TbDyFeCo 光磁気記録膜の水溶液腐食に及ぼす Dy 含有量の影響

赤尾 昇 松田孝順[†] 杉本克久

東北大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 3 (1994), pp. 309-317

Influence of Dy Content on Aqueous Corrosion of TbDyFeCo Magneto-Optical Recording Films

Noboru Akao, Takayuki Matsuda and Katsuhisa Sugimoto

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

The influence of Dy content on the corrosion resistance of sputter-deposited TbDyFeCo alloy films for magneto-optical recording media was investigated by means of immersion corrosion tests and electrochemical polarization measurements. Surface films on the alloy were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) after the immersion corrosion tests. As reference specimens, TbDyFeCo alloy tapes prepared by a melt span method were also used.

The corrosion mass loss of the alloy films in $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl increased with increasing Dy content of the films. The same results were obtained on the alloy tapes. The selective dissolution of Fe and Co to test solutions and the concentration of Tb and Dy in surface films were found after the immersion corrosion tests. Surface films on TbDyFeCo alloys were composed of hydroxides and oxides of Tb, Dy and Fe. The quantities of hydroxide and oxide of Dy increased after the immersion corrosion tests. Anodic current densities in both the active and passive states increased and the pitting potential decreased with increasing Dy content of the alloys. This shows the stability of passive films is deteriorated by the Dy addition to the alloy.

(Received September 21, 1993)

Keywords: TbDyFeCo thin films, magneto-optical recording media, corrosion resistance, X-ray photoelectron spectroscopy, anodic polarization curves, dysprosium content, pitting, pitting potential

I. 緒 言

TbFeCo スパッタ蒸着膜に代表される希土類-遷移金属(RE-TM)合金薄膜は、合金組成を変化させることにより保磁力(H_c)、カー回転角(θ_k)、キュリー温度(T_c)などの磁気特性を光磁気記録に好適な任意の値に設定できるという特徴を有する。このため数値計算処理や映像処理などの分野において、書き換え可能な光磁気記録媒体として積極的に利用されつつある⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、RE-TM 合金膜は光磁気記録媒体として用いられたとき、記録再生過程でのレーザー光照射加熱により酸化されたり⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、あるいは保管環境中の水分により湿食を受け⁽⁶⁾⁻⁽¹¹⁾、このため磁気特性が劣化し、S/N 比の低下、記録感度の低下、エラーの増加などを起こすことが報告されている⁽¹¹⁾。

このような環境劣化を低減すること、および希土類元素の中でも高価な Tb の使用量を減らすこと、を目的として、合金元素の Tb を他の希土類元素で置換する試みがなされている。Itoh と Takase⁽¹²⁾は、Tb をすべて Dy に置換した DyFeCo 合

金を作製し、Dy 置換による光磁気特性の変化について検討している。その結果、Dy 置換によってキュリー温度、飽和磁化、および保磁力は低下するが、記録層の膜厚や誘電体層と反射層の積層構造を最適化することによって、光磁気ディスクの C/N 比の向上、ジッターの低下、および低コスト化が図れることを報告している。Dy 置換によるキュリー温度の低下は、Hairston と Kryder⁽¹³⁾も報告している。Kawamoto ら⁽¹⁴⁾は、Tb の一部を Dy で置換した TbDyFeCo 合金薄膜を作製し、光磁気特性および孔食電位の検討を行った。その結果、キュリー温度と保磁力は若干低下するがカー回転角はほとんど変化しないこと、および過塩素酸イオン(ClO_4^-)に対する孔食電位は TbFeCo 合金よりも貴になること、を報告している。このように、Dy 置換によれば光磁気特性をそれほど害せずに TbFeCo 合金薄膜の耐食性を改善できる可能性があるように思われる。しかし、耐食性に関しては上記の Kawamoto ら⁽¹⁴⁾の結果しかなく、もっと広い範囲の環境について Dy 置換の効果を調べてみる必要があるように思われる。

本研究の目的は、Tb の一部を Dy 置換した TbDyFeCo 合金薄膜の水溶液腐食に及ぼす Dy 含有量の影響の詳細を明らかにすることである。すなわち、Dy 含有量の異なる TbDyFeCo

