

技術報告

めっき腐食生成物の XAFS による評価

杉山 信之,^{1,*} 吉田 陽子,² 杉本 貴紀,² 中尾 俊章,² 小林 弘明³
¹ 公益財団法人科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター
〒 489-0965 愛知県瀬戸市南山口町250 番3
² あいち産業科学技術総合センター 共同研究支援部
〒 470-0356 愛知県豊田市八草町秋合1267-1
³ あいち産業科学技術総合センター 産業技術センター
〒 448-0013 愛知県刈谷市恩田町1-157-1
* n-sugiyama@astf.or.jp

(2016年2月29日受理; 2016年6月30日掲載決定)

X線吸収微細構造 (XAFS) による分析について, ほかの表面分析技術との違いを明らかにするため, 複合サイクル試験後の溶融亜鉛めっき鋼板を, XAFS, 走査電子顕微鏡 (SEM), X線光電子分光法 (XPS) 及び X線回折で測定し, 結果を比較した. 試料は溶融亜鉛めっき鋼板及び溶融亜鉛合金めっき鋼板で, これらの複合サイクル試験前, 試験途中, 試験後の表面を各分析法で評価した. その結果, XAFS では SEM による元素分析ではわからない価数の変化を知ることができ, また XAFS 測定手法を変えることで表面数 nm から数 μm の情報を取り出すことが可能であった.

Characterization of the Corrosion Product of Plating by XAFS

Nobuyuki Sugiyama,^{1,*} Yoko Yoshida,² Takanori Sugimoto,² Toshiaki Nakao,² and Hiroaki Kobayashi³
¹ Aichi Synchrotron Radiation Center, Aichi Science & Technology Foundation,
250-3 Minamiyamaguchi-cho, Seto, Aichi 489-0965, Japan
² Research Support Department, Aichi Center for Industry and Science Technology,
1267-1 Aikai, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0356, Japan
³ Industrial Research Center, Aichi Center for Industry and Science Technology,
1-157-1 Onda-cho, Kariya-shi, Aichi 448-0013, Japan
* n-sugiyama@astf.or.jp

(Received: February 29, 2016; Accepted: June 30, 2016)

We analyzed a hot-dip galvanized steel surfaces after combined corrosion cyclic tests by X-ray absorption fine structure (XAFS), Scanning Electron Microscope, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and X-ray diffraction in order to reveal the difference between XAFS analysis and the other surface analysis techniques. We evaluated the changes of Zn, and Zn-Al-Mg alloy hot-dip galvanized steel surfaces before, during, and after combined corrosion cyclic tests with those analytical techniques. These results shows that it is possible to analyze the valence state by XAFS, which is not by SEM-EDX, and obtain the information ranging from several nanometers to a few micrometers in thickness by changing the measurement technique of XAFS, as necessary

1. はじめに

X線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure : XAFS) は, 測定元素の価数や周辺構造を与える分析手法である. X線回折や XPS と同じく X線をプローブとするため, 測定対象領域は電子プローブと比較して大きいものの, 元素の周期構造を前提としていないために非晶質や液体でも測定が可能であること, 元素によっては空気中での測定が可能であること等が利点である [1]. これらの利点を明らかにするため, SEM, XPS や X線回折等の従来技術と比較することとした. 本論文では, 組成の異なる 2 種類の溶融亜鉛めっきを例として, 加熱試験や複合サイクル試験を行った試料で腐食の様子を測定・解析したので, その結果を紹介する.

溶融亜鉛めっきは強度が強く安価な材料である鉄に行われる表面処理のひとつであり, 鉄の腐食を防ぐ目的で行われる. 溶けた亜鉛の中に鉄鋼材料を投入し, 一定時間経過後に引き上げることで材料の表面を亜鉛でコーティングする技術である [2]. ほかの表面処理方法と比較して大型の材料にも適応可能で処理が容易であること, μm 以上の厚い耐食性膜を作り, 耐久性が高いこと等が特徴である [3].

2. 実験方法

溶融亜鉛めっき材料としてめっき厚約 $50 \mu\text{m}$ の溶融亜鉛めっき鋼板 (Material 1) および溶融亜鉛合金めっき鋼板 (Zn-5% Al-1% Mg, Material 2) の 2 種類を用意した. さらに, これらに異なる 2 種類の条件で熱処理 (熱処理 A : 550°C 処理, 熱処理 B : 750°C 処理) を行った. 熱処理なしの状態も含めて合計 6 種類の試料について, 複合サイクル試験 [4] の

Galvanized material	Zn (Material1)	Zn 5%Al 1%Mg (Material2)	
	X		
Heat treatment	None	A 550°C	B 750°C
	X		
	0cy	8cy	48cy
Combined cycle test			

Fig.1. Sample composition and treatment.

試験前 (0 cy), 試験途中 (8 cy), 腐食後 (48 cy) の各段階において以下の各種分析を行った (Fig. 1).

なお, 複合サイクル試験は金属の腐食を評価するために行われる腐食促進試験である (Fig. 2). 塩水噴霧 2 時間, 乾燥 4 時間, 湿潤 2 時間を 1 サイクルとして, 必要な回数繰り返される.

2.1 シンクロトロン光を用いた XAFS 解析

XAFS 測定は, あいちシンクロトロン光センターの BL5S1 および BL5S2 にて, 透過法 (Transmission mode: Trans), 蛍光法 (Fluorescence mode : FL) および転換電子収量法 (Conversion electron yield : CEY) を用いて行った. XAFS スペクトルは, Zn の K 吸収端 (およそ 9.7 keV) を挟んで 9.3 keV から 10.8 keV のエネルギー領域をステップスキャン法で測定した. 光源からの連続 X 線は Si(111)二結晶分光器を用いて分光した.

