

〈 研究論文 〉

## 알루미늄 양극산화를 이용한 다공성 격막 제조에 관한 연구

윤재환\* 강탁\*\*

A Study on the manufacturing of porous membrane by  
the aluminum anodizing

Jae -Hwan Yoon, Tak Kang

College of Engineering, Seoul National Unioersity.

### ABSTRACT

When anodizing the Al in the acid electrolyte, it is well known that the parallel pores grow continuously perpendicular to the surface. This fact can be used for the manufacturing of the porous membrane, if the pores pass through the anodized foil.

Anodizing both surfaces of the Al-foil spontaneously in 20°C, 2% oxalic acid under the potentiostatic condition, it is found that the barrier layer remaining in the midst of the foil finally disappears and the pores pass through the foil. And examined the porous structure change when the voltage is changed during the anodizing treatment. From the result, it is revealed that the new pores and cell grow, adjusting themselves to the final voltage.

The characteristic of the porous membrane is greatly dependent upon the diameter of the pore and the cell. So studied the relationship between the voltage and the diameter of the pore and the cell quantitatively with the aid of field-assisted dissolution concept. And derived the following two equation,  $P_i = 8.32V_i$ ,  $C_i = 26.80V_i$ . These equations are in good accord with the experimental data above 30V, but do not accord under 30V.

### 초 록

알루미늄을 산성전해액에서 양극산화시킬 경우 표면에 수직방향으로 기공이 평행하게 성장하는 것이 알려져 있다. 이 현상을 이용하여 격막으로 이용할 수 있는 관통된 기공을 갖는 알루미늄 양극

산화막을 얻기위한 실험을 했다. 2%, 20°C 수산 용액에서 정전압으로 알루미늄박막의 양쪽면에서 동시에 기공을 형성시킬때, 시편 중심부에 최종적으로 남아있던 활성층이 나공층으로 바뀌면서 기공이 관통되는 것이 밝혀졌다. 또한 양극산화 도중에 전압을 바꿔줄때 기공조직변화를 살펴봤는데, 전해도중 전압을 변화시키면 새로 생성되는 기공 및 cell은 바뀌진 전압에 상당하는 크기를 갖는 것

\* 서울대학교 대학원 금속공학과

\*\* 서울대학교 공과대학 조교수

으로 나타났다. 격막의 특성은 기공 및 cell의 직경에 크게 영향을 받으므로, 정전압 양극산화시 각 전압에 따르는 기공 및 cell 직경변화를 field-assisted dissolution 개념을 도입하여 정량적으로 고찰해 왔다. 이때 기공과 Cell의 직경은 각기  $Pi = 8.32 Vi$ ,  $Ci = 26.80 Vi$ 로 표시되고 이 식들은 30 V 이상에서는 실험결과와 오차범위 내에서 일치하고 30 V 이하에서는 실험치와 일치하지 않는 것으로 나타났다.

### 1. 서론

알루미늄을 산성용액 중에서 양극산화할때 표면에 수직한 방향으로 기공들이 평행하게 성장해 나가며 이 기공의 직경이  $10^2 \sim 10^3 \text{ \AA}$  범위에 있다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 이러한 성질을 이용하여 알루미늄 박막을 양극산화처리하여 기체 확산시 effusion 현상을 이용한 기체 분리격막이나(1) 용액내의 이온을 분리하는 filter(2) 등으로 사용할 수 있을 것이다.

알루미늄 양극산화막을 격막으로 사용하기 위해서는 막을 완전히 관통하고 있는 기공조직이 필요하고 또 관통된 기공의 직경과 밀도가 중요한 요소로 된다. 관통된 기공 조직을 얻는 방법은 여러 가지가 있는데, (1,2,13~15) 본 연구에서는 가장 간단한 방법으로 알루미늄 박판의 앞뒷면을 동시에 양극산화처리해 주었다. 지금까지는 이러한 경우 피막 중간부분에 활성층이 남게 된다고 생각해 왔으나(16) 전해를 오래하게 되면 활성층이 다공층으로 바뀌는 것을 알 수 있었다.