[†] 東北大学学生、現在：日立電線(株)、アドバンスリサーチセンター

合金薄膜の各種水溶液中での腐食速度、腐食形態、合金成分の選択溶解挙動、アノード分極挙動および腐食による合金表面組成の変化について検討した。なお、試料として用いた TbDyFeCo スパッタ蒸着膜は膜厚が極めて小さいため、腐食量やアノード分極曲線の測定を行っている最中に試料の一部が溶失してしまい、試料面積の大きな変動によって測定結果が正しく解釈できない場合がある。このため、スパッタ蒸着膜よりも厚くかつスパッタ蒸着膜と同様のアモルファス相が得られる液体急冷凝固合金試料を作製し、これらの試料を用いてスパッタ蒸着膜についてと同様の実験を行った。そして、両者の結果を照合することにより、スパッタ蒸着膜の腐食挙動を解釈した。

II. 実験方法

1. 試料

試料には、イオンビームスパッタ蒸着法により作製した TbDyFeCo スパッタ蒸着膜(以下、IBS 試料とする)と、液体急冷凝固法により作製したテープ状の TbDyFeCo 合金(以下、RQ 試料とする)を用いた。

IBS 試料の作製には、Kaufman タイプのイオンソース(Ion Tech 社製, Model #3.0-1500-100)を有するイオンビームスパッタ蒸着装置を用いた。蒸着前の到達真空度は 4.1×10^{-4} Pa 以下とした。スパッタガスとして高純度 Ar(純度 99.999 mass%)を装置内に導入し、蒸着時の動作真空度を $2.9 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-2}$ Pa とした。基板には、脱脂洗浄処理をしたスライドガラスを用いた。ターゲットには純 Fe 板(純度 99.9 mass%)上に純 Tb 板(純度 99.9 mass%)、純 Dy 板(純度 99.9 mass%)および純 Co 板(純度 99.9 mass%)の薄片をモザイク状に乗せた複合ターゲットを用いた。スパッタ蒸着膜の組成は膜中の Co 含有量が 9 mol%前後となるようにして、複合ターゲット上の各金属の量を変えることによって変えた。なお、蒸着時には基板を $0.16 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ (1.5 rpm)で回転させ基板上的合金組成の変動を避けた。作製した薄膜の組成は、薄膜を 2.0 ml の $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl で溶解した後、蒸留水を加えて 25 ml として、これをプラズマ発光分光分析装置(ICPS)(セイコー電子工業製, SPS-1200A)で分析した。薄膜の膜厚は、繰り返し反射干渉計(溝尻光学工業製, II 型)で決定した。実験には膜厚が 60~80 nm のものを用いた。

RQ 試料の作製においては、まず Ar アーク溶解により TbDyFeCo 合金ビードを作製し、これを高周波誘導溶解法によって石英アンブル中で再溶解し、 $\phi 300 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の Cu 製冷却ロールを有する雰囲気中液体急冷凝固装置(真壁鉄工所製)を用いて急冷した。合金ビードを再溶解する前に装置内を 7.1×10^{-4} Pa 以下に排気し、 9.5×10^4 Pa の Ar 雰囲気中で試料を作製した。試料の組成は、IBS 試料と同様の方法で ICPS によって分析した。実験には主に $(\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.21}\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.09}$ のものを使用した。X 線回折法で試料の結晶性を調べ、アモルファス状態であることを確認した。

2. 浸漬腐食試験

IBS および RQ 試料の Dy 含有量による腐食速度の変化を

pH 5.8 リン酸塩緩衝溶液($0.135 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4 + 0.015 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) および $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 溶液中での浸漬腐食試験によって調べた。両溶液とも試験前に 3.6 ks 以上空気を通気した。試料の腐食量は、試験終了後溶液中に溶解している Tb, Dy, Fe および Co のイオンの量を ICPS で分析して求めた。また、浸漬腐食試験後の試料表面を光学顕微鏡を用いて観察した。

IBS 試料の腐食面積率とピット数を評価するために、 $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 溶液中に試料を浸漬した状態で、線倍率 9.1 の光学系を用いて試料中の任意の場所 (10.4 mm^2) における腐食による透過光の像を時々刻々写真に撮影した。撮影したフィルムから任意の 1.0 mm^2 の試料部を選び、腐食による透過光の像の面積を求め、腐食面積の全面積に対する割合から腐食面積率を算出した。また、ピット数は、フィルムに撮影された試料を 20 倍に拡大し、任意の 1.00 mm^2 の部分に存在するピットの数を計測して求めた。

