

# 保護被覆付 TbFeCo 光磁気記録膜の 水溶液環境中における腐食挙動

赤尾 昇 清水 栄二† 杉本 克久

東北大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 8 (1995), pp. 840-845

## Corrosion Behavior of TbFeCo Magneto-Optical Recording Films with Protection Coating in Aqueous Environment

Noboru Akao, Eiji Shimizu and Katsuhisa Sugimoto

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

Corrosion behavior of sputter-deposited TbFeCo magneto-optical recording films with protection coating has been studied in an aqueous solution. Specimens having  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0~234 nm)/ $\text{Tb}_{0.33}\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.19}$  (74 nm)/glass structure were prepared and an immersion corrosion test and an electrochemical impedance measurement of the specimens were performed in  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  of pH6.30.

The corrosion morphology of the specimens in the solution was pitting, which started from pinhole defects in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  protection films. The morphology changed with the thickness of the protection films. The selective dissolution behavior of alloying elements in TbFeCo films into the test solution also changed with the thickness of the protection films.

Electrochemical impedance diagrams changed with the progress of pitting corrosion on the specimens. After an analysis using an electrical equivalent circuit of the corroding system, the values for the charge transfer resistance and the relaxation coefficient were found to decrease with the growth of pitting corrosion.

(Received February 7, 1995)

**Keywords:** TbFeCo thin films, magneto-optical recording media, protection coating, corrosion resistance, pitting, electrochemical impedance, electrical equivalent circuit

### 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、保磁力、カー回転角、キュリー温度などの磁気特性を光磁気記録に適した任意の値に設定できるという特徴を有するので<sup>(1)</sup>、光磁気記録(Magneto-Optical recording)用記録媒体として実用に供されている。しかし、RE-TM合金膜は環境の酸素や水と反応しやすく、光磁気記録媒体として用いられたときには、記録再生過程でのレーザー光照射加熱による酸化<sup>(2)-(4)</sup>や保管環境中の水分による湿食<sup>(5)-(11)</sup>が起こることが知られている。このため、膜の磁気特性が劣化し、S/N比の低下、記録感度の低下、エラーの増加などが起こることが報告されている<sup>(9)-(11)</sup>。

これらの使用中に生ずる磁気特性劣化に対する防止対策として、RE-TM合金膜を磁気特性の改善(カー回転角のエンハンスメント)と、環境遮断に有効な酸化物や窒化物などの化合物薄膜で被覆することが行われており、光磁気記録用ディスク(MOディスク)として市販されている<sup>(1)(12)</sup>。このような保護

層を被覆したときの下地に対する影響としては、 $\text{SiN}_x$ を保護膜としたときには下地のTbFeCo合金膜との界面に5nmのTb窒化物層が形成されることがHirasakaら<sup>(13)</sup>によって報告されている。また、保護膜の種類とその保護性については、McIntireとHatwar<sup>(14)</sup>は $\text{SiO}_2$ やAlNを保護被覆とした試料を作製し、電気化学的動電位分極測定と薄膜を通過する光の透過率測定を同時に行い、保護性の優劣を検討している。その結果、 $\text{SiO}_2$ 被覆よりもAlN被覆の方が保護性が高く、AlN/TbFe/AlN構造が良いとしている。しかし、保護被覆が付いた状態でのTbFeCo光磁気記録膜の腐食過程はまだ報告されていない。

本研究の目的は、保護被覆付TbFeCo光磁気記録膜が保管中に吸着した水の層の下で腐食することを想定して、この膜の水溶液環境中における腐食挙動を明らかにすることである。すなわち、保護被覆として $\text{Si}_3\text{N}_4$ を用いた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}/\text{ガラス基板}$ という構造を有する試料を作製し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 被覆膜厚を変化させて水溶液中での腐食量と腐食形態を調べた。また、電気化学インピーダンス法を用いて、保護被覆付TbFeCo光磁気記録膜が水溶液中において腐食によって劣化する過程をその場測定した。TbFeCo合金薄膜は $\text{Cl}^-$ イオンと同様に $\text{SO}_4^{2-}$ イオンに対する感受性が高く、保護被覆の無い状態ではピットを発