한편 산화피막의 기공밀도는 피막중의 cell 직경에 의해 구할 수 있는데 cell 직경은 전해전압에 비례하는 것이 모든 연구자에 의해 알려져 왔다.(3~9) 그러나 기공직경은 전압에 무관하다는 보고(3)와 전압에 비례하여 커진다는 보고(4~6)가 있으며 또 전압이 낮을 때는 전압과 무관하나 전압이 높아지면 기공직경이 전압에 비례해서 증가한다는 보고도 있다.(7)

본 연구에서는 전압에 따라 기공 및 cell의 직경이 변하는 것을 field-assisted dissolution 개념을 도입하여(10) 정량적 고찰을 해 보았다.

양극산화 처리하여 얻어지는 산화알루미늄막은 주로 무정질의  $Al_2O_3$ 로 이루어져 있기 때문에(11,12)

취성이 크다. 특히 전해전압이 낮으면 처리시간이 길게 되어 화학용해에 의한 표면 침식이 심해 매우 얇은 산화막이 얻어진다. 그러나 전해전압을 높이면 산화속도가 빨라서 기계적 성질의 약화는 막을 수 있으나 기공의 직경이 커지고 기공밀도는 낮아지므로 기체 분리용 격막으로써의 특성이 나빠진다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해 양극산화처리 도중에 전해전압을 변화시켜 격막의 성질을 개선하는 가능성에 대해 조사하였다.

### 2. 실험방법

다공성 격막을 만들기 위한 시편은 두께 100 마이크로미터의 알루미늄박판(순도 99.7%)이었다. 이 판재를 60°C, 5% 가성소다용액에서 탈지 및 thinning 처리한 후 10% 질산용액에서 중화시킨 뒤 인산 78%, 질산 11%, 황산 11% 및  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.8 g/l의 혼합용액(상온)에서 90초간 화학광택처리를 했다. 광택처리된 시편은 증류수로 세척한 후 전해하였다. 전해액은 2% 수산용액을 사용했으며 액온이 20°C로 유지되도록 냉각기를 써서 냉각시켰다. 실험장치는 이미 발표된 논문(6)에서와 같이 정류기, 순환펌프, 냉각기, 전해조등으로 이루어 졌다. 단지 앞의 논문에서는 알루미늄의 한쪽에서만 산화가 진행되도록 설치하였으나 이 실험에서는 알루미늄 판의 양쪽에서 동시에 산화가 진행되도록 하고 순환펌프를 써서 이 양면에 전해액을 뿜어 주었다.

시편을 그대로 전해액에 담가 양극산화를 시키면 전해액의 수면 근처에서 핏팅이 생기거나 핏팅이 생기지 않는다 해도 수면 가까운 쪽이 먼저 완전 산화되어 더 이상 산화반응이 일어나지 않는다.

이러한 현상을 방지하기 위해 원하는 전압에서 20분내지 2시간정도 예비산화를 하여 시편 표면에 기공을 형성 시킨 후, 이를 증류수로 세척하고 건조시킨 뒤, 일정 면적을 남기고 락카칠을 한다. 예비산화를 하게 되면 락카칠이 실험도중 떨어지지 않을 만큼 단단히 부착된다.

전해전압은 10~100V가 되도록 하였고 양극산화처리가 끝나는 시간은 산화막에 전등불을 비추어 투명도를 본 후, 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup> 이하로 되는 때로 잡았다.

3. 결과 및 검토

3.1 다공성 격막의 단면조직

3.1.1 활성층 소멸 현상

알루미늄 판을 양쪽면에서 동시에 양극산화처리 하여 끝까지 진행시키면 시편의 중간에는 활성층이 남게 되리라고 생각되어 왔으나 (13)(16) 본 실험에서 제조한 산화 알루미늄 격막을 써서 기체혼합물의 분리실험을 한 결과 이 격막이 관통되어 있음을 알았다. (17) 실제 제조한 격막의 단면사진을 보면 완전히 관통된 격막과 관통이 되지 않은 격막의 두 가지가 있음을 알 수 있다. 그림 1-a는 20°C, 2%수산화용액에서 50V로 양극산화시켜 얻은 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 관통이 되지 않은 상태이다. 그림 1-b는 같은 용액에서 40V로 처리한 시편의 단면이며 기공이 관통되고 있음을 보여준다. 이 두 시편의 차이는 전해를 중지한 시간이 다르기 때문에 생기는 것이다. 즉 그림 1-a의 시편은 전해 전류밀도가 급격히 감소하

여 1mA/cm<sup>2</sup> 정도로 된 후 큰 전해를 중지하였고, 그림 1-b의 시편은 전류밀도가 1mA/cm<sup>2</sup> 이하로 감소한 뒤에도 1~2시간 동안 전해를 계속하여 꺼낸 것이다. 그림 1-b에서 보면 평행하게 성장해 오는 기공 및 cell이 활성층이 소멸되는 부분에서는 cell의 길이가 짧아지고, 기공의 방향이 비스듬해지는 것을 볼 수 있다. 이때 마지막으로 활성층이 소멸되면서 얻어지는 다공층의 두께는 정상상태에서 성장하는 기공바닥의 활성층 두께의 2~4배 정도가 되는 것으로 나타나고 있다.