2.2 SEM による分析

めっき皮膜の元素分布を確認するため, SEM-EDX マッピング測定を行った. 日本電子 (株) 製 SEM JSM-6510A を用い, 加速電圧 20 kV で測定を行った.

2.3 XPS による表面分析

めっき表面元素の確認及びおよび化学状態の解析のため, XPS による表面分析を行った. アルバック・ファイ (株) 製 XPS PHI-5000 VersaProbe を用いた. 測定はモノクロ化 Al-K α 光源を用いて行った. 表面汚染の除去のため, 試料はすべてスパッタ (2 kV Ar^+ , 30 秒) 後に測定を行った.

2.4 X線回折

膜全体の結晶構造を解析するため, X線回折測定

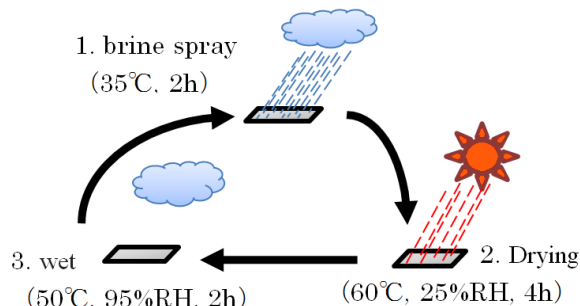


Fig. 2. The scheme of combined cyclic test.

を行った。(株)リガク製 X 線回折装置 SmartLab を用いた。X 線源として Cu 管球 (波長 1.54 Å) を使い, 平行ビーム光学系を用いて測定した。また, 検出器は二次元検出器 Pilatus を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 XAFS 測定法の検討

XAFS の 3 種類の測定法の特徴を検討するため, 熔融亜鉛合金めっき熱処理品 A (Material 2-A) の複合サイクル試験 48 サイクル後の試料を用意し, 透過法, 蛍光法, 転換電子収量法でそれぞれ測定した。ただし, 透過法については X 線が厚い基材を通過しないため, 表面を削ったものをペレットに加工して測定した。それぞれの測定方式をまとめたものを Fig. 3 に示す。透過法は直接的で解析しやすいが, 試料を粉あるいは薄膜とする必要がある。蛍光法は蛍光 X 線を利用するため感度が高く, 透過させる必要はないが, 対象元素が高濃度で含まれている場合は解析しにくい。転換電子収量法は X 線を当てて放出される電子を電流として取り出す方法で, 表面敏感であるが, 帯電する試料はやや苦手である。

これらの測定法を用いて得られたスペクトルの吸収端近傍の拡大 (XANES) およびフーリエ変換して得られた動径分布関数を求めた例を Fig. 4 に示す。XANES は, その振動パターンを標準物質と比較することで主成分を知ることができるほか, 測定元素の価数が高くなるにつれて吸収端の位置が高エネルギー側にずれることが知られる。一方, 動径分布関数は周辺元素までの距離や種類, 数を検討するために用いられる。

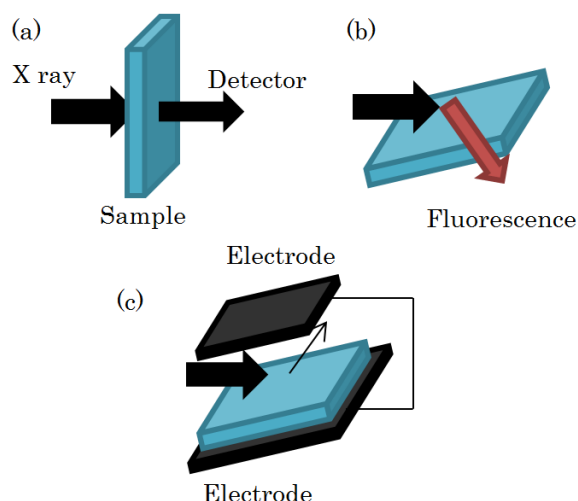


Fig. 3. Major methods of the XAFS measurement. (a) Transmission mode (b) Fluorescence mode (c) Conversion electron yield.

Fig. 4(a)の蛍光法 (FL) のスペクトルは, ピークトップが低く, また振動構造もはっきり現れていないことがわかる。これは試料濃度が高いために起こる自己吸収の影響であると思われる。この試料が正しく測定ができていないことが示唆される。自己吸収を補正する解析手法も存在するものの, 今回の試料のように組成に分布があり, 正しい組成が不明である場合は補正が正しく働かないため, 今回は自己吸収補正をせずに議論している。また, 蛍光法のみ吸収端が低エネルギー側に動いている。蛍光法は転換電子収量法より検出深さが深く, 内部に残された未酸化の金属亜鉛も検出しているためと思われる。

Fig. 4(b)では, すべての測定法で 1.5 Å および 2.7 Å にピークが見られる。これらのピークは, それぞれ酸素由来, 亜鉛由来と思われるため, 基本的には酸化亜鉛を示している。ただし, 蛍光法 (FL) では他の 2 者のピークに加えて 2.2 Å 付近にもピークが見られ, めっき内部に存在する金属亜鉛由来の信号が混入していると考えられる。また, 透過法と転換電子収量法 (CEY) で 1.5 Å 付近のピーク位置がわ