† 東北大学学生、現在：東北大学大学院生

生して速やかに腐食することが知られている<sup>(7)</sup>。そこで、本研究の試験環境として、空気飽和水の pH 値を持ち  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンを含む環境を考え、pH6.30 の  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液を用いた。

## 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  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}$ /ガラス基板構造を有するスパッタ蒸着膜を用いた。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、TbFeCo 合金薄膜の保護被覆として用いられるばかりでなく、カー回転角を増加させる誘電体としての性質も有している<sup>(13)</sup>ので、実際の MO ディスクにも用いられている。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  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa 以下とした。スパッタガスとして高純度 Ar (純度 99.999 mass%) を装着内に導入し、蒸着時の動作真空度を  $2.7 \times 10^{-2} \sim 3.2 \times 10^{-2}$  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、TbFeCo 合金薄膜の形成には純 Fe 板 (純度 99.9 mass%) 上に純 Tb 板 (純度 99.9 mass%) および純 Co 板 (純度 99.9 mass%) の小片をモザイク状に乗せた複合ターゲットを用い、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の形成には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結板 (高純度化学研究所製, 純度 99.9 mass%) を用いた。

本実験に用いた試料は上層に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  層を有するため、TbFeCo 層を溶解してその組成を決定することができない。そこで、あらかじめ様々の条件でガラス基板上に TbFeCo 薄膜のみを蒸着し、これを  $5.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  の  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  HCl で溶解した後、蒸留水を加えて  $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  として、これを誘導結合型プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) (セイコー電子工業製, SPS-1200A) で分析し、実験に用いる TbFeCo 薄膜の組成を定めた。実験には、 $\text{Tb}_{0.33}\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.19}$  という組成の合金薄膜を用いた。なお、蒸着時には基板を  $0.16 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$  (1.5 r.p.m.) で回転させ、基板上での合金組成の変動を避けた。

薄膜の膜厚は以下のようにして決定した。まず、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  および TbFeCo 薄膜のみを蒸着したときの蒸着前後の水晶振動子膜厚計 (QCM) (ULVAC 製, QCM-5000) の周波数変化と、蒸着後の試料について繰り返し反射干渉計 (溝尻光学工業製, II 型) で測定した膜厚とを比較し、周波数変化と膜厚の関係を求めた。このようにして求めた関係を用いて、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}$ /ガラス基板構造試料の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  層と TbFeCo 層の各厚さは、蒸着中の QCM の周波数変化から換算して決定した。本研究では TbFeCo 層の厚さは 74 nm に固定して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  層の厚さを 0 nm から 234 nm まで変化させた  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}$ /ガラス基板構造試料を作製した。なお、試料作製に際しては、TbFeCo 薄膜層を形成した後、真空チャンバーを大気開放せず、ターゲットホルダーを真空中で回転させて、続けて  $\text{Si}_3\text{N}_4$  層を形成した。

### 2. 浸漬腐食試験

$\text{Si}_3\text{N}_4$  保護被覆層の膜厚の違いによる腐食挙動の変化を  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中での浸漬腐食試験によって調べた。

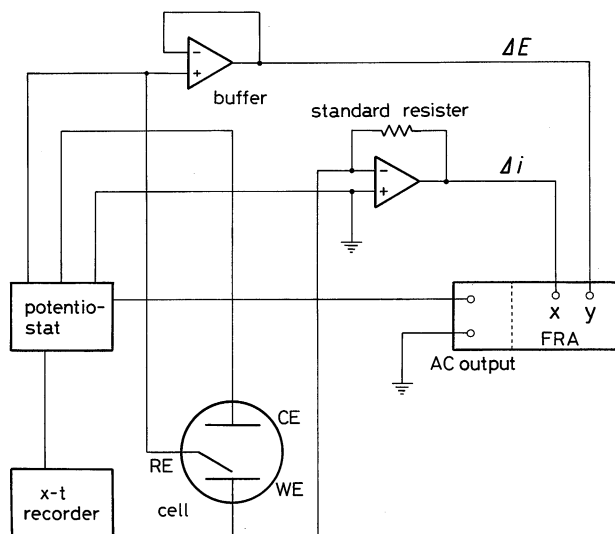


Fig. 1 Block diagram of the apparatus used for the electrochemical impedance measurements.