이와 같이 양극 산화막 중심부에서 기공이 서로 관통되는 것은 양쪽 표면에서 성장해 오던 기공의 첨단이 서로 만나게 되면 그 사이에 남아 있던 그물조직상의 금속으로 전장이 걸리고 이 전장 방향으로 기공이 성장하기 때문인 것으로 생각된다. 이때 우선적으로 성장하는 기공에 의해 금속의 그물조직이 깨어지면서 활성층 형태가 불규칙하게 다공층으로 변하고, 기공바닥은 점차 화학 용해에 의해 관통되는 것으로 볼 수 있다.

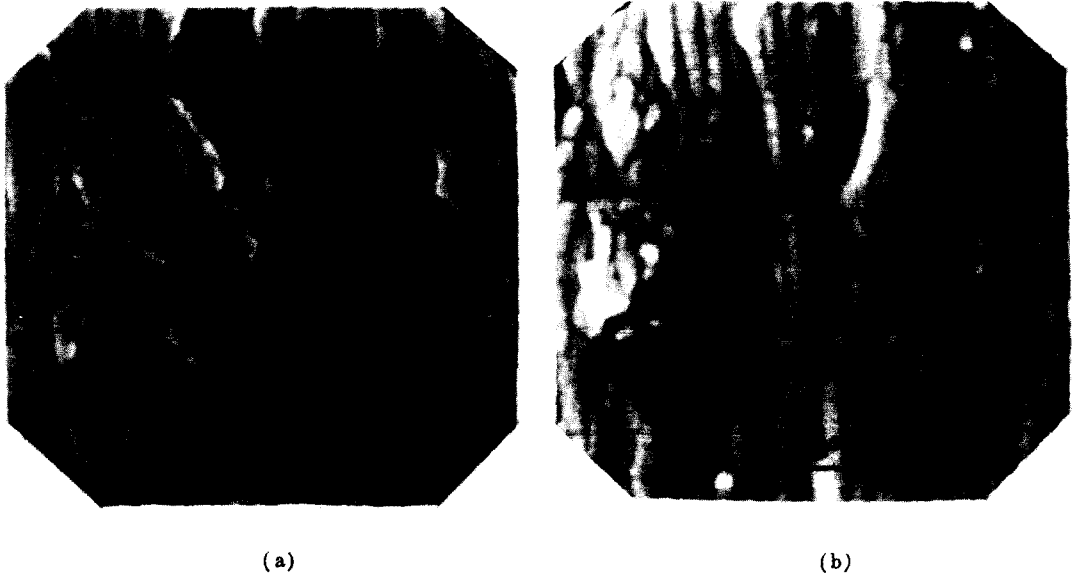


Fig.1. Electron micrographs showing disappearance of the barrier layer.

a) with barrier layer.

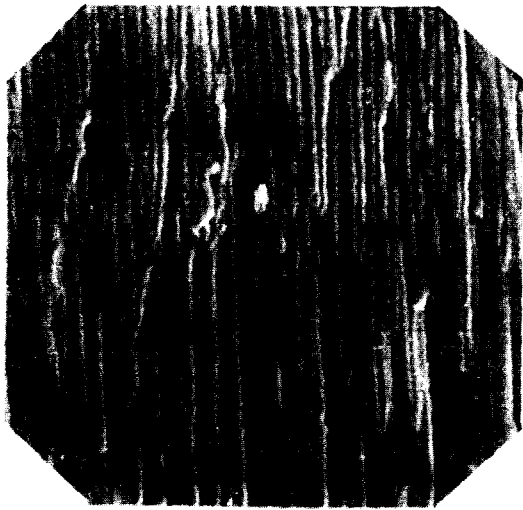
b) without barrier layer.