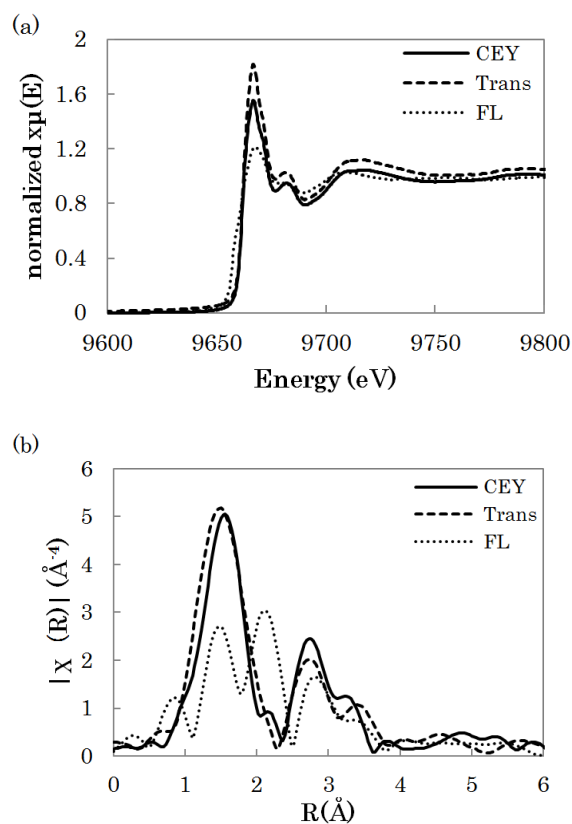


Fig. 4. XAFS Spectra of galvanized materials. (a) XANES spectra (b) Radial distribution function (CEY: Conversion electron yield mode, Trans: Transmission mode, FL: Fluorescence mode).

ずかに異なっている。透過法および蛍光法で測定した試料では内部の情報も含んでいる一方、転換電子収量法では表面に敏感な測定データが得られることが知られており [1], この違いが得られたデータの違いに反映されていると思われる。この場合, 表面の酸化物が一部水酸化物として存在しているために, 転換電子収量法ではやや遠距離にピークがシフトしていると考えられる。

このように, XAFS を測定する場合, 試料中の測定元素の濃度, 検出深さ等を吟味して, 目的にあった測定法を選択する必要がある。

3.2 めっき試料の XAFS 分析

6種類の試料の複合サイクル試験前後(0cy, 8cy, 48cy)の XAFS を転換電子収量法にて測定した。得られたデータのうち, 代表的な Material 1-none, Material 1-B, Material 2-A について, その XANES スペクトルを Fig. 5(a)に, 動径分布関数を Fig. 5(b)に示す。また, 標準として測定を行った金属亜鉛 Zn, 酸化亜鉛 ZnO, 炭酸亜鉛 ZnCO₃, 塩基性塩化亜鉛 Zn₅(OH)₈Cl₂の XANES スペクトルを Fig. 6(a)に, 動径分布関数を Fig. 6(b)に示す。

Fig. 5(a)の XANES スペクトルの吸収端位置を比較すると, Material 1-none の 0 cy のみやや低エネルギー側にあり, その他はすべて 9660 eV を超えた位置にある。Material 1-none (0 cy) の吸収端位置は, Fig. 6(a)にある 0 価の Zn と 2 価の Zn の間に位置しており, Material 1-none (0 cy) は金属と酸化物が混在していることを示している。一方, 残りのスペクトルはすべて 2 価の Zn とほぼ同じ位置にあるため, 転換電子収量法で観察できる領域のほぼすべて 2 価になっているものと推察される。さらにスペクトルの形状を詳しく見ていくと, 残り 2 試料の 0 cy はスペクトルの特徴的な形状から ZnO が主成分であると思われ, 複合サイクル試験が進むにつれて, 形状が ZnCO₃ に近いものに変化していくことがわかる。

XANES スペクトルで得られた結果は, 動径分布関数 (Fig. 5(b)) でみても同様である。すなわち, Material 1-none (0 cy) ではメインピークが 2.3 Å の位置にあることから, 金属 Zn が主成分であることを示し, その他は 1.6 Å および 2.9 Å 付近にピークを持っているため, ZnO, ZnCO₃, Zn₅(OH)₈Cl₂ の仲間であると推察される。2 つのピークの大きさの差やピーク位置から考えると, Material 1-none 以外の 2 試料の 0 cy は ZnO, その他は ZnCO₃ に近いものであ

