

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 14, No. 1, Mar. 1985.

〈研究論文〉

말론산에서 경질양극산화처리*

정용수** · 이종권** · 권식철**

(Hard Anodizing Treatment in Malonic Acid Bath*)

Yong Soo Jeong** · Jong Kwon Lee** · Sik Chol Kwon**

ABSTRACT

This research was conducted with an effort to find out a new hard anodizing process operating at room temperature in comparison with conventional hard anodizing method using a sulfuric acid bath which demands an additional refrigerating facility and its maintenance.

Malonic acid bath was employed in this study as one of the promising hard anodizing baths. The thickness and the hardness of the oxide film on the aluminium were investigated with the variations of each anodizing process variable such as bath concentration of 1 to 3 mole malonic acid and bath temperature from 40 to 60°C. The modification of anodizing voltage was afforded to improve the thickness and the hardness of the film.

The oxide film was identified as an amorphous alumina by means of X-ray diffraction analysis. The thickness of the film was increased and the hardness of the film was decreased with an increasing malonic concentration and bath temperature. The hardness of the oxide film was found to be closely related to the porosity of the oxide film. The hardness was decreased with increasing porosity. Some incremental hardness of Hv50 was observed by applying the pulsed wave voltage instead of the conventional direct current method and this phenomena was discussed with the help of current recovery theory. The present study showed that the comparable high hardness of 670Hv was obtainable with a malonic acid bath of 1 mole concentration and the operating temperature of 40°C.

I. 서 론

알루미늄의 양극산화 처리법은 1923년 영국의 Bengough와 Stuart(1)가 크롬산법으로, 일본의 鯨井恒太郎과 植木栄(2)이 수산법으로 각각 특허를 얻었으며, 오늘

날은 수정된 형태로 이용되고 있으며, 1927년 영국의 Gower가 현재에도 가장 널리 이용하고 있는 황산법을 개발하였다. 1930년대에는 새로운 공정이 많이 개발되었으나 몇가지 공정만이 상업적으로 이용되고 있을 뿐이다. 그 후 2차 세계대전을 전후하여 양극산화처리법은 상당히 발전되었으며, 그 중에도 높은 경도와 내마멸성을 갖는 경질 양극산화처리법이 Martin Hardcoat

* 본 논문은 한국부식학회 추계학술 발표회에 발표한 논문임
(1983. 10. 29, 경북대학교)

** 한국기계연구소 표면처리실

(3), Alumilite(4), Sanford Hardcoat(5), Hardas(6) 법이 개발되어 현재까지 사용되어 오고 있다. 경질 양극산화처리법은 피막의 경도가 높고 내마멸성이 좋은 산화피막을 형성할 수 있기 때문에 항공기 부품, 자동차 부품, 고속기계 부품 및 우주산업 분야에도 많이 응용되고 있다. 일반적으로 경질 양극산화법은 저온(0℃ 이하)의 황산욕에서 처리되고 있으나, 피막이 형성될 때 급격한 욱은 상승이 Joule열에 의해 생기게 되고 이로 인해 산화피막의 용해작용이 수반된다. 이러한 용해작용을 줄이기 위해 냉각 및 격렬한 교반장치가 요구되며, 욱은 유지를 위한 냉각 설비 및 운영비가 많이 들게 된다. 또한 산화피막이 저온에서 형성되었기 때문에 소지와 산화피막간의 열팽창계수의 차이에 의해 균열이 쉽게 일어나는 단점이 있다.

본 연구에서는 특별한 온도 제어장치를 사용하지 않고 경질 양극산화피막의 생성법을 연구하기 위하여 40~60℃의 욱온에서 전해액을 말론산으로 하여 양극산화처리를 하였다. 말론산욕에서 최적 양극산화처리 조건을 얻기 위해 전해시간, 욱온도, 전해액 농도를 변화시켜 실험하였으며, 직류에 구형파를 중첩시켜서 전원공급 파형변화에 따른 피막물성의 영향도 조사 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편준비 및 전처리

본 실험에서 사용된 시료는 Table 1과 같은 화학조성을 갖는 시판용 순 알루미늄이며, 두께 1mm 폭 100×50mm로 절단하여 사용하였다. 이때 균일한 표면조건을 얻기 위하여 탈지, 에칭, 스마트제거의 순으로 Table 2의 작업조건으로 처리하였다. 이렇게 전처리된 시편은 양극산화처리를 할때까지 1% Potassium Dichro

mate 수용액에 보관하여 공기중에서의 산화되는 것을 막았으며, 양극산화처리 직전에 증류수로 세척하였다.

