

曾 跃 姚素薇 编著

电镀 磁性 镀层



天津大学出版社

电镀磁性镀层

曾 跃 姚素薇 编著



天津大学出版社

内容提要

全书分两篇共七章。第一篇是磁记录基本原理及电镀基础知识。第二篇为电镀或化学镀磁性镀层,系统地讨论了电镀或化学镀各种磁性镀层的工艺以及各工艺参数对镀层的组成、结构和磁性的影响,并讨论了镀层结构与镀层磁性的关系。

本书适用于电镀工作者和从事磁记录介质研究、生产的科技人员阅读,也可供大专院校电化学、磁记录等专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

电镀磁性镀层/曾跃,姚素薇编著. —天津:天津大学出版社, 1999. 10

ISBN 7-5618-1243-4

I. 电… II. ①曾… ②姚… III. ①电镀-磁性-涂层 ②化学镀-磁性-涂层 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 49771 号

出 版 天津大学出版社

出版人 杨风和

地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内 (邮编: 300072)

电 话 发行部: 022-27403647 邮购部: 022-27402742

印 刷 天津大学印刷厂

发 行 新华书店天津发行所

开 本 850mm×1168mm 1/32

印 张 5

字 数 132 千

版 次 1999 年 10 月第 1 版

印 次 1999 年 10 月第 1 次

印 数 1—1 000

定 价 9.00 元

目 录

第一篇 磁学基础知识和电镀、化学镀基础知识

第一章 磁学基础知识	(1)
第一节 物质的磁性	(1)
第二节 铁磁性物质的磁化特性	(3)
第三节 磁性各向异性	(6)
第四节 磁性材料的分类	(10)
参考文献	(11)
第二章 磁记录基本原理	(12)
第一节 概述	(12)
第二节 模拟式磁记录	(14)
第三节 数字式磁记录	(16)
第四节 对磁头材料和磁记录介质的磁性能要求	(22)
参考文献	(24)
第三章 电镀及化学镀基础知识	(27)
第一节 概述	(27)
第二节 电镀基本原理	(28)
第三节 金属离子共沉积的条件	(34)
第四节 影响合金电镀的各种因素	(36)
第五节 化学镀基础	(44)
第六节 化学镀或电镀磁盘的工艺过程及其对磁性的影响	(48)
参考文献	(55)

第二篇 电镀磁性合金镀层

第四章 电镀或化学镀一般磁性合金镀层	(57)
第一节 概述	(57)

第二节	Fe、Co 与 Ni 构成的二元磁性合金的电沉积	(58)
第三节	化学镀磁性 Co-P 合金镀层	(71)
第四节	化学镀 Co-B 和 Co-Fe-B 软磁合金镀层	(88)
第五节	化学镀非晶态 Fe-B 磁性镀层	(96)
参考文献		(99)
第五章	电镀或化学镀垂直磁记录镀层	(103)
第一节	概述	(103)
第二节	化学镀 Co-Ni-Mn-P 垂直磁记录介质	(104)
第三节	电镀 Co-Mn-P 和 Co-Ni-Mn-P 垂直各向异性磁性镀层 ..	(113)
第四节	化学镀 Co-Ni-Re-P 和 Co-Ni-Re-Mn-P 垂直磁记录镀层 ..	(118)
第五节	电镀 Co-Ni-Re-P 垂直各向异性磁性镀层	(123)
第六节	化学镀 Co-Ni-P 垂直磁记录镀层	(131)
参考文献		(132)
第六章	化学镀磁光记录镀层	(134)
第一节	磁光记录原理	(134)
第二节	化学镀磁光记录镀层	(136)
参考文献		(145)
第七章	化学镀或电镀磁性镀层的磁记录特性	(146)
第一节	概述	(146)
第二节	化学镀和电镀 Co-Ni-Mn-P 磁性镀层	(147)
第三节	化学镀 Co-Ni-Re-P 磁性镀层	(152)
参考文献		(154)

