącą 34,5 A/dm². Po włączeniu prądu impulsowania przeciąga się nieprzerwanie taśmę przez kąpiel ze stałą szybkością 23,4 cm/minutę. Na podłożu pokrytym miedzią osadza się przy tym warstwa kobaltowo-niklowo-fosforowa o grubości 0,1 mikrona. Warstwa ta charakteryzuje się natężeniem powściągającym indukcji 1530 erstedów i stosunkiem indukcji magnetycznej szczątkowej 0,76. W przypadku powlekania prądem stałym z tego samego elektrolitu naniesiona zostaje warstwa, która wykazuje jedynie natężenie powściągające indukcji 800 erstedów przy stosunku indukcji magnetycznej szczątkowej 0,8.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cienkich warstw metalowych magnetycznie twardych, zwłaszcza na bazie kobaltowo-fosforowej lub kobaltowo-niklowo-fosforowej, drogą elektrolizy na elastycznym podłożu, w szczególności na taśmie poliestrowej, przy czym elastyczne podłoże pokryte metaliczną warstwą umieszcza się w kąpeli elektrolitycznej zawierającej jako elektrolit roztwór soli metali, przyłącza się je jako katodę do ujemnego bieguna źródła prądu a następnie przeciąga się przez kąpiel ze stałą szybkością, znamienny tym, że do elektrolitu dodaje się 2 do 30 g/litr soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczworoocetowego a jego wartość pH ustala się w znany sposób w przedziale 2,5 do 6, a następnie poddaje się działaniu prądu impulsowego o charakterystyce prostokątnej i częstotliwości w przedziale 2 do 10 Hz, o amplitudzie zmieniającej się od wartości ujemnych (1) do dodatnich (2) i o stosunku impulsowania w przedziale pomiędzy 2 do 4, który ustala się według zależności

$$t = \frac{\delta}{T - \delta}$$

gdzie T oznacza czas trwania jednego okresu, a δ czas, w którym czynna jest w ciągu jednego okresu gęstość katodowa prądu i_{k0} , oraz o czynnej gęstości prądu (i_w) od 0,5 do 7 A/dm² przy gęstości katodowej prądu (i_{k0}) wynoszącej co najmniej 10 A, przy czym gęstość anodowa prądu (i_a) ustala się według zależności

$$i_a = \frac{i_{k0} \cdot \frac{\delta}{T} - i_w}{1 - \frac{\delta}{T}} \quad [\text{A/dm}^2]$$

2. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że do elektrolitu dodaje się najkorzystniej 10 g/litr czteroocetanu soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczworoocetowego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że wartość pH dla kąpeli chlorkowych ustala się najkorzystniej na 3,5 a dla kąpeli siarczkowych na 5,5.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że częstotliwość prądu impulsowania o charakterystyce prostokątnej ustala się najkorzystniej na 4 Hz.

5. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamienny tym, że stosunek impulsowania ustala się najkorzystniej na 3.

6. Sposób według zastrz. 1, 4 i 5, znamienny tym, że czynną gęstość prądu ustala się najkorzystniej na 1,5 A/dm².

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że temperaturę kąpeli elektrolitycznej utrzymuje się w przedziale 15 do 30°C, najkorzystniej 22°C.