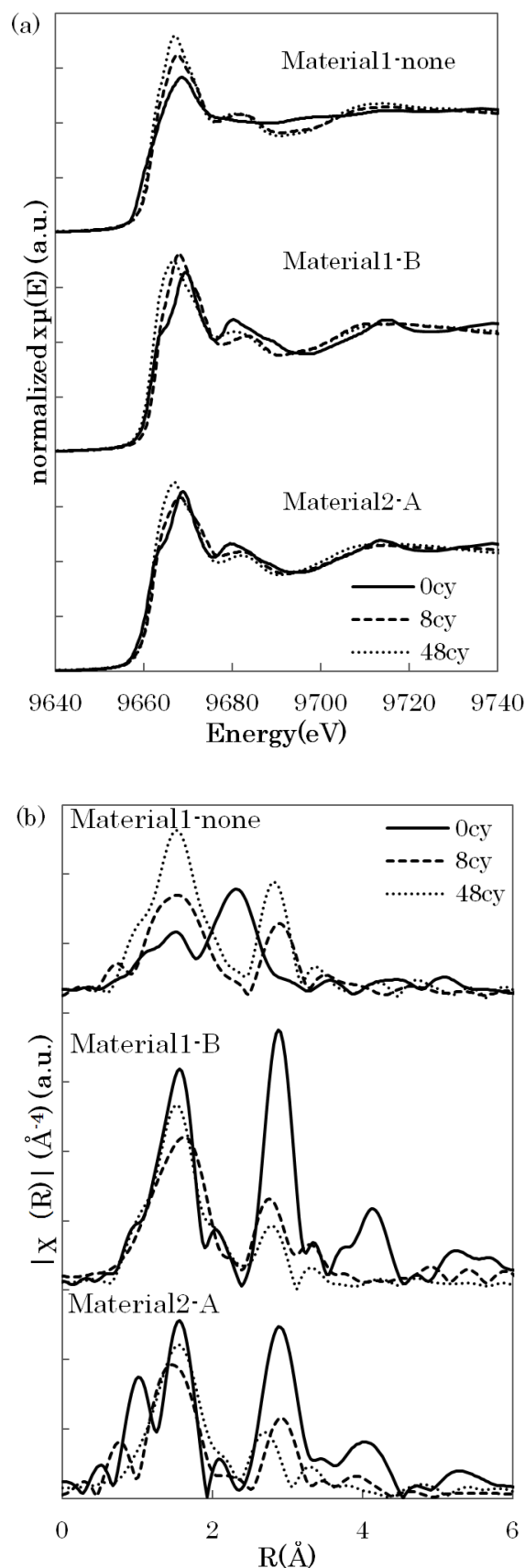


Fig. 5. Results of XAFS analysis of typical samples (Material 1-none, Material 1-B, Material 2-A).

(a) XANES spectrum (b) Radial distribution function.

と思われる。つまり、ほかの分析手法を行わず Zn の XAFS 測定を行うだけで、腐食に伴って Zn あるいは ZnO が ZnCO₃ になることが確認できた。

3.3 SEM による分析

XAFS 測定が確からしいものであることを確認するため、SEM、XPS および X 線回折で測定を行った。このうち、Material 1-B の 48cy および Material 2-A の 48cy の SEM による観察結果を Fig.7 に示す。

Material 1-B (Fig.7(a)) では、C と O の分布に類似性が見られることから、XAFS で得られた ZnCO₃ の存在が類推できる。一方、Material 2-A (Fig. 7(b)) では Fig. 7(a) で見られた分布の類似性は見られず、全体がほぼ一様になっていた。ここに掲載はしていないが、めっきに含まれる Al や母材由来と思われる

Fe も検出された。しかしながら、同様に分布に目立った偏在はなく、腐食生成物が一様に存在しているものと思われる。また、Material 1 の場合に比べて全体的に粒子径が小さいように感じた。なお、SEM-EDX では検出深さがおよそ 1 μm で、深さ方向の情報が混ざっており、XAFS の結果と単純に比較はできないと思われる。

3.4 XPS による測定

XPS では試料の都合上途中の 8 cy は検討せず、0 cy、14 cy、48 cy で比較した。その結果のうち、Zn 2p 3/2、C 1s と O 1s のスペクトルを Fig. 8 に示す。

Zn 2p 3/2 は、金属亜鉛で約 1021.9 eV、酸化亜鉛で約 1022.1 eV であり、ほぼピークシフトが観測されないことが知られているが、Zn で 1021 eV、ZnO

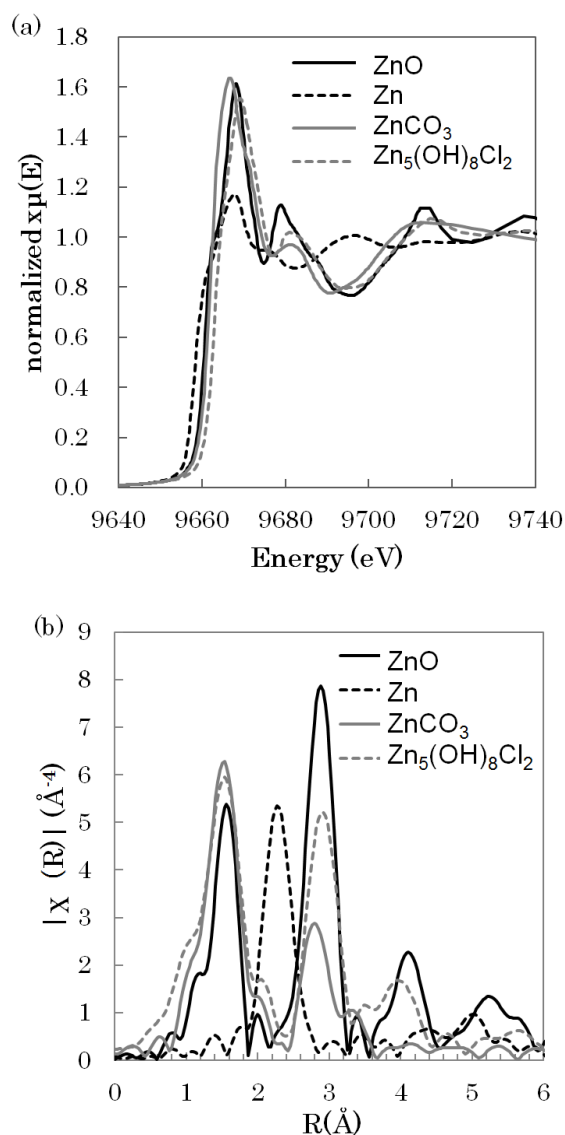


Fig. 6. Result of XAFS analysis of standard Materials. (a)XANES spectrum (b) Radial distribution function.