腐食を促進するために溶液の温度は 323 K とし、試験前に 3.6 ks 以上空気を通気し、浸漬腐食試験を行った。溶液の量は  $10^{-5} \text{ m}^3$  とした。試験中も溶液に  $8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) の空気を通した。浸漬試験開始後、一定の時間毎に試料を溶液から引き上げ、その腐食状態を光学顕微鏡で観察および写真撮影した。その後、再び試料を溶液に浸漬し腐食試験を継続した。浸漬時間によるピット数の変化は、一定時間毎に撮影したネガフィルムから実験後計測して求めた。また、試料の腐食量は、試験終了後の溶液中に溶解している Tb, Fe および Co の各イオンの量を ICP-AES で分析して求めた。

### 3. 電気化学インピーダンス測定

$\text{Si}_3\text{N}_4$  保護被覆層の膜厚の違いによる腐食過程の違いを知るために、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}$ /ガラス基板構造試料の腐食試験溶液中での電気化学インピーダンスをその場測定した。測定に用いた試料は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  層を一部分破壊し TbFeCo 層と電氣的コンタクトをとった後、黄銅製電極ホルダーに固定し、電極部分以外を PTFE 製テープ、エポキシ樹脂およびパラフィンで被覆した。溶液には、測定前に 3.6 ks 以上通気した pH6.30 の  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いた。また、測定中も、 $8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  の空気を吹込み続けた。溶液の温度は 303 K とした。Fig. 1 に、電気化学インピーダンス測定装置のブロック図を示す。試料の電位は、自然浸漬電位と同じ電位に定電位分極して制御し、これに  $10 \text{ mV}_{\text{p-p}}$  の  $10^{-3} \sim 10^4 \text{ Hz}$  の正弦波交流を重畳し、得られる電位・電流応答を周波数応答解析器 (Solatron 1250) で測定した。試料の電位は 3 電極法で制御し、照合電極には  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  KCl) 電極を用いた。本文中の電位は、この  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  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. 2(a)~(c) および(a')~(c') に,  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液中で浸漬腐食試験を行ったときの浸漬時間による  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}$ /ガラス基板構造試料の表面の変化を示す. Fig. 2(a) から(c)には保護被覆の厚さが  $24 \text{ nm}$  の場合, Fig. 2(a')から(c')には保護被覆の厚さが  $234 \text{ nm}$  の場合を示す. どちらの保護被覆厚さの場合も, 微細なピット状の腐食部分を核として保護被覆下の腐食部分が浸漬時間の増加とともに成長するのが観察された. 保護被覆の膜厚が小さい場合には腐食部分が円形で成長するが, 保護被覆の膜厚が大きい場合には円形放射状のデンドライト形状で成長した. このデンドライト形状の腐食形態は, 保護被覆下で  $\text{TbFeCo}$  層の腐食が進行し, 保護被覆の下に腐食生成物が堆積した結果保護被覆が膨れることにより現れると考えられる. 保護被覆が薄い場合は被覆が簡単に破れるので, 腐食生成物は溶液中に散逸し, このような膨れはできにくいと考えられる. このように, 保護被覆の膜厚の違いにより腐食形態が異なることが分かった.