3. XPS 測定

合金の表面皮膜の構成元素の化学結合状態を X 線光電子分光法(XPS)を用いて解析した。スペクトルの測定には、XPS 装置(島津製作所製, ESCA 750)を用いた。光電子の励起 X 線源には MgK α 線を使用した。測定時の真空度は 2.7×10^{-5} Pa 以下とし、Tb 4d, Dy 4d, Fe 2p, Co 2p, O 1s および C 1s の各スペクトルを測定した。各元素のスペクトルピークの結合エネルギーは、C 1s スペクトル中の C-H 成分によるピークの位置を 285.00 eV として補正した。得られたスペクトルの解析には、曲線バックグラウンド法⁽¹⁵⁾でバックグラウンド成分を除去した後、O 1s および C 1s スペクトルについては Gauss-Lorentz の混合関数で近似したピーク分離法を用いた。また、Tb 4d, Dy 4d, Fe 2p および Co 2p の各スペクトルについては、腐食生成物として存在しうると推定される物質を参照物質として、これらの物質から得られたスペクトルを合成したスペクトルと実測のスペクトルを照合することによって、実測スペクトルの構成物質を推定した。参照物質としては、Tb, Tb₄O₇, Tb(OH)₃, Tb₃(CO₃)₂, Dy, Dy(OH)₃, Dy₂O₃, Fe, Fe₂O₃, FeOOH, Co および Co₂O₃ を用いた。

4. 電気化学的測定

TbDyFeCo 合金の不働態化挙動を明らかにするために、pH 2.98 ($0.015 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0.135 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$) および pH 5.80 リン酸塩緩衝溶液ならびに $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl を含む pH 5.80 リン酸塩緩衝溶液の各溶液中でアノード分極曲線を測定した。各溶液は、測定前に 3.6 ks 以上精製 N₂ ガスを通して溶存酸素を除去した。溶液の温度は 298 K とした。分極測定の際の電位走査速度は $0.38 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ とし、照合電極には Ag/AgCl ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl) 電極を用いた。本論文中的電位は、この Ag/AgCl 電極基準で示す。

III. 実験結果および考察

1. 浸漬腐食試験

Fig. 1(a) および (b) に、空気飽和 $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 溶液

Fig. 1 Relationship between corrosion mass loss and Dy content of TbDyFeCo alloys for tests in 0.01 kmol·m⁻³ NaCl.
(a) IBS-TbDyFeCo film, (b) RQ-TbDyFeCo tape

中における IBS 試料および RQ 試料の浸漬腐食試験結果をそれぞれ示す。いずれの試料においても合金中の Dy 含有量が増加するにしたがい、腐食量は増加している。RQ 試料の場合、組成の制御性が良いため (Tb_{1-x}Dy_x)_{0.21}Fe_{0.70}Co_{0.09} の組成比で

Fig. 2 Relationship between selective dissolution amount of element x, ΔC_x (x=Tb, Dy, Fe, Co), and Dy content of TbDyFeCo alloys.
(a) IBS-TbDyFeCo film, (b) RQ-TbDyFeCo tape

Dy 含有量が系統的に変化されており、このときには腐食量は Dy 含有量に対して、ほぼ直線的に変化している。

次に、合金中の特定成分の溶液中への選択溶解挙動を知るために、式(1)に示すように溶液中に溶解した合金成分の割合

(mol%) と同じ成分の合金中での割合(mol%) の差を ΔC_x ($x = \text{Tb, Dy, Fe, または Co}$) として求めた.

$$\Delta C_x = \left(\frac{\text{溶液中における成分 } x \text{ の mol\%}}{\text{成分 } x \text{ の mol\%}} \right) - \left(\frac{\text{合金膜中における成分 } x \text{ の mol\%}}{\text{成分 } x \text{ の mol\%}} \right) \quad (1)$$

Fig. 2(a) および (b) に, IBS 試料および RQ 試料について求めた ΔC_x の合金中の Dy 含有量による変化をそれぞれ示す. Fig. 2(a) の IBS 試料についてみると, Dy 含有量 7~29 mol% の範囲において Dy と Tb の ΔC_x は負の値をとり, 逆に Fe と Co の ΔC_x は正の値をとっている. Fig. 2(b) の RQ 試料においても, Dy 含有量 5~19 mol% の範囲において Dy と Tb の ΔC_x は負の値となっている. すなわち, いずれの試料においても Dy と Tb は合金側に多く残留し, Fe と Co は溶液側に多く溶け込んでいる. すなわち, Dy と Tb は固体腐食生成物として合金表面に残留しているものと考えられる. ΔC_x の絶対値は合金成分の含有量に依存するが, IBS 試料および RQ 試料のいずれにおいても Dy 含有量が増すほど Dy の ΔC_x の値は負に大きくなり, Dy が合金側に多く残留していることが分かる. Fig. 1(a), (b) に示したように, IBS 試料および RQ 試料のいずれにおいても Dy 含有量が増すにつれて試料の腐食量は増えるが, Dy の溶出量が増えるわけではない.