2-2. 실험장치

경질 양극산화피막처리를 하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치를 제작·사용하였으며, 산화피막이 형성될때

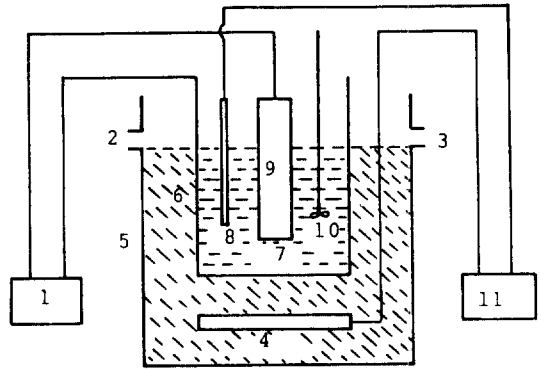


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for malonic acid bath.

1. Programmable power supply
2. Water inlet
3. Water outlet
4. Heater
5. Water tank
6. Cathode (Pb tank)
7. Electrolyte
8. Temp. sensor (Pt 100 Ω)
9. Anode (Aluminium)
10. Stirrer
11. Temp. controller and temp. indicator

Table 1. Chemical Composition of Aluminium Plate.

Element	Cu	Mg	Si	Mn	Zn	Fe	Al
Composition (Wt%)	0.003	0.008	0.110	0.008	0.009	0.22	Bal.

Table 2. Pretreatment Condition

Cleaning	NaOH 1%, Na ₂ PO ₄ · 12H ₂ O 2.5%, Sodium Silicate 0.5%, C ₁₂ H ₁₁ , C ₈ H ₄ , SO ₃ Na 0.25%, 60-80℃, 12 min
Etching	NaOH 5%, NaNO ₂ 4%, C ₂ H ₄ O ₄ 0.1% 55-60℃, 1-5min.
Desmutting	H ₂ SO ₄ 15%, CrO ₃ 6%

발생하는 Joule 열로 인하여 전해액의 온도상승을 막기 위해 냉각수 순환 및 교반장치를 부착하였으며, 음극은 납판을 사용하였다. 전원공급장치는 정전압과 정전류조절이 가능하고 직류에 구형파중첩 및 구형파의 Duty Ratio 변화가 되도록 설계·제작되었으며, 최대전압과 전류는 각각 200V와 20A이다.

2-3. 양극산화피막처리

말론산 전해액을 사용하여 농도를 1, 2, 3 Mole로 하고, 욕온도는 40, 50, 60℃로, 전해시간은 10~60분간 처리하여, 피막두께, 피막경도 및 표면조직의 변화를 관찰하였다. 또 85V 직류전압에서 형성된 피막과 50V 직류에 35V, 0.1Hz의 구형파를 Fig. 2와 같이 중첩시켜 Duty Ratio (T_1 과 T_2 의 비)를 2:8, 3.5:6.5, 5

:5로 변화시켰을 때 형성된 피막의 두께 및 경도변화를 비교하였다.

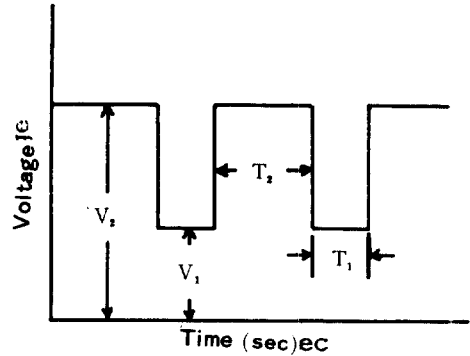


Fig. 2 Electric-wave form used in organic acid bath.