このような腐食形態の違いばかりでなく, 腐食ピットの個数にも違いがあることが観察された. Fig. 3 に, 単位面積あたりのピットの個数の浸漬時間による変化を示す. 保護被覆の膜厚が小さい場合, 浸漬直後に急激にピット数が増加するのに対して, 膜厚が大きくなるとピット数は浸漬時間が経過してもほ

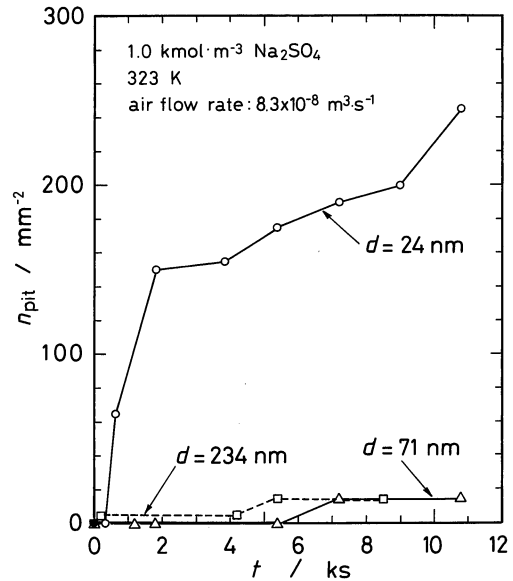


Fig. 3 Change of the number of pits per  $1.0 \text{ mm}^2$  as a function of immersion time,  $t$ , for specimens with various  $\text{Si}_3\text{N}_4$  flim thickness,  $d$ .

んど増加しない. これは, 保護被覆の膜厚が増加するとピットの発生場所となる保護被覆中のピンホール欠陥の数が減少し,  $\text{TbFeCo}$  層の腐食が抑制されるためと考えられる.

各試料について行った浸漬試験溶液を試験終了後 ICP-AES で分析し, 腐食に伴う金属イオンの溶出量と各合金元素の選択溶解挙動を検討した. しかし, 保護被覆があるために腐食による金属イオンの全溶出量はいずれの保護被覆膜厚の場合も小さく, 膜厚の変化による腐食減量の変化を定量的に知ることは困難であった. ただし,  $\text{TbFeCo}$  層の各合金元素の選択溶解挙動は, 式(1)のように, 溶液中に溶解した特定合金成分の割合 (mol%) と同じ成分の合金中での割合 (mol%) の差を  $\Delta C_x$  ( $x = \text{Tb, Fe,}$  または  $\text{Co}$ ) として求めることによって知ることができる.

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

Fig. 4 に保護被覆の膜厚による各元素の  $\Delta C_x$  の変化を示す. 保護被覆の膜厚の増加により,  $\text{Co}$  の選択溶解が抑制される一方,  $\text{Fe}$  の選択溶解が促進されることが分かった.  $\text{Tb}$  については, 被覆の膜厚が大きい  $234 \text{ nm}$  の場合に選択溶解が抑制された. このような選択溶解挙動は, 保護被覆のイオン透過性, 腐食生成物の溶解度積などに関係があるものと考えられる. このように,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  保護被覆の膜厚により合金成分の溶出挙動にも大きな差異があることが分かった.

#### 2. 電気化学インピーダンス軌跡測定

##### (1) インピーダンス軌跡の時間的变化

浸漬腐食試験の結果,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}$ /ガラス基板構造試料の腐食挙動は, 保護被覆の膜厚や浸漬時間により変化することが分かった. そこで, 電極上の反応過程を時定数の違いにより分離することができる電気化学インピーダンス法を用いて腐食