Fig. 3(a), (b) および (c) に, Dy 含有量の異なる IBS 試料を空気飽和 0.01 kmol·m⁻³ NaCl 溶液中に 1.2 ks 浸漬した後の試料表面の光学顕微鏡写真を示す. Dy を含まない試料では, 小数のピットが大きく成長していた (Fig. 3(a)). 試料の Dy 含有量が増加するにしたがい, ピットの数が増加し, 個々のピットの径は小さくなっていった (Fig. 3(b), (c)). また, ピットの形態も変化した, 試料の Dy 含有量が増えるにつれて円形のピットから樹枝状放射線状のピットになった.

Fig. 4 は, IBS 試料の腐食面の透過光像から求めた腐食面積率の時間的変化を示す. 合金の Dy 含有量が増えると腐食面積率が增加することが分かる. しかし, Tb をすべて Dy に置換した組成の合金では, 腐食面積率の増加は Dy を含まない合金よりも小さい. これは Fig. 3(c) に示したように, Dy 含有量の著しく多い組成の試料では, ピットの径が小さく複雑な形状をしている場合は, 透過光像の面積積分の過程で計測誤差が生じているものと推測される. そこで, 腐食面積ではなく, 発生ピット数の Dy 含有量による違いを検討した.

Fig. 5 は, Dy 含有量の異なる IBS 試料のピット数の時間変化を示す. Dy を含有していない合金ではピット数の時間的増加は認められない. Fig. 4 の結果と合せて考えると, 少数発生したピットが時間とともに大きく成長すると考えられる. 一方, 合金中の Dy 含有量が増加するとともに浸漬初期に観察されるピット数が多くなった. しかし, 発生したピットは成長するにつれて他のピットと結合するために, 観察されるピット数は時間とともに減少している. 合金の Dy 含有量によるピット発生挙動の違いを明確にするために, Fig. 5 から浸漬初期のピット数の増加速度 ($\Delta N_{\text{pit}}/t$) を算出し, その最大値の Dy 含有量による変化を求めた. Fig. 6 にその結果を示す. ピット数の最大増加速度は, 合金中の Dy 含有量の増加とともに増加している. したがって, 合金中の Dy 含有量が増加すると, ピットの核となる部分が増加すると考えられる.

Fig. 3 Micrographs of IBS-TbDyFeCo films after immersion in 0.01 kmol·m⁻³ NaCl for 1.2 ks.

- (a) Tb_{0.21}Fe_{0.71}Co_{0.08}
- (b) Tb_{0.12}Dy_{0.13}Fe_{0.67}Co_{0.08}
- (c) Dy_{0.27}Fe_{0.66}Co_{0.08}

2. TbDyFeCo 合金の表面皮膜

TbDyFeCo 合金上に生成する表面皮膜の状態を解析するために, 作製したままの状態と 0.01 kmol·m⁻³ NaCl 溶液に 1.8 ks 浸漬した後の状態の試料について XPS スペクトルを測定した. 測定には, Dy の影響を明確にするために, Tb と Dy の含

Fig. 4 Change of corrosion area ratio in 1.0 mm^2 as a function of immersion time in $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$.

Fig. 6 Change of the maximum increase rate of pit number as a function of Dy content of IBS-TbDyFeCo films.

Fig. 5 Change of number of pits as a function of immersion time in $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$.