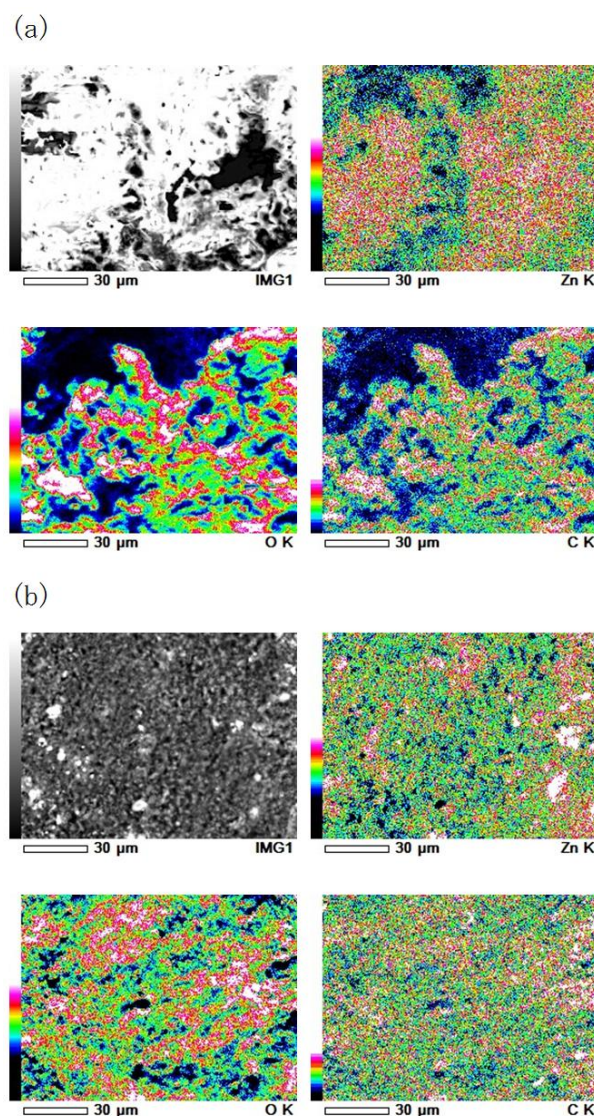


Fig. 7. Images of SEM-EDX mapping. (a)Material 1-B (48cy) (b)Material 2-A (48cy).

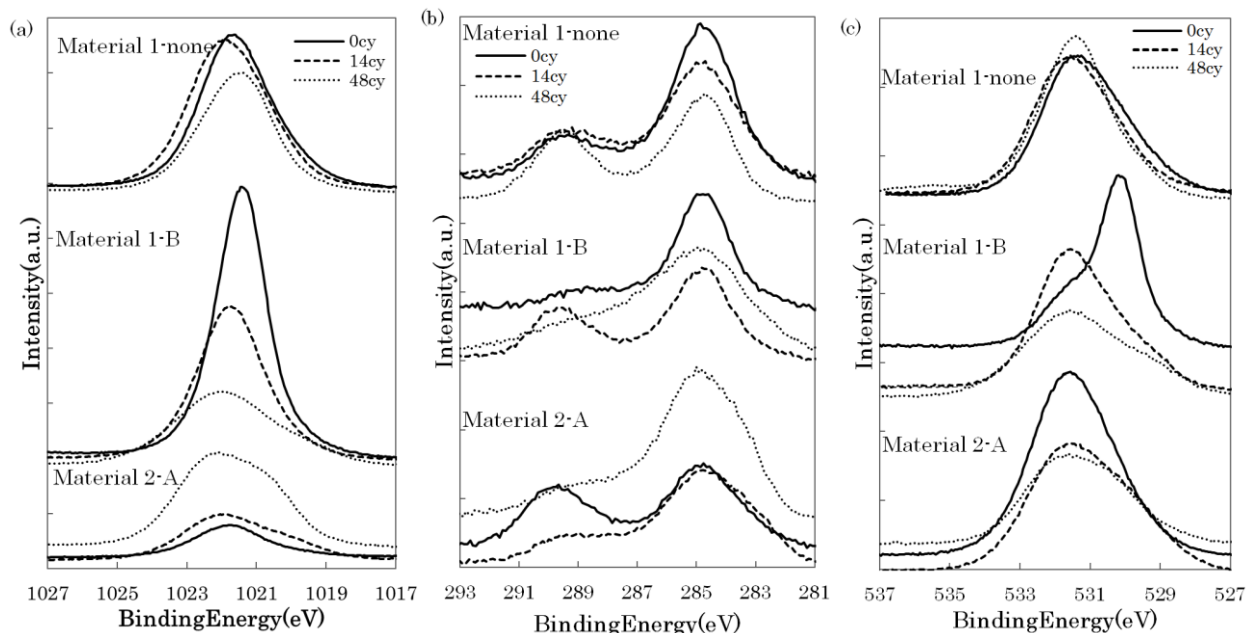


Fig. 8. XPS results of materials. (a) Zn 2p 3/2 (b) C 1s (c) O 1s

で 1021.2eV 等の報告もある[5]. Zn 2p 3/2 の結果をみると、いずれの材料、いずれのサイクルでも約 1021 eV 及び約 1022 eV に 2 つのピークを持っており、XAFS や O 1s の結果から推察すると Zn-O と Zn-OH の結合に由来すると思われる。一方、今回の試料では Zn LMM の測定は行わなかった。そのため、Zn の金属・酸化物等の詳細な状態の検討は行わなかった。

Material 1-none については、Fig.8(b)の 290 eV 付近の Carbonate 由来のピークが複合サイクル試験を進めるにつれて徐々に伸びており、試験に伴い炭酸塩が増えることを意味している。一方、他の 2 試料では炭酸塩は単調に増加せず、一度できた炭酸塩が腐食の進行に伴って減少する挙動を示した。

Fig. 8(c)については、Material 1-none が未加熱状態から複合サイクル試験を開始しているため、金属との結合を示す 530 eV 付近のピークがないのに対し、Material 1-B ではそれがはっきりと現れている。Fig. 8(a)をあわせて考えると、これは Fe や Zn と結合している酸素を表していると推察される。腐食を進めていくと金属との結合ピークは速やかに減少し、どの材料も 531.5 eV 付近にピークを持つ形となった。酸素は Zn や C との結合のほか、含まれる Al や Fe との結合なども混合した状態で検出されていると考えられ、炭酸塩、Al の酸化物や水酸化物、Zn や Fe の水酸化物等がこのピークに含まれているものと推察される。