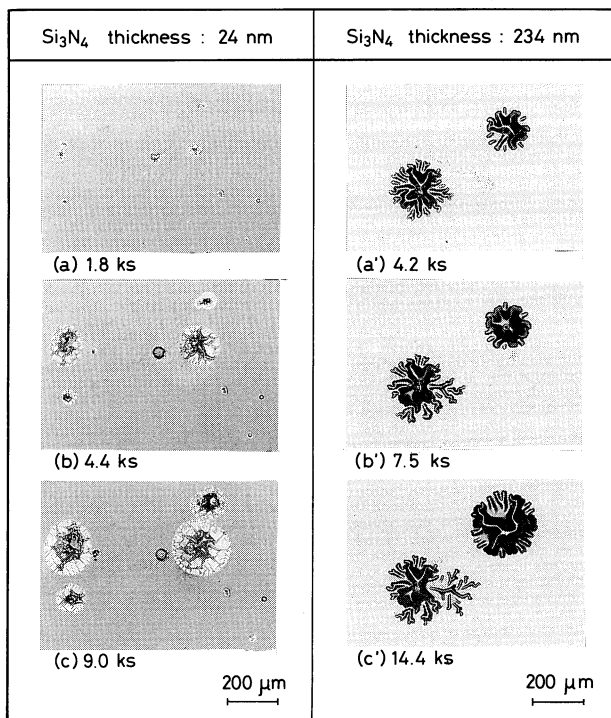


Fig. 2 Changes of corrosion pits on  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Tb}_{0.33}\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.19}$ /glass structure specimens with immersion time in  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Film thicknesses of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  are  $24 \text{ nm}$  [(a) to (c)] and  $234 \text{ nm}$  [(a') to (c')], respectively.

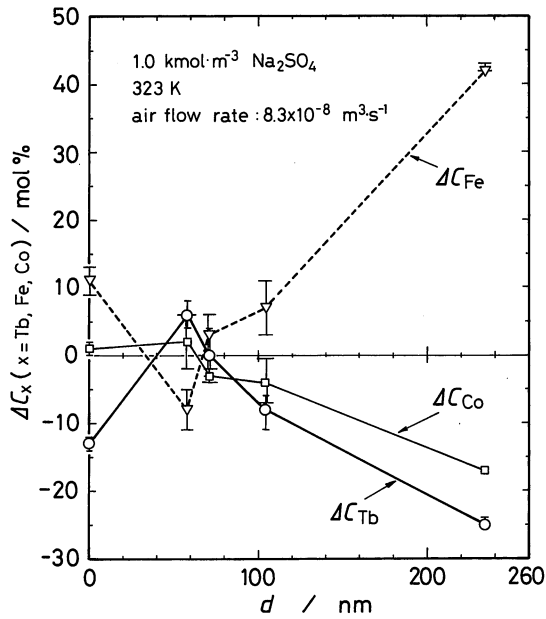


Fig. 4 Changes of the selective dissolution amount of element  $x$ ,  $\Delta C_x$  ( $x = \text{Tb, Fe, Co}$ ), as a function of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film thickness,  $d$ .

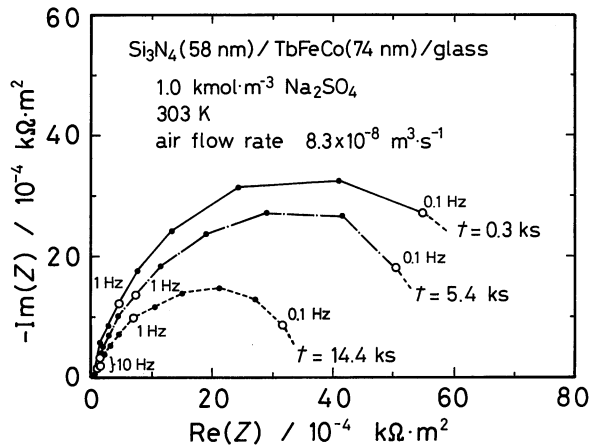


Fig. 5 Change of impedance diagram as a function of immersion time for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (58 nm) /  $\text{Tb}_{0.33}\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.19}$  (74 nm) / glass structure specimen in aerated  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at 303 K.