第一篇 磁学基础知识和电镀、 化学镀基础知识

第一章 磁学基础知识

第一节 物质的磁性

原子的结构是物质磁性的基础。带正电荷的原子核具有核磁矩，绕核旋转的电子作轨道运动和自旋运动时有轨道磁矩和自旋磁矩，它们都是分子磁矩的微观来源。

实验结果表明，原子核的磁矩比电子的轨道磁矩和自旋磁矩小得多，因此，通常讨论物质的宏观磁性时忽略了核磁矩的作用。此外，在核外众多的电子中，只有那些未满壳层上的电子才能对原子的磁性有作用。如果电子壳层上的电子数都是全满，那么这样的原子和离子就不表现出具有固有磁矩。

磁性物质在外磁场作用下都会被磁化。磁化强度 M 与外磁场强度 H 的关系如下：

$$M = \chi H$$

式中， χ 称物质的磁化率。根据物质在磁场中的磁化特性，即磁化率 χ 的大小，物质可分为三个类别：抗磁体、顺磁体和铁磁体。每一类又可以按更精确的磁特性进行更细致的分类。

1. 抗磁体

抗磁体的磁化率 χ 较小，而且小于零。电子壳层完全填满的惰性气体是典型的抗磁体，由于电子磁矩相互抵消，所以本身无固有磁矩。但是在外磁场作用下，核外电子产生拉莫进动，故

而产生小的附加磁矩，而且方向与外磁场方向相反，因此表现出小的、而且是小于零的磁化率 χ 。其它与惰性气体电子结构相同的离子同样也表现出抗磁性。

2. 顺磁体

第二类物质是顺磁体，构成它们的原子或离子都有未满壳层，具有一定的固有磁矩。但它们之间的作用很弱，在无外加磁场时，由于热运动的扰乱作用，这些恒定的原子磁矩没有特定的取向，表现出总磁矩为零。只有在强大外磁场的作用下，才各自趋于外磁场方向，宏观上表现出方向和外磁场相同的磁化强度。实验表明，顺磁物质的 χ 较小，且大于零，是温度的函数，其规律可用居里公式描述，即

$$\chi = C/T$$

式中， C 是居里常数， T 为温度。只有少数几种顺磁性物质（如 O_2 ， NO ）完全符合这个定律，大多数顺磁物质服从更为复杂的居里-外斯定律：

$$\chi = C'/(T + \Delta)$$

这里 Δ 和 C' 是常数， Δ 可以大于零，也可以小于零。

大多数多原子分子都是抗磁性的，因为它们通常含有偶数个电子，这些电子构成不显示磁性的封闭层。也有例外，如具有偶数电子的 O_2 便是顺磁性的。非偶数电子的分子比偶数电子的分子少得多，这类分子自然是顺磁性的， NO 是典型代表。

金属与其它固体不同，其中有导电电子，包括Ⅷ族以前的所有金属元素都是顺磁性体。其特点是顺磁金属的磁化率 χ 不随温度而变化，这是因为导电电子的贡献是顺磁磁化率的主要来源。

3. 铁磁性物质

铁磁性物质的突出磁性能是具有极高的磁导率，磁化易于达到饱和，而在某一临界温度（即居里温度）以上，它们和一般顺磁

性物质的表现一样。上述这些特性称为铁磁性。为了解释这种现象，外斯(Weiss P)提出了分子场和磁畴理论。他认为，铁磁体内部存在一种强大的分子场，使各个原子、离子或分子的固有磁矩都自发平行排列，同时又可能分成若干小的区域(称为磁畴)，在每一磁畴内，固有磁矩都被自发磁化排列在某一方向上，达到饱和状态。而各个磁畴间的磁化强度方向排列混乱，因而宏观上不表现出磁性；外磁场的作用只需要使各个磁畴自发磁化的磁化强度都趋向于外磁场的方向，因而相对于顺磁体来说，易于磁化，也容易达到饱和。此外，铁磁性物质还表现出“磁滞现象”，即随外磁场增加铁磁物质的磁化强度并不呈线性增加，在磁场周期变化过程中，产生闭合回线。