### 3 · 1 · 2 양극산화처리 도중에 전압을 변화 시킬 때의 기공의 조직

양극산화처리를 하면서 그 전해 전압을 변화시켰을 때 cell 과 기공의 조직이 변하는 것을 그림 2 에서 볼 수 있다. 그림 2-a는 40 V로 양극산화시키다가 80 V로 전압을 올린 경우이고, 그림 2-b는 반대로 80 V에서 40 V로 전압을 내린 경우에 얻은 단면 사진이다. 그림 2에서 보면 두 경우 모두 기공과 cell 직경은 높은 전압일 때가 더 크고 cell 의 밀도는 낮은 전압일 때가 크다. 그림 3-a에서는 전압이 변함에 따라 생성이 중지된 기공을 볼 수 있고 3-b에서는 전압변화에 따라 cell 이 방사상으로 성장하다가 차츰 평행한 형태로 성장해 나가는 것을 알 수 있다.

이와 같은 변화는 기공바닥에서의 활성층 두께가 외부 전압에 좌우되기 때문인 것으로 생각된다.(4,11) 즉 전압이 커지면 기공 바닥의 활성층 두께는 증가된 전압에 상당하는 두께로 증가하고 이에 따라

cell 의 직경도 커지므로 cell 밀도가 감소하여 성장이 중지되는 기공이 나타날 것이다. 그리고 이때 계속 성장하는 기공은 증가된 전압에 상당하는 크기로 커진다. 그러나 전압이 낮아 지게 되면 기공 바닥에서의 활성층 두께가 저전압에 상당하는 크기로 될때까지 화학적 용해만이 계속되고 새로운 기공이 정상적으로 성장하기 시작할 때까지는 어느정도 시간이 걸리게 된다. Murphy 와 Michelson (18) (19)은 양극산화시 전압변화에 따르는 transient time 을 보고하고 있어 이동중에 화학적 용해에 의한 thinning 이 일어나는 것을 알 수 있다. 기공바닥에서 화학용해에 의해 활성층 두께가 field-assisted dissolution 이 일어날 만큼 얇아지면 다시 기공이 성장해 가기 시작하는데, 우선적으로 thinning 이 일어난 기공바닥에서 부터 새로 기공이 성장하기 시작한다. 이때 새로 형성되는 기공주위로는 방사상으로 전장이 형성되므로 이 전장 분포에 의해 그림 2-b와 같이 기공이 방사상으로 성장해 갈 것이다.(20,21) 그리고 방사상으로 성장하



(a)



(b)

Fig.2. The structural changes of the pore and the cell when the applied voltage is changed.

(a) the applied voltage is changed from 40 V to 80 V

(b) the applied voltage is changed from 80 V to 40 V

는 기공들이 서로 접하게 되면 다시 평행하게 성장해 나갈 것이다.

양극산화도중에 전압을 바꿀 때 기공 및 cell 직경이 변하는 성질은 격막제조에 유용하게 이용될 수 있다. 기체 분리용 격막은 기공 직경이 작고 그 밀도가 높은 것이 유리하므로 처음에는 저전압으로 양극산화를 시키다가 전압을 올려주면 양극산화가 빠르게 진행되어 산화 알루미늄의 침식이 적어지므로 표면에는 작은 기공을 유지한 채 기계적 강도가 좋은 격막을 얻을 수 있다.

3.2. 기공과 cell 직경의 전압에 따른 변화

본 실험에서 양극산화처리한 시편의 기공과 cell 의 직경을 시편의 단면사진으로부터 측정 한 것은 다른 연구자들의 결과보다 작게 나타났다. 다른 연구자들은 대개 산화막의 표면에서 측정 한것임에 대해 단면에서 측정 한 것은 cell 과 기공의 직경이 그림 2 나 그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이 시편이 균일한 면을 따라 잘라지지 않고, 또 cell 자체가 육각기둥 형태에 가까우므로(3)(8) 실제 크기보다 작게 나타날 것이다.