3.5 X 線回折による測定

X 線回折の結果を Fig. 9 に示す。Material 1-none, Material 1-B については、XAFS の結果で得られたとおり Zn から ZnCO₃ へ、あるいは ZnO から ZnCO₃ への変化が見られている。ただし、どちらも途中で Zn₅(OH)₈Cl₂ のピークが現れるという結果になった。これは転換電子収量法では得られない、比較的深い場所の情報を反映しているものと思われる。さらに Material 2-A については、Fe₂Al₅ の組成を持つピークも観察された。Zn 相と Al 相とが共存する共晶組織になっているものと考えられる[6]。この場合、Zn-K XAFS では Al の情報はまったく得られないため、Al-K XAFS の測定など、より詳細な分析が必要である。

4. 結び

XAFS を用いて、熔融亜鉛めっきの腐食の様子を確認することができた。SEM, XPS や X 線回折の結果は、XAFS による結論を支持するものとなっていた。ただし、それぞれの検出面積や検出深さの影響と思われる違いも見られた。まず、SEM や X 線回折は検出深さが深いため、内部に存在すると考えられる Fe の影響がより強く見られた。一方、XPS は最表面の分析であり、XAFS 転換電子収量法の結果を支持するものであった。

今回用いた 4 種類の計測分析の結果を総合的に考

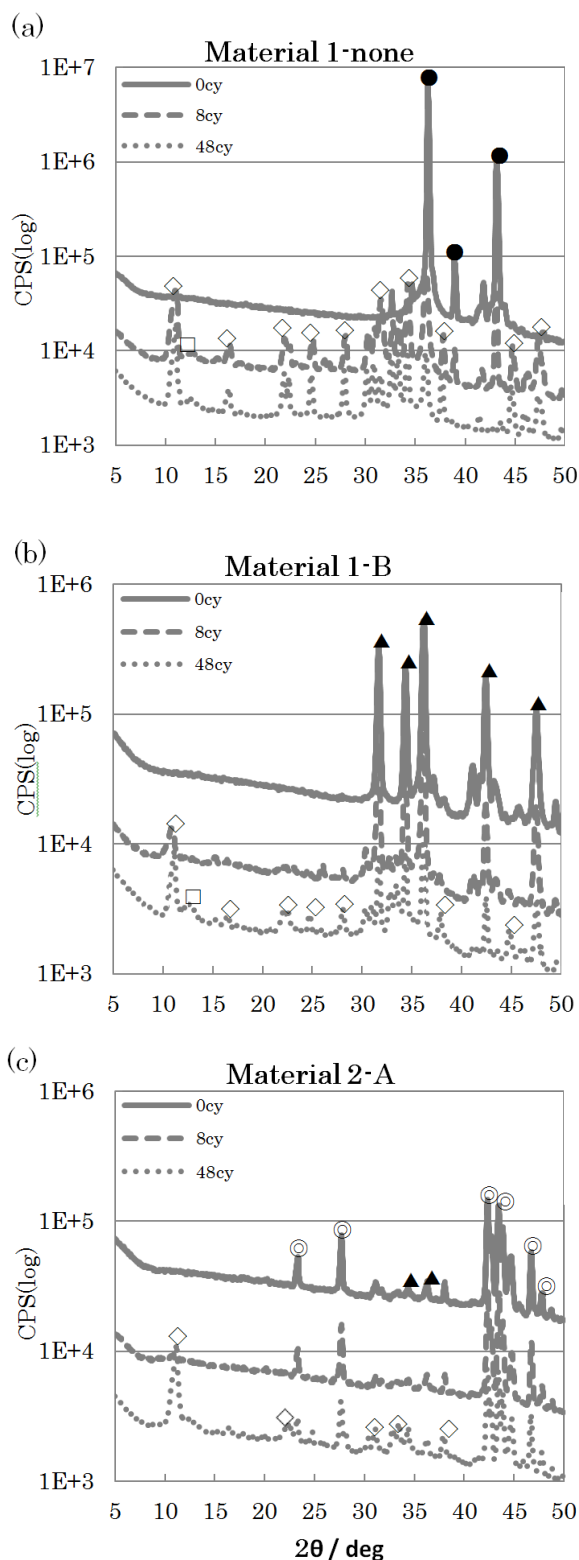


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of typical galvanized materials (● : Zn ◇ : Zn₅(OH)₈Cl₂ ▲ : ZnO □ : ZnCO₃ ◎ : Fe₂Al₅)

慮すると、複合サイクル試験に伴い比較的早い段階で表面の ZnO は消失、X 線回折を用いて観察できる深い位置まで Zn₅(OH)₈Cl₂ が生成し、それから徐々

に ZnCO₃ が表面にできてくるのではないかと推察できる。ただし、Material 2 は Al や Fe の影響により複雑な機構となっているものと考えられ、詳細な議論は Al や Fe の XAFS 等の結果も加味する必要がある。

5. 謝辞

試料はすべて株式会社興和工業所から提供いただきました。心より感謝いたします。また、XAFS 測定は、すべてあいちシンクロトロン光センター BL5S1 及び BL5S2 を用いて行いました（実験番号 201403009, 2014LB005）。関係者の皆様にこの場を借りて感謝いたします。