广义而言，磁性材料是包括一切显示磁效应的物质，但是抗磁性和顺磁性的物质，磁效应非常微弱，因而认为它们是“非磁性”的。磁记录技术中的磁性材料均是铁磁材料，常见的是Fe、Co、Ni及其合金。

第二节 铁磁性物质的磁化特性

铁磁性物质的磁化特性通常用直流磁场下的磁化曲线和磁滞回线来表征。

一、初始磁化曲线

当铁磁性物质在没有磁化(即处于消磁后的磁中性状态， $M=0$)时，随磁化场由零逐渐增大，铁磁性物质的磁化强度也由零逐渐增大。开始增加比较缓慢，随后 M 随 H 增加十分迅速；当 H 较高时， M 随 H 的增大又逐渐趋于平缓，最后达到最大值 M_s 。 M_s 称饱和磁化强度。这样得到的 $M-H$ 曲线或 $B-H$ 曲线(B 为磁感应强度)均被称为初始磁化曲线，如图 1-1 所示。

由 $M-H$ 图可知， M 与 H 不是线性关系，因此 χ 不是恒

定的常数。依据 $M-H$ 曲线各段的线性情况，将其划分为三个线性区段：OA 区段，称为可逆磁化阶段；BC 称为不可逆磁化阶段；DE 称为趋近饱和磁化阶段。在 BC 部分， M 随 H 的变化率最大。磁记录技术中的直流偏磁就是利用了这一特点。在 CD 段曲线有一拐点，它与原点连线的斜率代表最大磁化率 $\chi_{\max}$ 。起始段 OA 的斜率代表起始磁化率 χ_a 。

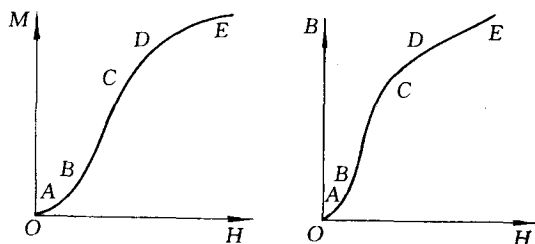


图 1-1 典型铁磁性物质的初始磁化曲线

$B-H$ 曲线与 $M-H$ 曲线的形状大致相同， B 的最大值 B_s 称为饱和磁感应强度。 $B-H$ 曲线上任意一点与原点连线的斜率代表磁导率 μ 。 μ 和磁化率 χ 的关系为

$$\mu = 1 + \chi$$

或

$$B = \mu_0 \mu_r H$$

μ_r 为铁磁性物质的相对磁导率， μ_0 为真空磁导率。和 χ 一样， μ 也与 H 有关，如图 1-2 所示。

显然，当 $H \rightarrow 0$ 时， $\mu \rightarrow \mu_a$ ， μ_a 被称为起始磁导率，与 χ_a 相对应。在一定的 H 下， μ 有最大值 μ_m 。 μ_m 称为最大磁导率，与 $\chi_{\max}$ 对应。 μ_a 和 μ_m 都是磁头材料最重要的参数之一。