cell 직경이 전압에 비례하여 증가한다는 것은 여러 연구자들의(3~7)들의 일치된 견해이다. 한편 기공 직경에 대해서는 Keller 등(3)은 전압과 무관하다고 했으나, 후에 Neufeld & Ali(5), O'sullivan & Wood(4), 박순(6) 등에 의해 기공 직경도 전압에 따라 증가하는 것으로 알려져 있고, 또 이동녕(7) 등은 저전압에서는 전압에 무관하나, 전압이 높아지면 기공 직경이 전압에 따라 증가한다고 했다. 그림 2에서 알 수 있듯이 기공이 전압에 따라 변하는 것은 확실하다고 할 수 있다. 이 기공과 전압과의 관계에 대해 Wood & O'sullivan(4)은 산성 전해액 중에서 80~120 V 범위에서 양극산화할 때 기공 직경과 전압사이에  $Pi = 12.9 Vi$ 의 관계가 있다고 했는데, 박순의 결과인  $Pi = 8.01 Vi + 70$ 과는 차이가 난다. 이에 field-assisted-dissolution 개념을 이용하여 기공 및 cell 직경과 전압과의 관계를 정량적으로 고찰해 봤다.

전해액 중에서 알루미늄양극에 전압을 걸어주면 처음에는 활성층두께가 증가하고 이에 따라 활성층양단에 걸리는 전장 세기가 감소하기 시작한다. Hoar & Yahalom(10)에 의하면 이때 활성층두께

가 어느정도 두꺼워지면 활성층양단에 걸리는 전장 세기가 수소이온이 활성층내로 유입할 정도로 작아지고 수소이온이 유입하면 활성층이 수화되는 것으로 알려져 있다. Wood & Brock(22)에 의하면 수화된 활성층은 전기저항이 작아지는 것이 밝혀졌다. 따라서 수소이온의 유입에 따라 수화된 부분으로 전류가 집중적으로 흐르게 되고 이 전류집중에 의해 활성층이 국부적으로 용해되어 작은 기공핵을 형성할 것이다. 기공핵이 형성된 부분은 다른 부분보다 두께가 얇아지므로(23) 상대적인 전장 세기가 증가하고, 이 전장 세기가  $10^6 \text{ Vcm}^{-1}$  이상이 되면 field-assisted dissolution에 따르는 활성층 용해가 계속되면서 기공이 계속 성장해 나갈 것이다. 이때 field-assisted dissolution은 전장 세기에 의해 좌우되므로 이를 그림 3의 모델에서 생각해 보면 다음과 같다. 그림 3-1에서 볼 때 기공핵 바닥과 활성층/금속계면 사이의 거리 a b는 앞서 생성된 활성층두께 e f보다 작아지므로 a와 b에서 부터 처음으로 field-assisted-dissolution이 시작될 것이다. 여기서 활성층은 전장 형태에 따라 점진적으로 용해될 것이며, 전장은 구형전장으로 표시되는 Lorentz-field로 형성되는 것으로 알려져 있다. 전장이 구형으로 형성되므로 기공은 반구 형태로 나타나겠지만 이때 다수의 cell이 동시에 성장하므로 그림 3-1에서 보는 바와 같이 기공은 전장중심 0에서  $\theta$ 의 각을 이루는 구형의 일부형태를 취하면서 성장할 것이다.

기공이 정상상태(steady-state)로 성장해 나갈 경우 활성층양단에 걸리는 전장 세기 E는  $10^6 - 10^7 \text{ Vcm}^{-1}$  범위에서 일정한 값을 갖는 것이 알려져 있고(11), 또한 양극산화시 기공이 형성될 때, 기공바닥의 활성층두께와 전압 사이에 2% 수산용액에서  $10.6 \text{ \AA V}^{-1}$ 의 관계가 성립하고,(9) 기공을 형성하지 않는 전해액에서 활성층두께와 전압 사이에  $13.0 \text{ \AA V}^{-1}$ 의(11) 관계가 성립하는 것이 알려져 있다. 이 두께차에 의한 전장 세기에 의해 기공이 계속 성장한다고 볼 수 있으므로 그림 3-1의 기하학적 모델에서,

$$E = \frac{Vi}{10.6Vi} = \frac{Vi}{13.0Vi \frac{Pi}{2} \frac{(1 - \cos \frac{\theta}{2})}{\sin \frac{\theta}{2}}} \dots\dots(1)$$

$V_i$  : 양극에 가해진 전압

$P_i$  : 기공 직경

$\theta$  : 기공바닥의 곡률각

(1)식이 성립한다. (1)식을 기공직경  $P_i$ 에 대해 정리하면

$$P_i = 2 \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{(1 - \cos \frac{\theta}{2})} \cdot 2.4 \cdot V_i \dots\dots (2)$$