の進行に伴う試料/溶液界面の変化を検討した。Fig. 5 に、保護被覆の膜厚が 58 nm の試料で測定された電気化学インピーダンス軌跡の浸漬時間による変化を示す。0.1 Hz 以下の低周波数領域では、測定値は著しく不規則に変化したのでプロットからは除いた。いずれの時間においても、軌跡は実軸方向に引き伸ばされた歪んだ半円形をしている。浸漬時間が増加すると、歪んだ半円の直径(低周波数側へ延長した部分)が実軸を切る点の抵抗値が小さくなるのが分かる。他の膜厚の保護被覆を有する試料についても同様のインピーダンス軌跡の時間変化が観察された。したがって、腐食による界面変化の過程はいずれの膜厚においても同一であると考えられる。

(2) インピーダンス軌跡の解析

Fig. 6 に、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}/$ ガラス基板構造試料の腐食中のインピーダンス軌跡の変化を解析するために仮定した試料の腐食モデルとそれに対応する電気的等価回路を示す。腐食モデルでは保護被覆の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  層にピンホールなどの欠陥があり、これを通して電解液が侵入し、 $\text{TbFeCo}$  薄膜層にピット状の腐食が発生し、この腐食が  $\text{TbFeCo}$  薄膜層の横方向に広がって行くと考えている。このような腐食形態は塗膜下腐食によく似ており、有機塗膜をコーティングした塗装鋼板で発生する腐食をモニタリングするために行われている電気化学インピーダンス軌跡の測定と解釈方法が参考になる<sup>(15)-(19)</sup>。本研究では、塗膜下腐食の解析に用いられる各種の電気的等価回路<sup>(15)-(19)</sup>を参考にして試料の腐食形態とよく対応する回路をいくつか作り、それらを用いて実測のインピーダンス軌跡をフィッティングし、そのうち最も良い結果の得られた Fig. 6 に示す回路を採用することにした。この電気的等価回路は、溶液抵抗( $R_{\text{sol}}$ )ならびに保護被覆に起因する静電容量成分( $C_N$ )と抵抗成分( $R_N$ )の他に、腐食反応部分の電気二重層容量( $C_{\text{dl}}$ )と電荷移行抵抗( $R_{\text{ct}}$ )で構成されるインピーダンス( $Z_x$ )から構成されている。しかし、今回実測されたインピーダンス軌跡は歪んだ半円状をしていたのでこの等価回路のパラメータだけでは十分にフィッティングすることができなかった。そこで、式(2)に示すように、保護被覆に存在する微小な欠陥部を介してピット状の腐食部が発生しているという電極状態を反映するために、腐食過程に緩和過程を導入することに対応する緩和係数( $\beta$ )を腐食反応のインピーダンスの計算に入れて解析を行った。この緩和係数は、腐食反応の進行程度の違うピットが試料電極上に複数存

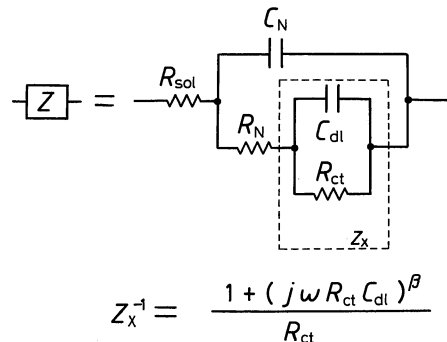
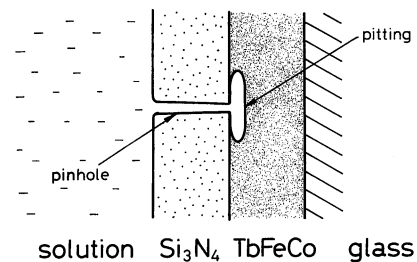


Fig. 6 Corrosion model of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}/$ glass structure specimen and corresponding electrical equivalent circuit.  $Z_x$ : total impedance of hatched part,  $R_{\text{sol}}$ : resistance of solution,  $R_{\text{ct}}$ : charge transfer resistance,  $R_N$ : resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film,  $C_{\text{dl}}$ : capacitance of double layer,  $C_N$ : capacitance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film,  $\beta$ : relaxation coefficient.