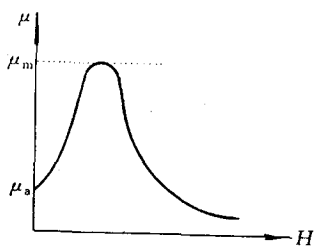


图 1-2 磁导率曲线

二、磁滞回线

铁磁性物质被磁化到饱和后，若将磁化场由最大值逐渐减

小, M 与 B 随 H 的变化曲线并不与原来的磁化曲线重合, 而是沿另一路径变化。当 H 减小到零时, M 或 B 并不为零。保留的 M_r 或 B_r 分别称剩磁磁化强度和剩磁感应强度。要使 M 或 B 减小为零, 需要施加一个与原来磁化方向相反的磁场时才能实现。当 M 或 B 为零时的磁场强度称为矫顽力, 分别用 MH_c 和 BH_c 表示。继续在反方向上增加磁场时, 磁化强度 M 或 B 也出现负值, 并逐步增大至最大值, 达到反方向的饱和磁化。重复上述变化顺序最后又到原来的饱和状态, 获得一闭合的回线, 如图1-3所示。

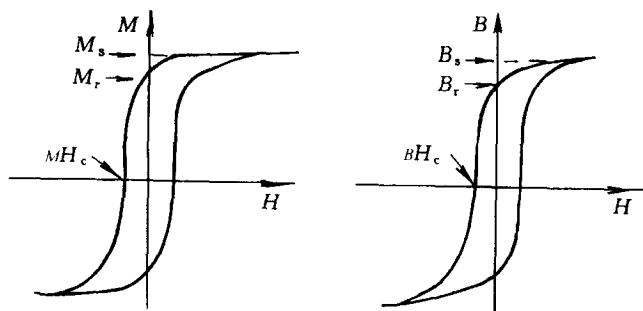


图 1-3 铁磁性物质的磁滞回线

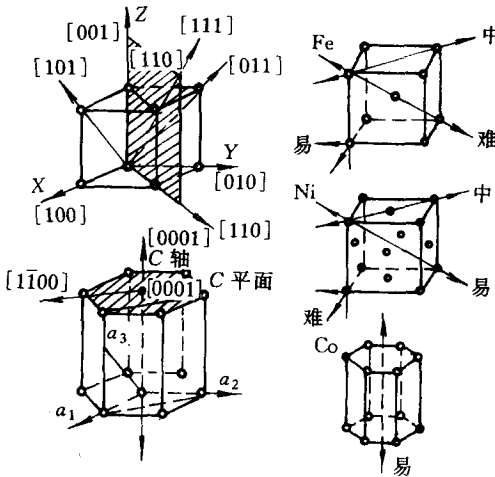
一般而言, $B=0$ 时的 H 与 $M=0$ 时的 H 不同, 故两者的矫顽力不同, 通常, $BH_c < MH_c$ 。剩磁状态反映了铁磁性物质具有记忆特性, 矫顽力的大小反映了记忆能力的可靠性和稳定性。例如在数字式磁记录技术中, 可以利用正负两个剩磁状态来代表二进制数码中的“0”和“1”。在模拟式磁记录技术中, 信号的大小可以由不同的剩磁大小来表征。所以磁介质的剩磁和矫顽力是讨论和分析磁记录的重要参数之一。

在磁记录技术中, 用作存贮介质的磁性材料都属于硬磁性材料, 一般要求矫顽力 BH_c 为 $80 \text{ A/cm} \sim 800 \text{ A/cm}$ 。用作磁头铁芯的电磁换能器材料属于软磁性材料, 要求矫顽力、剩余磁感应

强度和自身能量消耗都尽量低，而饱和磁感应强度 B_s 和磁导率尽可能高。

第三节 磁性各向异性

一、磁晶各向异性



测量单晶的磁化曲线时，发现磁化曲线的形状与单晶的晶轴取向有关。图 1-4 是立方晶体和六角晶体的主要晶轴、晶面的表示方法以及 Fe、Ni、Co 单晶结构。Fe、Ni、Co 单晶的磁化曲线和晶轴的关系见图 1-5。沿不同的轴向进行磁化，磁化曲线