(2)식으로 나타낸다. cell 직경은 그림 3-b에서 구하면

$$C_i = P_i + 2 \cdot \sin \frac{\theta}{2} \cdot 10.6 \cdot V_i \dots\dots (3)$$

(3)식으로 표시될 수 있다. (2)식과 (3)식에 단면사진에서 구한  $\theta$  값  $120^\circ \pm 5^\circ$  를 대입하면 기공과 cell 직경은

$$P_i = 8.32 V_i \quad (4)$$

$$C_i = 26.80 V_i \quad (5)$$

(4), (5)식으로 나타낸다. 박순(6)에 의한 기공과 cell 직경의 전압과의 관계를 최소지승법으로 구해보면,

$$P_i(\text{exp}) = 8.01 V_i + 70 \quad (6)$$

$$C_i(\text{exp}) = 22.09 V_i + 186 \quad (7)$$

각각 (6), (7)식으로 나타나는데 이를 (5), (6)식과 비교한 것이 그림 4이다. 그림 4에서 보면 실험오차 내에서 두식이 잘 일치하고 있다. 그러나, 실험식 (6), (7)식은 원점을 지나지 않는데 대해 이론식 (4), (5)식은 원점을 지나고 있다. 이는 30 V이하 저전압의 경우 앞에서 채택한  $\theta$  값이 달라질 수 있고 또 활성층두께가 얇으므로 수화영향에 의한 용해거동이 앞의 모델을 적용하기가 곤란하기 때문인 것으로 생각된다. 30 V 이상에서는 (4), (5)식은 실험치와 비교적 잘 일치하는 것으로 볼 수 있다.

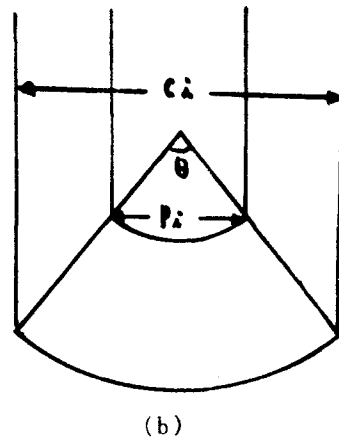
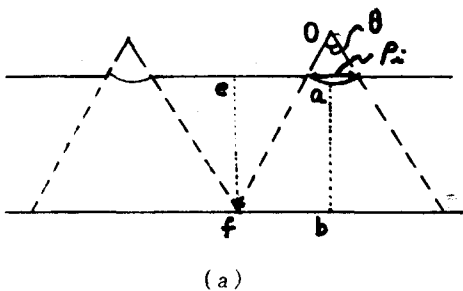


Fig.3. Schematic model of the cell and the pore  
(a) the initiation stages of pore  
(b) the cell and pore model at steady state.

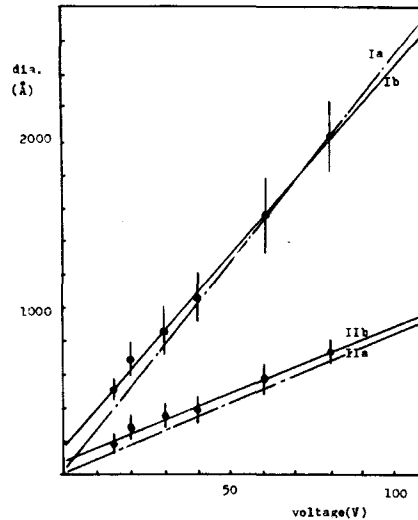


Fig.4. The diameter changes of the pore and the cell with the changes of the applied voltage  
I a : the theoretical cell dia.  
I b : the experimental cell dia.  
II a : the theoretical pore dia.  
II b : the experimental pore dia.

4. 결 론

알루미늄을 양극산화할 때 표면에 수직방향으로 기공들이 평행하게 성장하는 현상을 이용하여 다공성격막을 제조하기 위한 실험을 했다. 20℃, 2% 수산용액에서 정전압을 유지하면서 양극산화하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 알루미늄 양극산화막을 격막으로 사용하기 위해서는 박막을 완전히 관통하는 기공조직이 필요하므로 이러한 관통된 기공조직을 얻기 위해 알루미늄 판의 앞뒷면에서 동시에 기공을 형성시켰다. 이때 전해시간을 오래해주면 막중간부분의 활성층이 다공층으로 바뀌는 현상이 나타났다.