有量を系統的に精密に変化させた RQ 試料を用いた。Fig. 7(a), (b), (c) および (d) に、 $\text{Tb}_{0.10}\text{Dy}_{0.11}\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.09}$ 組成の RQ 試料の作製したままおよび浸漬腐食試験後の表面から得られた

Tb 4d+Dy 4d, Fe 2p, Co 2p および O 1s スペクトルを示す。Tb 4d+Dy 4d スペクトル (Fig. 7(a)) は、Tb 4d と Dy 4d のスペクトルが近接しているため、スペクトル同士が重畳してブロードかつ複雑な形状をしている。腐食試験の前後では、155 eV 附近のピークの形状に違いが認められる。Fe 2p スペクトル (Fig. 7(b)) では、試験の前後でスペクトルの形状に大きな違いは認められない。Co 2p スペクトル (Fig. 7(c)) は強度が弱く、化学結合状態を特定することは困難である。O 1s スペクトル (Fig. 7(d)) では、浸漬前のスペクトルでは 530.1 eV 附近の小ピークが明瞭に現れているが、浸漬後のスペクトルではこのピークは弱いショルダー状のピークとなっている。

このようなスペクトルの違いをより定量的に扱うために、各スペクトル中の化学結合状態の違うピークを波形分離を試みた。Fig. 8(a), (b) および (c) に、作製したままの $\text{Tb}_{0.06}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_{0.71}\text{Co}_{0.09}$ 組成の RQ 試料で実測された Tb 4d+Dy 4d, Fe 2p および O 1s スペクトルを波形分離した結果の一例を示す。Tb 4d+Dy 4d スペクトル (Fig. 8(a)) では、 Tb_4O_7 , $\text{Tb}(\text{OH})_3$, Dy_2O_3 , $\text{Dy}(\text{OH})_3$ の各参照物質から得られたスペクトルを合成することで実測スペクトルをよく近似することができた。なお、参照物質 $\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_2$ からのスペクトルは、実測の C 1s スペクトル中に炭酸塩化合物に対応するピークが認められなかったため、合成には用いなかった。また、空気中生成皮膜や腐食生成物の存在のために、Tb および Dy と金属状態のピークは試験前後のいずれのスペクトルにも観測されなかった。Fe 2p スペクトル (Fig. 8(b)) は、Fe, Fe_2O_3 , FeOOH の各スペクトルを合成することで近似することができた。一方、O 1s スペクトル (Fig. 8(c)) は、Gauss-Lorentz 混合関数で酸

Fig. 7 XPS spectra of Tb 4d+Dy 4d(a), Fe 2p(b), Co 2p(c) and O 1s(d) measured on RQ-Tb_{0.10}Dy_{0.11}Fe_{0.70}Co_{0.09} tapes before and after corrosion test in 0.01 kmol·m⁻³ NaCl for 1.8 ks.

Fig. 8 Deconvolution of Tb 4d+Dy 4d(a), Fe 2p(b) and O 1s(c) spectra obtained from as-prepared RQ-Tb_{0.05}Dy_{0.15}Fe_{0.71}Co_{0.09} tape specimen.

化物結合に起因する成分、水酸化物結合に起因する成分および吸着した H_2O に起因する成分に分離して近似した。なお、合成したスペクトルの各結合エネルギーでの強度は、Tb 4d + Dy 4d スペクトルおよび Fe 2p スペクトルの場合は測定されたスペクトル強度の $\pm 10\%$ 以下の誤差で、O 1s スペクトルの場合は $\pm 5\%$ 以下の誤差で近似することができた。Co 2p の実測スペクトルは強度が弱く、波形分離は行えなかった。

作製されたままと腐食試験後の RQ 試料について測定された Tb 4d + Dy 4d スペクトルを波形分離し、各成分のピークの積分強度の割合を求めた結果を Table 1 に示す。この表で示す各成分の割合は、Tb 4d + Dy 4d スペクトルの全積分強度に占める各スペクトル成分の積分強度の割合 (%) を示している。

Table 1 Existence ratio of chemical bonds in Tb 4d + Dy 4d spectra from surface films on RQ-TbDyFeCo tapes before and after the corrosion test.

Specimen	Integrated spectral intensity ratio			
	Tb 4d		Dy 4d	
	Tb(OH) ₃	Tb ₄ O ₇	Dy(OH) ₃	Dy ₂ O ₃
Tb _{0.21} Fe _{0.69} Co _{0.10} as-prepared	72	28	—	—
after test	84	16	—	—
Tb _{0.16} Dy _{0.05} Fe _{0.69} Co _{0.10} as-prepared	58	24	7	11
after test	46	21	9	24
Tb _{0.10} Dy _{0.11} Fe _{0.70} Co _{0.09} as-prepared	34	28	17	21
after test	37	17	17	29
Tb _{0.05} Dy _{0.15} Fe _{0.71} Co _{0.09} as-prepared	18	19	45	18
after test	17	8	44	31
Dy _{0.20} Fe _{0.71} Co _{0.09} as-prepared	—	—	80	20
after test	—	—	63	37

Table 2 Existence ratio of chemical bonds in Fe 2p and O 1s spectra from surface films on RQ-TbDyFeCo tapes before and after the corrosion test.