图 1-4 立方晶系和六角晶系的主要晶轴、晶面形状不一样。这种现象称为磁化各向异性。由于磁化各向异性的存在，在同一个晶体内，磁化强度随磁场的变化因方向不同而有差别。容易磁化的方向称为易磁化方向，相应的晶轴称为易磁化晶轴；不容易磁化的方向称为难磁化方向，相应的晶轴称为难磁化晶轴。金属铁是体心立方晶系， $[100]$ $[010]$ 和 $[001]$ 是易磁化方向，而 $[111]$ 是难磁化方向；镍是面心立方，其易磁化方向是 $[111]$ 晶轴方向， $[100]$ 是难磁化方向。钴是六角晶系，易磁化方向在晶轴 $[0001]$ 方向，垂直该方向是难磁化方向。

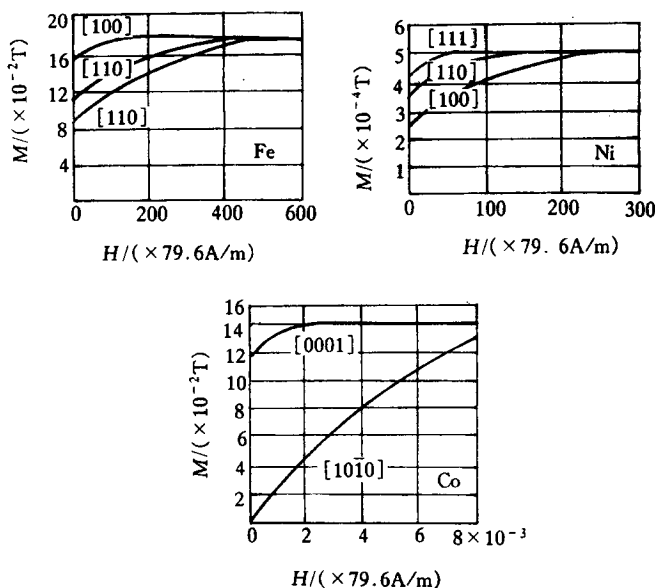


图 1-5 Fe、Ni、Co 单晶沿不同晶轴的磁化曲线

磁晶各向异性大小可用磁晶各向异性能 F_k 表示。对于立方晶系：

$$F_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots$$

$$\approx K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)$$

式中， α_1 、 α_2 、 α_3 为晶体磁化矢量 $\vec{M}$ 在晶体坐标系中的方向余弦 $\cos\theta_1$ 、 $\cos\theta_2$ 和 $\cos\theta_3$ ； K_1 、 K_2 ……称为磁晶各向异性常数。 K_2 处于方向余弦的高次项，作用较小，通常可以忽略。当 $K_1 > 0$ 时，表示[100]为易磁化方向； $K_1 < 0$ 时，表示[100]为不易磁化方向。 K_1 、 K_2 是磁性材料的重要参数。

对于六方晶系，磁晶各向异性能为：

$$F_k = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + \dots$$

式中, θ 是磁化矢量 $\vec{M}$ 与 C 轴[0001]方向的夹角, K_1 、 K_2 为磁晶各向异性常数。六方晶系的磁晶各向异性常数 K_1 (约为 10^6 J/m³) 远比立方晶系的 K_1 (约为 10^4 J/m³) 大得多。磁晶各向异性常数对材料的磁性(矫顽力 H_c 、磁导率 μ 以及剩磁磁化强度 M_r 等)有很大的影响。一般用于制作磁头铁芯的高磁导软磁材料都是 K_1 较小的材料, 它们多属于立方晶系; 用于记录存贮介质的矩磁材料的 K_1 都较大, 所用材料多属于六方晶系。