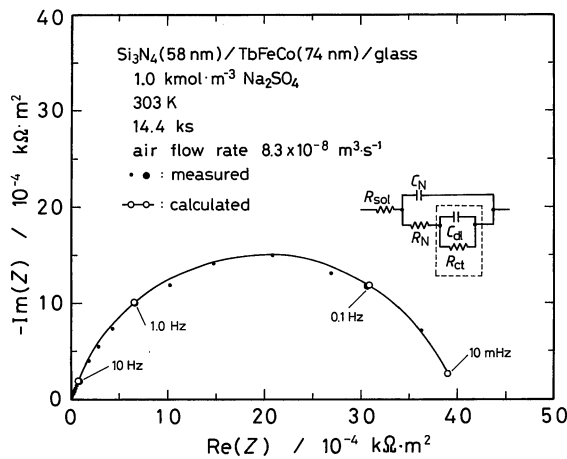


Fig. 7 Experimental and calculated impedance diagram for  $\text{Si}_3\text{N}_4(58 \text{ nm})/\text{TbFeCo}(74 \text{ nm})/\text{glass}$  structure specimen in  $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$  for 14.4 ks. Parameters used:  $R_{\text{sol}}=7 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}^2$ ,  $R_{\text{ct}}=40 \times 10^{-4} \text{k}\Omega\cdot\text{m}^2$ ,  $R_{\text{N}}=385 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}^2$ ,  $C_{\text{dl}}=11.3 \times 10^4 \mu\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $C_{\text{N}}=3.2 \times 10^4 \mu\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$ , and  $\beta=0.77$ .

在することを想定して、これにより生ずる複数の緩和過程を一括して補うことを意図したものである。

$$Z_x^{-1} = \{1 + (j\omega \cdot R_{\text{ct}} \cdot C_{\text{dl}})^\beta\} / R_{\text{ct}} \quad (2)$$

なお、塗膜下腐食の解析に用いられている電気的等価回路<sup>(15)(16)</sup>では、この $\beta$ の値が1.0の場合に相当している。

Fig. 7に、式(2)を考慮した電気的等価回路を用いて実測のインピーダンス軌跡をフィッティングをした結果を示す。実測値は黒丸で、また計算値は実線で示されている。変動の大きな0.1 Hz以下の低周波数側の部分を除いて、実測値と計算値はよくフィッティングされていることが分かる。そこで、浸漬腐食試験の各時点で得たインピーダンス軌跡をこの電気的等価回路を用いて解析し、保護被覆の膜厚や浸漬時間による回路の各パラメータの変化について検討した。

### (3) 浸漬時間による腐食過程の変化

Fig. 8に、保護被覆の膜厚の異なる試料の電荷移行抵抗( $R_{\text{ct}}$ )と緩和係数( $\beta$ )の浸漬時間による変化を示す。電荷移行抵抗は、保護被覆の膜厚が24~58 nmと薄い場合は、浸漬時間の増加とともにごく僅かに減少したが、膜厚が234 nmの場合は、腐食の進行が遅いためこの値の減少は認められなかった。一方、緩和係数の値は、保護被覆の膜厚が24~58 nmの場合には腐食の進行に伴って減少しており、その変化は電荷移行抵抗の値よりも明確であることが分かった。また、膜厚234 nmの場合でも浸漬時間が長くなると腐食が発生し、それに伴って緩和係数は明確に減少した。なお、試料によっては緩和係数が浸漬時間とともに大きく減少する場合があった。実験終了後このような試料を光学顕微鏡で観察したところ、保護被覆が大きく剝離している部分があることが観察された。したがって、緩和係数は保護被覆の損傷程度や腐食の程度を敏感に反映しているように思われ、試料の腐食状況を把握するのに有効な情報を与えてくれると考えられる。