Specimen	Integrated spectral intensity ratio					
	Fe 2p			O 1s		
	Fe	Fe ₂ O ₃	FeOOH	MO _x	M(OH) _y	H ₂ O
Tb _{0.21} Fe _{0.69} Co _{0.10} as-prepared	5	38	57	38	57	5
after test	5	38	57	22	75	3
Tb _{0.16} Dy _{0.05} Fe _{0.69} Co _{0.10} as-prepared	6	33	61	35	60	5
after test	7	33	60	21	71	8
Tb _{0.10} Dy _{0.11} Fe _{0.70} Co _{0.09} as-prepared	8	32	60	35	59	6
after test	7	32	61	18	75	7
Tb _{0.05} Dy _{0.15} Fe _{0.71} Co _{0.09} as-prepared	8	35	57	33	57	10
after test	10	32	58	21	69	10
Dy _{0.20} Fe _{0.71} Co _{0.09} as-prepared	10	39	51	32	61	7
after test	7	33	60	20	74	6

ただし、少なくともそれぞれの値の $\pm 5\%$ の誤差を含むと考えられる。Tb は、Dy 含有量が少ないほど水酸化物結合状態が酸化物結合状態に較べて多く存在しており、この傾向は浸漬腐食試験後の試料表面で一層顕著になっている。一方、Dy は、作製したままの試料では合金中の Dy 含有量が多い試料ほど水酸化物結合状態が酸化物結合状態に較べて多く、浸漬腐食試験後では浸漬前と比較して酸化物結合状態が多くなっていることが観察された。したがって、同じ希土類元素であっても、皮膜中での化合物の存在状態の比が異なり、また腐食試験前後での変化にも違いがあると考えられる。Table 2 には、Fe 2p と O 1s について同様の解析を行った結果を示す。まず、Fe については、浸漬腐食試験前後で各成分の割合に大きな変化がないことが分かる。一方、O については、作製したままの試料に較べて浸漬腐食試験後の試料では水酸化物結合状態が酸化物結合状態に較べて強くなったことが観察された。

以上のように、合金の Dy 含有量によって表面皮膜中での Tb と Dy の化学結合状態に違いが存在することが推察された。

3. 電気化学的特性

TbDyFeCo 合金の不動態皮膜の性質を知るために、IBS 試料を用いてアノード分極曲線の測定を行った。Fig. 9(a) および (b) に、pH 5.80 および pH 2.98 の各リン酸塩緩衝溶液中で測定を行った結果をそれぞれ示す。前者の環境は、空気飽和した蒸留水が示す pH 値を参考にして決定し、後者の環境はビットの内部や隙間部で生じやすいと考えられる低 pH 環境を想定して決定した。

まず、pH 5.80 のリン酸塩緩衝溶液中では (Fig. 9(a))、合金中の Dy 含有量が増加すると活性状態での臨界不動態化電流密度が減少する。一方、不動態域では、Dy 含有量が増加すると不動態維持電流密度が増加し、特に Tb を Dy にすべて置換した合金では電流密度の振動が観察され、合金表面に安定した不動態皮膜が形成され難いことが分かる。したがって、この環境中では、Dy は合金の活性溶解を抑制する効果があるものの不動態皮膜の安定性を低下させると考えられる。次に、pH 2.98 のリン酸塩緩衝溶液中では (Fig. 9(b))、合金中の Dy 含有量が大いほど臨界不動態化電流密度および不動態維持電流密度のいずれもが大きくなった。したがって、合金中の Dy は弱酸性の環境中では不動態皮膜の安定性を阻害し、またビットの内部などの低 pH 環境中では活性溶解速度を大きくし、合金の耐食性を低下させると考えられる。