应当指出, 在多晶材料中, 虽然每个单晶都具有磁晶各向异性, 但各个晶体的排列混乱无序, 所以一般并不显现出宏观各向异性的特征。如果在多晶材料的制作过程中, 通过施加应力处理、特种轧制或者在磁场中进行热处理等会形成某种织构[○], 这种多晶体材料也会明显地反映出磁晶各向异性。通常称这样的各向异性为感生各向异性。感生各向异性一般都是单易磁化轴——具有两个磁化方向, 它们本来属于立方晶体结构, 但由于外界作用而诱导出一种附加的单轴各向异性。因此, 可以通过外界作用, 人为地控制 K_1 的大小, 提高剩磁 M_r 、矫顽力 H_c 、磁导率 μ 等参数。这在技术上有重要的价值, 已引起广泛重视。

非晶态材料没有晶体结构, 不具有磁晶各向异性, 但非晶态材料中的原子或分子的排列也并非绝对完全无规则, 并不是理想的各向同性。实验发现, 非晶态材料的结构中, 总存在着原子或分子某种程度的短程有序排列, 导致原子间的相互作用而形成各向异性。许多非晶态磁性合金在磁场和应力的作用下, 经过在低于居里温度以下退火, 或者因冷凝过程中产生了成分和结构的不均匀分布, 都可以得到宏观的磁各向异性。因此磁各向异性是一种普遍现象。

○ 若各个晶粒间有一个晶轴或一个晶面的排列有序时, 称为结晶织构; 若自发磁化矢量沿某一易磁化方向具有择优取向的特性时, 称为磁织构。

感生各向异性和非晶态的磁各向异性都是单轴各向异性，都可以用上面六角晶系的公式来表示。但是，这时的 K_1 、 K_2 应被解释成各向异性常数，它与晶格结构无关，与制造工艺、材料成分等有关。

由于磁各向异性的存在，给磁化矢量的研究带来了诸多不便，为此人们提出了磁各向异性等效场概念，即把磁化矢量 $\vec{M}_s$ 位于易磁化方向形成的各向异性的状况，等效地看成在各向同性的条件下，在易磁化方向上存在着一种等效的磁场，使磁化矢量 $\vec{M}_s$ 受到这种等效场的作用而位于易磁化方向。显然，这种等效场是一种抽象的磁场，它与各向异性的来源有关。在计算、分析磁化过程中磁化矢量 $\vec{M}_s$ 的转动平衡时，可以当做位于易磁化方向的“真实”磁场来对 $\vec{M}_s$ 作用，像其它各向同性的情况一样。其中表示磁晶各向异性的等效场又称为磁晶各向异性等效场，并用 H_k 来表示。

表 1-1 给出了几种晶体结构的磁晶各向异性等效场的表达式。由表可见，不同的晶体结构、不同的易磁化方向， $\vec{H}_k$ 的表达式不同。 $\vec{H}_k$ 的大小与磁化矢量 $\vec{M}_s$ 的大小成反比，与磁晶各向异性常数 K 成正比。显然，由于感生各向异性和非晶态的磁各向异性都是单轴各向异性，它和六方晶系的单易磁化轴的情况相同，故磁化各向异性等效场的表达式也完全相同。

表 1-1 几种晶体结构的磁晶各向异性等效场 $\vec{H}_k$ 的表达式

晶体结构	易磁化方向	表达式
立方晶系	[100] 型	$\vec{H}_k = 2K_1 / \mu_0 M_s$
	[111] 型	$\vec{H}_k = -(4K_1/3 + 4K_2/9) / \mu_0 M_s$
六方晶系	[0001] 型	$\vec{H}_k = 2K_1 / \mu_0 M_s$

二、形状各向异性

在相同外磁场作用下，沿着非球形物体的不同方向磁化时，

其磁化的难易程度也不同，表现出各向异性。这种各向异性与物体的形状有关，称为形状各向异性。

形状各向异性对磁性材料的磁性有较大的影响，如果材料中存在形状各向异性，则材料有更大的矫顽力等。在磁记录中，形状各向异性表现最明显的例子是磁粉。磁粉通常都要制成细长的针状颗粒，以获得一定的矫顽力。在电镀或化学镀磁性镀层时，往往控制沉积条件，使镀层具有形状各向异性(如利用偏析获得形状各向异性)，这样可使镀层具有较大的矫顽力等。