6. 文献

- [1] 太田俊明 編：X 線吸収分光法—XAFS とその応用—, (2002), アイピーシー.
- [2] 大西正己, 若松良徳, 下崎敏唯, 鉄と鋼, **80**, 446 (1994).
- [3] 篠原正, 表面技術, **62**, 25 (2011).
- [4] 日本工業規格 JIS H8502.
- [5] B. R. Strohmeier, and D. M. Hercules, *J. Catal.*, **86**, 266 (1984).
- [6] J. Pelerin, B. Bramaud, D. Coutsouradis, S. Radtke, 安谷屋武志, 金属表面技術, **33**, 474 (1982).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 木村 昌弘 (JX 金属)

とても興味深い内容でした。これまで放射光に縁がなかった人も、これを読んで、「放射光を実用分析に活用する」ことに興味を持ってもらえるのではないかと思います。

[査読者 1-1]

・ XAFS について

3.3 で「Material2-B の Ocy のみ転換電子収量法での測定ができなかった」とありました。何か理由はあるのでしょうか? 試料特有の事情, 時間的な制約, 測定の失敗, ついとうっかり..., いろいろ考えられますが, 差し支えないようでしたら記載していただけないでしょうか? 少し気になりました。

[著者]

今回, 耐食性の異なるめっきを例として記述するという手法をとったため, 得られたデータすべてを記載しておりません。その段階で転換電子で測定できなかった試料は今回の修正で削除されています。測定できなかった, という記述は, より正確には, 測定自体はできるのですが, バックグラウンドに原因不明のうねりが観察されたため, 解析ができなかったということです。複合サイクル試験が進み, 表面の膜が厚くなるとこのような現象が起こっており, 試料の導電性が影響しているのではと考えています。

[査読者 1-1_2]

ご回答ありがとうございます。転換電子収量法は個人的に興味があり, 質問させていただきました。適用できる試料が多くできるようになるといいですね。

[著者 1-1_2]

実はいろいろと検討をしています。導電性の問題である可能性が高かったため, 表面のオスミウムコートなどもやってみましたが, 一部で改善は見られたものの, 劇的な効果はありませんでした。測定手法の検討は, 時間があればまた検討してみたいです。

[査読者 1-2]

・ XPS, XRD について

今回, XPS のデータはあまり活用されていないように見えます。Zn 2p は確かにピークシフトを起こしにくいですが, 同時に Zn LMM を取っているのであれば, 「Zn LMM の動きが, XAFS から導き出される結論と矛盾しない」ことを言えると思います。C 1s のピークからは炭酸塩の生成について考察できそうですが, サイクル試験後のデータがないため, ピークの動きを追跡できませんでした。

本論に影響はないのでこのままでもよいですが, むしろ XPS の項目はない方がすっきりするかも知れません。ただ, 「XPS のデータが XAFS の結果と矛盾しない」と一つでも言えるのであれば, ぜひ残してください。

[著者]

Zn LMM については実験をやっていた当時に知らなかったため, データがありません。その代わりに, サイクル試験後の C 1s や O 1s からはなんとか情報が引き出せそうでしたので, 新しく記述を加えました。

[査読者 1-2_2]

ZnLMM については残念ですが, C1s, O1s からの解析で, 説得力が上がったと思います。

[査読者 1-3]

・ XRD について

XRD のデータは, XAFS の補強に用いればよいのではないかと思います。せっかく XAFS だけで結論が引き出せているわけですから, XAFS のところで「腐食の過程」を記述したあとに XPS, XRD のデータを出し, 「どちらの結果も, XAFS によって導き出される結論が正しいことを示している」とした方が, より XAFS の威力が伝わるのではないのでしょうか? また, 「XAFS なしで腐食メカニズムを解析することは難しい」ことも, 言えるのならば言うてしまってもよい気がします。

[著者]

ありがとうございます。XRD は転換電子と違い, 見ている深さが深いので, そのあたりの記述をしたうえで, XAFS と相補的に利用するとよいと思えるような記載にしたつもりです。XAFS なしで腐食メカニズムを解析することは難しい, とまでいう勇氣は出ませんでした。うまく使えばほかではわからな

い情報が引き出せますよと、紹介しただけでも十分です。

[査読者 1-3_2]

せっかくの放射光なので、HAXPES で通常の XPS より深い情報も取っておいて、今回の結果とあわせると面白い解析が可能になるかも知れません。

[著者 1-3_2]

HAXPES はさらに強力な分析手法であることは承知しています。機会があればやってみたいと思います。

[査読者 1-4]

とても興味深く読ませていただき、ありがとうございました。

今後も、放射光を活用した例を、どんどん紹介してください。期待しています！

査読者 2. 橋本 哲 (JFE テクノリサーチ)

この原稿は、亜鉛めっき鋼板の腐食生成物の構造解析に関するものであり、従来ではこの分野ではあまり使われていなかった XAFS による解析結果に関するものです。従来の解析技術を超える結果を期待できるとの意味で、JSA の読者にとって、有意義です。

[査読者 2-1]

Material 2 と Material 1 の皮膜は、同様な構造でしょうか？ SEM などでも確認されていますか？ すなわち、Material 1 は単相の純 Zn 層が主体であり、製造条件によってはその下層に、FeZn 層が存在していると思います。一方、Material 2 では、Zn と Al とが分離した共晶組織になっているのでしょうか？ そうだとすると、皮膜構造は両者でかなり異なり、耐食機構も異なっているものと思います。

[著者]

SEM の画像は新しく記載しました。おっしゃるとおり、構造に違いあるようですが、深い議論にはしていません。共晶になっているのもおっしゃるとおりです。SEM の元素マッピングではよく

わかりませんが、別の試料でオージェ分析をしたときに、きれいに分離していました。今回はそういった記述をいれた上で、詳細はさらに別の分析が必要としております。

[査読者 2-2]