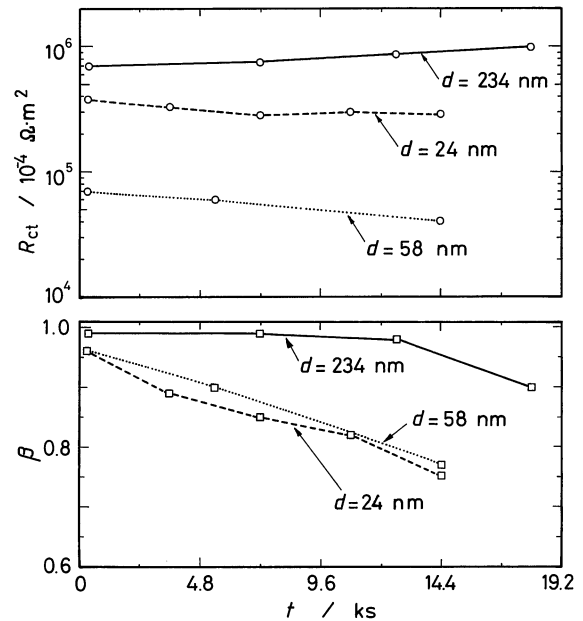


Fig. 8 Change of charge transfer resistance,  $R_{\text{ct}}$ , and relaxation coefficient,  $\beta$ , as a function of immersion time,  $t$ , for specimens with various  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film thickness,  $d$ .

## IV. 結 論

$\text{Si}_3\text{N}_4$  保護被覆を有する TbFeCo 光磁気記録膜の水溶液環境中における腐食挙動を、浸漬腐食試験および電気化学インピーダンス測定により検討した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) 保護被覆付 TbFeCo 合金薄膜の腐食は、保護被覆の欠陥部を起点としてビット状に進行する。腐食ビットの形態は、保護被覆の膜厚によって変化する。保護被覆が厚い場合は、被覆の下で腐食が進行し、時間とともに保護被覆に放射状の膨れを生ずる。

(2) 保護被覆の膜厚によりその下の TbFeCo 合金層の成分の選択溶解挙動が変化する。保護被覆の膜厚が厚い場合には、合金成分中の Fe の溶出が促進され、逆に Tb と Co の溶出は抑制される。

(3) 保護被覆付 TbFeCo 合金膜/水溶液系の電気化学インピーダンスは腐食の進行に伴い変化する。腐食中の電気化学インピーダンスを電気的等価回路で模擬した場合、腐食の進行に伴い電荷移行抵抗と緩和係数の値が減少する。

(4) 緩和係数の値は腐食の進行に伴って大きく変化し、保護被覆層と TbFeCo 層の損傷の程度を知るための有効な情報を与えてくれる。

## 文 献

- (1) 前野仁典, 小林政信: 防食技術, **39**(1990), 321.
- (2) R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, R. P. Frankenthal, M. Hong and D. J. Siconolfi: J. Appl. Phys., **59**(1986), 1291.
- (3) R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi, R. B. van Dover and S. Nakahara: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 235.

- (4) F. Hellman, S. Nakahara, R. P. Frankenthal, R. B. van Dover and D. J. Siconolfi: *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 2847.
- (5) M. M. Farrow and E. E. Marinero: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990), 808.
- (6) N. Akao and K. Sugimoto: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1992), 1560.
- (7) N. Akao, T. Kato, T. Sasaki and K. Sugimoto: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1994), 1199.
- (8) 赤尾 昇, 松田孝順, 杉本克久: *日本金属学会誌*, **58**(1994), 309.
- (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) 桐野文良, 武藤朗子, 太田憲雄: *日本金属学会誌*, **55**(1991), 706.
- (13) M. Hirasaka, M. Sekiya and T. Miki: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**(1993), 503.
- (14) G. L. McIntire and T. K. Hatwar: *Corros. Sci.*, **29**(1989), 811.
- (15) F. Mansfeld., M. W. Kendig and C. H. Tsai: *Corrosion*, **38**(1982), 478.
- (16) M. W. Kendig, F. Mansfeld and C. H. Tsai: *Corrosion*, **38**(1982), 570.
- (17) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎: *金属表面技術*, **39**(1988), 2.
- (18) F. Mansfeld and C. H. Tsai: *Corrosion*, **47**(1991), 958.
- (19) W. Scheider: *J. Phys. Chem.*, **79**(1975), 127.