Table 3. Thickness Variation with T_1 and T_2 in 2M Malonic Acid Bath ($V_1 = 50V, V_2 = 85V$)

(μm)

Temp.	Duty Ratio	T_1	T_2	T_1	T_2	T_1	T_2	T_1	T_2
		0 sec	10 sec	2 sec	8 sec	3.5 sec	6.5 sec	5 sec	5 sec
40℃			36.8		30.2		24.2		17.3
50℃			70		55.7		34.1		20.5
60℃			89.1		72.4		57.2		35.4

2-4. 두께 및 경도

양극산화처리된 피막의 두께는 와류식 두께측정기(Pemascope EW, 독일 Fisher사)를 사용하여 5회 측정 후 그 평균값을 취하였다. 또한 피막의 경도는 절단된 시편의 단면을 열경화형 에이크라이트 분말로 Mounting 한 후, Diamond분말로 Polishing 하여 Microviscous 경도계(Metallux II, 독일 Leitz사)를 사용하여 25g 하중으로 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다.

2-5 피막의 조직관찰 및 X-Ray Diffraction Pattern

양극산화처리된 피막의 기공과 그 단면을 관찰하기 위하여 표면과 V자형으로 깎은 파단면을 약 100 Å 정도 Gold Sputtering 을 한 후 주사전자현미경(JSM35)으로 관찰하였다.

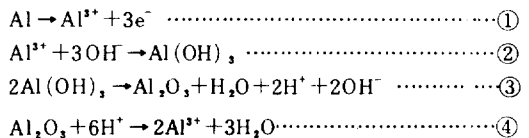
말론산욕에서 형성된 산화피막층의 상(phase)을, X-Ray Diffractometer(JDX-8E)로 Tube전압 30KV, Tube 전류 15mA, Cu Target와 Ni Filter 를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄 표면에 생성된 산화피막은 전해질 조성, 농도, 알루미늄 소재의 화학성분, 전해시간, 욕온도에 따라 그 색상이 다르게 나타난다. 말론산욕에서 생성된 산화피막은 대체로 청동색을 띄는 것을 관찰할 수 있었으며, 두께가 증가함에 따라 색이 짙게 나타났다. 같은 두께에서도 전해액 농도가 짙어지고 욕온도가 낮아지면 산화피막의 색은 짙어졌다. 이때 표면의 균열은 본 실험에서 얻었던 최대두께 90 μm 까지는 관찰되지 않았다.

3-1. 피막두께

전기화학적인 견지에서 다공질 알루미늄 양극산화피막은 pH4보다 적은 묽은 전해액에서 생성되는데 McDonald와 Butler의 해석과 Pourbaix의 해석에 따르면 다음과 같은 반응을 포함한다. (7)



반응 ①은 알루미늄(Al)이 이온화되는 과정으로, 생성된 전자는 양극에 흡수되고 음극에서 재 투입되며, 반응 ②는 화학적 반응으로 Al^{3+} 나 OH^- 이온이 산화물을 통해 확산되어야 하며, 반응 ③은 생성된 $Al(OH)_3$ 가 자유 H_2O 나 혹은 H^+ 와 OH^- 를 내어 놓으면서 Al_2O_3 를 생성하고, 이때 발생된 H^+ 는 반응 ④에 의해 Al_2O_3 의 용해반응을 일으킨다. ①~③식에 의한 피막의 생성속도는 전류밀도와 전해시간에 비례하며, ④식에 의한 용해속도는 용해력, 즉 욱온도와 전해액 농도 등에 관계되며, 생성된 산화피막의 최종두께는 전류밀도, 전해액 농도, 온도등과 밀접한 관계가 있다.

Fig. 3은 2M 말론산에서 50°C와 60°C의 욱온도로 양극산화처리를 하였을때 양극산화처리 시간에 따른 피막 두께 변화를 나타낸 것이다. 산화피막의 두께는 전해시간이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 황산욕에서는 전해시간에 따라 피막의 두께는 용해작용을 수반하기 때문에 직선적으로 증가하지 않는 것으로 알려졌다(8). 그러나 말론산욕에서는 황산욕에 비해 비교적 pH가 높고 전해욕 자체의 화학적 용해작용이 극심하지 않기 때문에 피막의 두께는 전해시간에 비례하여 직선적으로 증가하게 되는 것으로 생각된다. 또한 Duty Ratio를 변화시킨 직류에

구형파를 중첩시킨 경우에도 산화피막의 두께증가는 전해시간에 따라 직선적으로 나타났다.