2. 알루미늄 양극산화막을 기체분리용 격막으로 사용하기 위해서는 기공직경과 기공밀도에 따르는 격막특성 및 기계적 강도가 가장 큰 문제가 된다. 저전압에서 제조된 것은 격막으로서의 특성은 좋지만 전해시간이 길어져 기계적성질이 나쁘고, 고전압에서 제조된 것은 전해시간이 짧아 기계적성질은 좋지만 기공직경이 크고 기공밀도가 낮아 격막으로서의 특성이 나쁘다. 본 실험에서는 양극산화도중 전압을 바꾸어 줄때, 기공과 cell의 직경 및 밀도가 바뀌진 전압에 따르는 크기를 갖는 것을 알 수 있었다. 따라서 저전압에서 고전압으로 양극산화전압을 변화시켜 줌으로써 기공직경이 작고 기공밀도가 높으면서 기계적성질이 양호한 격막을 얻을 수 있었다.

3. 전압에 따르는 기공 및 cell 직경의 변화를 field-assisted dissolution 개념을 도입하여 단순한 기하학적 모델에서 정량적으로 고찰해왔다. 여기서 기공직경은  $Pi = 8.32 Vi$ , cell 직경은  $Ci = 26.80 Vi$ 의 식을 얻었는데, 이 두식은 30V 이상에서는 실험치와 잘 일치하는 것으로 나타나고, 30V이하에서는 실험치와 차이를 보이는 것으로 나타났다.

후기 : 이 연구는 한국과학재단의 1979년도 연구비 후원으로 이루어졌음을 밝히며 재단의 관계 제위께 사의를 표하는 바입니다.

참고문헌

1. M.Martensson, K.E.Holmberg, C.Löfman and E.I.Eriksson ; "Peaceful Uses of Atomic Energy" Proc. 2nd U.N., Int. Conf., 4, 395, Geneva (1958)
2. Alan W. Smith ; J. Electrochem. Soc., 120, 1068 (1973)
3. F.Keller, M.S.Hunter, and D.L. Robin-

- son ; J. Electrochem. Soc., 100, 411 (1953)
4. J.P. O'sullivan and G.C. Wood ; Proc. Roy. Soc. Lond. A., 317, 511 (1970)
5. P. Neufeld and H.O. Ali ; Trans. Inst. Metal Finishing., 48, 175 (1970)
6. 박순, 강탁 ; 금속표면처리, 12, 167 (1979)
7. 이동녕, 이진형, 강일구 ; 대한 금속학회지, 11, 348 (1973)
8. K.N. Rai and E. Ruckenstein ; J. of Catalysis, 40, 117 (1975)
9. A. Dekker and A. Middelhoek ; J. Electrochem. Soc., 117, 440 (1970)
10. T.P. Hoar and J. Yahalom ; J. Electrochem. Soc., 110, 614 (1963)
11. J.W. Diggle, T.C. Downie, and C.W. Goulding ; Chem. Rev., 69, 366 (1969)
12. 高橋俊郎, 長野年宏, 池ヶ谷正志, 田賀井秀夫 金屬表面技術, 24, 34 (1973)
13. 馬場宣良 ; 金屬表面技術, 24, 34 (1973)
14. Y.F. Chu and E. Ruckenstein ; J. of Catalysis, 41, 384 (1976)
15. S.K. Ihm and E. Ruckenstein ; J. of Colloid & Interfa. Science., 61, 146 (1977)
16. 馬場宣良 ; 金屬表面技術, 26, 224 (1975)
17. 최창균 ; "격막을 이용한 기체혼합물 분리에 관한 연구" 서울대학교 공과대학 (1979)
18. C.E. Michelson ; J. Electrochem. Soc., 115, 213 (1968)
19. J.F. Murphy and C.E. Michelson ; Proc. of Conference on Anodizing Aluminum, University of Nottingham, September 1961. Aluminum Development Association, London (1962), P. 83
20. T.A. Renshaw ; J. Electrochem. Soc., 108, 185 (1961)
21. 永山政一, 高橋英明, 甲田満 ; 金屬表面技術, 30, 438 (1979)
22. A.J. Brock and G.C. Wood ; Electrochimica Acta., 12, 395 (1967)
23. C.J. Dell'Oca and P.J. Fleming ; J. Electrochem. Soc., 123, 1487 (1976)