熱処理により皮膜はかなり変わると思います。それは、熱処理温度から見て、おそらく処理中にめっき皮膜は溶融している可能性があり、固相拡散とは異なる合金化が生じており、Material 1 と 2 では、合金化機構がかなり異なると思います。この合金化過程を示すのが、主眼では無いと思いますが、熱処理前後でどう変わっているかをまとめてください。特に、XRD や XAFS の結果を一つ一つ読めばわかるのですが、図にうまくまとめる、あるいは表で示すなどを考えてください。

[著者]

溶融はしているはずですが、論文の主題から外れるため、合金化の機構まで記述していませんし、今回の実験データだけではよくわかりませんでした。2 つの材料でどうやら違うらしいといったニュアンスは記載してあります。

[査読者 2-3]

XAFS に関して

スペクトルが歪んでおり正しく測定できていないと評価された蛍光法を、特に定義なく、転換電子収量法や透過法と比較されています。歪の補正（自己吸収補正など）を実施して比較されていますか。

[著者]

歪み補正は、試してみましたがもっともらしい結果になりませんでした。その理由も含めて本文に記載した上で、参考程度に比較してあります。

[査読者 2-4]

腐食前の動径分布関数の評価では、Zn のみが標準として測定されていますが、それ以外の合金相は考慮しなくて良いのでしょうか？ XRD 結果をみると、同定されていないピークが存在しているように見えます。

なお、腐食後の XRD 結果も同様で、同定されたもの以外の相が認められるようです。これは XAFS の結果に表れていないのでしょうか？

[著者]

標準物質が手に入らなかったため、このような記載にしております。もちろん、ほかにも合金相はあるのですが、XAFS は主成分をみるための分析法であり、微量成分はスペクトルにほとんど影響しないので、微量だと考えられる相は無視しています。また、XRD でみつかるとは存在するすべての結晶を見ているのですが、XAFS では対象元素（今回は Zn）を含まない化合物は結果にほとんど影響を与えません。シミュレーションをするという手もありますが、組成に自信があり、ほかの分析結果も豊富にある場合のみとられるのが通常です。

[査読者 2-5]

今回の内容とは少しずれるので、必ずしも絶対ではないですが、サイクル試験前後の XANES スペクトルには腐食生成物の違いが現れていませんか？ Zn, ZnO, 塩基性塩化亜鉛, (塩基性)炭酸亜鉛などの違いが見られていると思うのですが、いかがでしょうか。

[著者]

XANES スペクトルは XAFS としての報告ならば必須だと思いますので、新たに加えさせていただきました。めっきは混合物なのできれいに分類できるものではありませんが、XAFS が有用だと思えそうなくらいには記載したつもりです。

[査読者 2-6]

XPS で、差のあった O 1s と C 1s のみが示されていますが、Zn 2p も示した方が良いと思います。Zn 2p ではピークシフトがほとんどなかったと思います。

[著者]

Zn 2p 3/2 は手元にある化学シフトの一覧では考えられない低エネルギー位置にピークがあり、その帰属ができずに持て余していました。

その他、金属と酸化物はピーク位置がほぼ同じです。提案通りの記述にいたしました。

[査読者 2-6_2]

Zn 2p の解釈の再考をお願いします。特に、Material 1-none と Material 1-B について。

また、Material 1-none と Material 1-B の 14 cy および 48 cy に見られる 1022 eV 程度の成分をどう

考えますか？ 論旨から ZnO または金属 Zn と考えられているように読めますが、明言はされていません。確定は難しいとは思いますが、意見は必要です。

[著者 2-6_2]

金属 Zn や Zn 合金は、Zn の酸化のされやすさや XPS の分析深さ、加熱品で顕著に現れることなどから現実的ではありません。コメントでいただいた、Zn-O でも 1021.2 eV~1022.5 eV の報告がある、との言葉もありましたので、約 1021 eV のピークはやや低エネルギー側ではあるものの、酸化物であるとししました。さらに約 1022 eV のピークは、水酸化物とししました。

[査読者 2-7]

XRD について

XRD 結果をみると、同定されていないピークが存在しています。これは、FeZn 系の合金などではないでしょうか？ 確認されていますか？

[著者]

考えられる化合物のデータベースはすべてみただけですが、FeZn 系は Material 2 に見られたものがあるのみで、その他は別の化合物のようです。検索しきれませんでした。

[査読者 2-8]

実験方法に関して

重要な熱処理条件を示してください。特に、処理時間と熱処理の雰囲気を示してください。

[著者]

これは試料提供元との約束で記述できないことになっていますし、実は私も知りませんそのため、めっきはあくまで XAFS の有効性を示すための例だとして扱うことにしています。申し訳ありません。

[査読者 2-9]

結果に関して

腐食生成物として、ZnCO₃ が選ばれていますが、どの様な理由でしょうか？ 単なる炭酸塩で無く塩基性炭酸塩が生成しているのではないのでしょうか？

[著者]

標準物質が手に入ったから、というのが大きな理

由です. SEM や XPS, XRD でも炭酸塩を示しているため, 炭酸塩であるのは確かだと思いますが, 塩基性炭酸塩の可能性はもちろんあります. 可能性まで含めるとその他の化合物等もあるでしょうし, 本文に記載はしていません. 入れるのであれば, 何か文献が必要かと思います.

[査読者 2-10]

結びの章

XAFS の位置付けを, 他の手法と比べた場合の特徴があれば, 記述していただけますか? 特に, “試料や用途をより限定すれば既存の実験装置では得られない情報が得られると判明した.”とありますので, 具体的に何を示しているかを, 記述してください.

[著者]

記述を大幅に増量しました. XAFS と XPS, X 線回折のそれぞれの特徴と限界, 結果がお互いに矛盾していないかどうか, 等々を議論したつもりです. みなさんが XAFS について理解し, XPS や X 線回折で困ったときに XAFS を思い出していただければと思っています.