Fig. 4는 1~3M 말론산욕에서 욱온도가 40~60°C의 범위로 전해하였을때 전해액의 농도와 온도에 따른 피막두께의 변화를 나타낸 것이다. 산화피막의 두께는 말론산 농도의 증가와 욱온의 상승에 따라 증가 하였으며, 이것은 물 분자의 해리를 돕는 음이온의 수가 증가하고, 전해욕중에 양극산화반응에 참가하는 OH^- , O^{2-} 및 유기산 음이온 (COO^-)이 증가하고 이온의 이동성역시 증가하기 때문에 피막의 성장속도가 큰 것을 볼 수 있다. 그러나 온도가 50°C 이상이고 농도가 2M 이상에서의 피막두께는 더 이상 증가하지 않는데, 이는 전해액 농도의 증가로 pH가 작아지고 동시에 H^+ 이온의 활동도(Activity)가 증가하게 되어 식 ④와 같이 피막의 용해작용이 심하여 더 이상 피막두께가 증가하지 않는 것으로 생각된다. 또한 60°C 이상의 고온에서는 말론산의 화학적 용해작용이 활발해질 뿐만 아니라 말론산이 초산으로 분해되어 화학적 용해작용이 더욱 촉진된다고 보고된 바가 있다(9).

직류에 교류를 중첩시키면 전류효율이 증가하며 짧은 시간에 두꺼운 피막을 얻을 수 있고 피막경도 또한 향상된다고 보고되어 있다(10)(11)(12)(13). 본 실험에서는 50

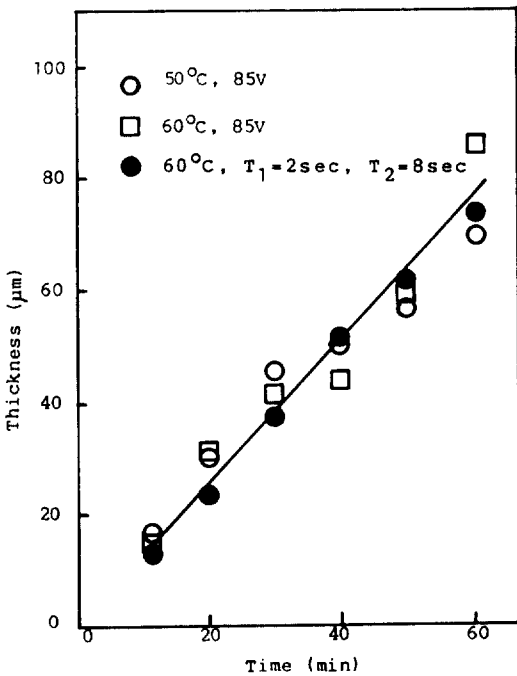


Fig. 3 Thickness-time relationships at various anodizing conditions in 2M malonic acid.

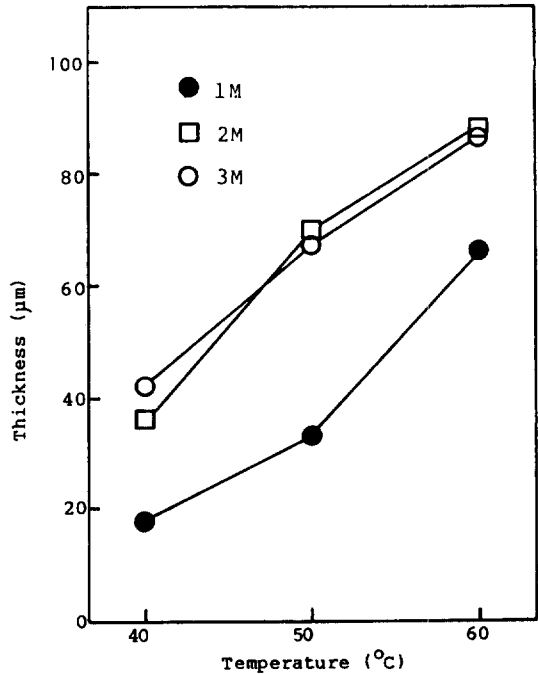


Fig. 4 Thickness-temperature relationships at various concentrations of malonic acid. (V = 85V DC, 60min)