次に、合金の Dy 含有量による孔食に対する感受性の違いを検討するために、 $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl を含む pH 5.80 リン酸塩緩衝溶液中でアノード分極測定を行い、孔食電位の違いを検討した。Fig. 10 に、その結果を示す。合金中の Dy 含有量が増加すると、孔食電位が卑になることが観察された。Dy は、前述したように、皮膜の安定性を損い、低 pH 領域での活性溶解も促進することから、孔食電位が卑になると考えられる。

Kawamoto ら⁽¹⁴⁾ は、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaClO₄ 溶液中で TbDyFeCo 合金のアノード分極曲線を測定し、合金組成による孔食電位の変化を調べている。その結果、Tb : Dy = 4 : 1 では Dy を添加していない合金よりも孔食電位が卑になるが、Tb : Dy = 1 : 1 では Tb : Dy = 1 : 0 の合金よりも孔食電位が貴

Fig. 9 Anodic polarization curves for IBS-TbDyFeCo films in phosphate buffer solutions. (a) pH 5.80, (b) pH 2.98

Fig. 10 Anodic polarization curves for IBS-TbDyFeCo films in $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl-containing pH 5.80 phosphate buffer solution.

になることを報告している。本実験の環境は Kawamoto ら⁽¹⁴⁾の環境とは異なるが、Dy 含有量の増加とともに孔食電位は卑になっている。また、浸漬腐食試験の結果に示したように、たとえ Tb をすべて Dy に置換しても Dy によって耐食性は改善されないで、水溶液環境においては TbDyFeCo 合金の腐食に十分注意しなければならない。

IV. 結 論

TbDyFeCo 光磁気記録膜の水溶液腐食に及ぼす膜の Dy 含有量の影響は、次のようにまとめられる。

- (1) Dy 含有量が増加すると、塩化物環境中での腐食量が多くなる。
- (2) 塩化物環境中での腐食形態はピッチングであり、ピットの形態は Dy 含有量によって変化する。Dy 含有量が多くなると、樹枝状放射線状のピットが多くなる。
- (3) Dy 含有量が増加すると、発生するピットの数が増加し、ピットのサイズは小さくなる。
- (4) Dy は表面皮膜に濃縮しやすく、酸化物および水酸化物状態で存在している。
- (5) Dy 含有量が増加すると、弱酸性環境中での不動態皮膜が不安定になる。
- (6) Dy 含有量が増加すると、酸性環境中での活性溶解速度が大きくなる。
- (7) Dy 含有量が増加すると、塩化物環境中での孔食電位が卑になる。

本研究を遂行するにあたり、RQ 試料の作製にご助力いただ

いた東北大学金属材料研究所 橋本功二教授, 浅見勝彦助教授, 川嶋朝日助手, ならびに幅崎浩樹助手に深く感謝の意を表する.

文 献

- (1) G. Bate: IEEE Trans. Magn., **MAG-23**(1987), 156.
- (2) 前野仁典, 小林政信: 防食技術, **39**(1990), 321.
- (3) R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, R. P. Frankenthal, M. Hong and D. J. Siconolfi: J. Appl. Phys., **59**(1986), 1291.
- (4) R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi, R. B. van Dover and S. Nakahara: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 235.
- (5) F. Hellman, S. Nakahara, R. P. Frankenthal, R. B. van Dover and D. J. Siconolfi: J. Appl. Phys., **65**(1989), 2847.
- (6) N. Akao and K. Sugimoto: J. Electrochem. Soc., **139**(1992), 1560.
- (7) M. M. Farrow and E. E. Marinero: *ibid.*, **137**(1990), 808.
- (8) D. Majumdar and T. K. Hatwar: J. Vac. Sci. Technol. A, **7**(1989), 2673.
- (9) F. Kirino, N. Ogiwara and N. Ohta: J. Appl. Phys., **70**(1991), 2242.
- (10) F. Kirino, N. Ogiwara and N. Ohta: J. Electrochem. Soc., **138**(1991), 2259.
- (11) F. Kirino, N. Ogiwara and N. Ohta: *ibid.*, **139**(1992), 187.
- (12) Y. Itoh and T. Takase: IEEE Trans. Magn. **MAG-27**(1991), 3756.
- (13) D. K. Hairston and M. H. Kryder: *ibid.*, **MAG-25**(1989), 3746.
- (14) A. Kawamoto, K. Nagato, R. Kuzuo and T. Yorozu: J. Appl. Phys., **63**(1988), 3853.
- (15) A. Proctor and P. M. A. Sherwood: Anal. Chem., **54**(1982), 13.