第四节 磁性材料的分类

描述强磁物质的基本参数是磁导率 μ 、矫顽力 H_c 、剩磁感应强度 B_r 、饱和磁感应强度 B_s 以及矩形比 B_r/B_s 等。从应用技术角度看，不同的应用领域对材料的磁性有不同要求，为此，强磁性材料大体分为五类。

1. 软磁性材料

这种材料的特点是磁导率 μ 较大、矫顽力 H_c 较小。广泛用于变压器铁芯，发电机的转子和定子，继电器、电磁铁、电感器中的铁芯等等。常用的软磁材料有纯铁、硅钢片、铁镍合金等。在磁记录设备中将电沉积 Ni-Fe 软磁合金用作磁头材料。

2. 永磁材料

永磁材料用于制作各种永久磁铁，如磁电式仪表、电动式扬声器中的永磁体等。要求其 H_c 、 B_r 和 B_s 较高，温度稳定性好。

3. 矩磁材料

矩磁材料的磁滞回线类似矩形，其矫顽力通常很小，一般 $H_c < 0.8 \text{ A/cm}$ (1 Oe)，这一点与软磁材料相似。矩磁材料大量用作计算机存储器中的记忆元件(磁记忆介质)等。

4. 压磁材料

磁性材料磁化时，形状和尺寸要发生弹性变化，这种现象称为磁致伸缩。利用此特性制造的电声换能器用于制造超声波发生器。

5. 旋磁材料

铁氧体在微波中有一系列特殊的旋磁效应，利用这些效应可以制成各种微波器件，广泛用于雷达技术中。

科学技术在不断地发展，从而出现了许多新型的磁性材料，如巨磁阻材料以及磁光材料等。本书主要讨论磁记录材料，包括磁记录磁头材料、磁记录记忆材料和磁光材料等的电镀及化学镀。

参 考 文 献

- 1 张世远等，磁性材料基础，北京：科学出版社，1988
- 2 戴礼智，金属磁性材料，上海：上海人民出版社，1973
- 3 王会中等，磁性材料及其应用，北京：国防工业出版社，1989

第二章 磁记录基本原理

第一节 概 述

磁记录是利用磁性材料的磁性(如剩磁)将各种信息进行记录的技术。其物理过程是:通过各种变换器或传感器等,先将信号(如声音、图像、技术数据等)变换成电信号,经过对该信号适当处理后,送入一种电磁能量转换器(如磁头)转换成磁信号,将磁记录介质局域磁化,使这种磁信号记录、存贮在磁记录介质上保存起来。当需要将信号再现时,又把磁介质上存贮的磁信号,通过电磁转换器转换成对应的电信号,经过对该电信号适当处理后,利用各种变换器、显示器等恢复原来的信息(声音、图像、技术数据等)。由此可见,磁记录的物理过程包括两部分:信息的记录过程和重放过程。

记录的信息可以是随时间连续变化的,也可以是分立的数码。因此,磁记录按记录信号分类,通常可以分为模拟式磁记录和数值式磁记录。模拟式磁记录的信号通常可以认为是正弦波,因为任何连续式变化的波形都可以分解为各种正弦波的线性组合。数值式磁记录的信号在记录前都转化成二进制的数码脉冲。当然,即使是连续式信号也可以通过模-数转换器(A/D转换器)变换成二进制的数码脉冲来进行记录、存贮。

对于磁记录存贮器来说,总希望在单位面积的磁存贮介质上记录更多的信息,提高记录密度。自1957年^[1]首次报导用于计算机数字存储的磁记录设备以来,介质的记录密度以惊人的速度增加。最初磁记录密度仅有 3 bits/mm^2 (100bpi, 20tpi)^[2],现在记录密度的数量级为 10^5 的磁记录介质已使用多年,预计在