V 직류전압에 35V 구형파를 중첩시켜 Duty Ratio를 $T_1=2초 : T_2=8초$, $T_1=3.5초 : T_2=6.5초$, $T_1=5초 : T_2=5초$ (Fig. 2 참조)를 85V 직류전압과 비교 도시한 도표가 Table 3이며, 이때 전해액 농도는 2M 말론산이었다. 여기서 각 파형에 따른 두께변화는 廣地(12) 등의 결과와 달리 Duty Ratio가 감소할수록 두께가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 85V 직류전압에 비해 50V 직류전압에 35V 구형파 중첩이 기공을 통한 이온의 확산이 더 용이하지 못하기 때문인 것으로 판단되며, 즉 전류회복현상(14)이 충분치 못하기 때문에 산화할 때 발생하는 Joule 열을 충분히 흡수하지 못했기 때문으로 생각된다. 현재 橫山(15)(16)는 효과적인 전류회복현상을 이용한 공정을 개발한 바가 있다.

3-2. 피막경도

Fig. 5는 60°C의 2M 말론산욕에서 85V 정전압하에서 1시간동안 양극산화처리한 피막의 경도를 소지로 부터 표면으로 향하는 거리에 따라 측정한 값을 나타낸 것이다. 피막의 경도는 소지와 산화층 계면에서 가장 높은 값을 나타내고 있으며 산화피막 표면으로 갈수록 작아지는 것을 알 수 있다. 피막의 경도는 기공도 (단위체

적당 기공의 체적)에 의해 가장 큰 영향을 받으며, 피막의 기공도는 전해시간, 욕온도, 전압, 전해액 농도등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(17)(18)(19). Fig. 5와 같이 계면쪽보다 표면쪽이 경도가 낮은 것은 Paolini 등(20)의 주장과 같이 표면쪽의 기공은 이온의 공급이 원활하여 식④에 의한 용해작용이 극심하여 기공이 커지기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 욕온도와 말론산의 농도에 따른 피막경도의 변화를 나타낸 것이다. 욕온이 증가하면 피막의 경도가 감소하며, 또한 액의 농도가 증가하면 피막의 경도가 감소하였으나, 그 정도는 욕온변화보다 적은 것을 알 수 있다. 이와같이 욕의 온도와 농도가 증가하면 기공이 커지게 되는데 이는 액의 활성도가 높아지고 H⁺이온의 수가 증가하여 산화피막층의 용해가 촉진되기 때문으로 생각된다. 즉 기공의 수가 일정하고 기공이 커지게 되면 상대적으로 기공도는 커진다. 피막의 경도는 기공도의 크기와 반비례하므로 작아지게 되는 것이다. Fig. 4와 Fig. 6을 비교하면 욕온과 농도가 증가함에 따라 피막두께는 커지나 경도는 감소하는 것을 알 수 있는데 이와같은 결과는 욕온과 농도증가에 따라 이온수송량

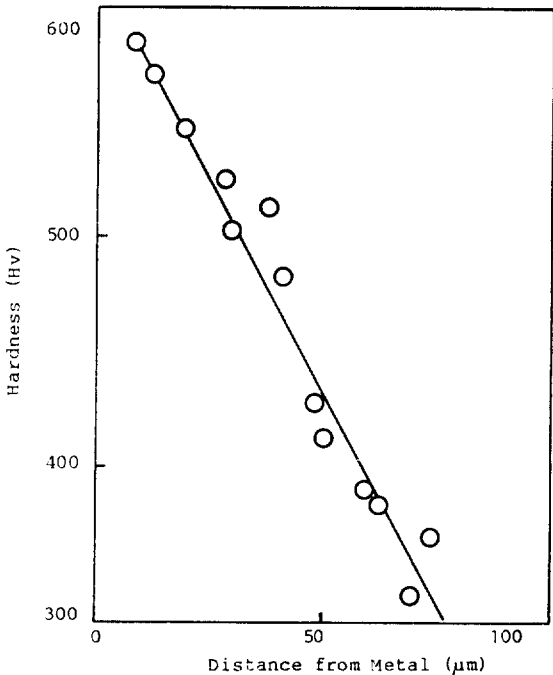


Fig. 5 Hardness transition curve of anodic oxide film produced in 2M malonic acid bath at 60°C. (V=85V DC, 60min)

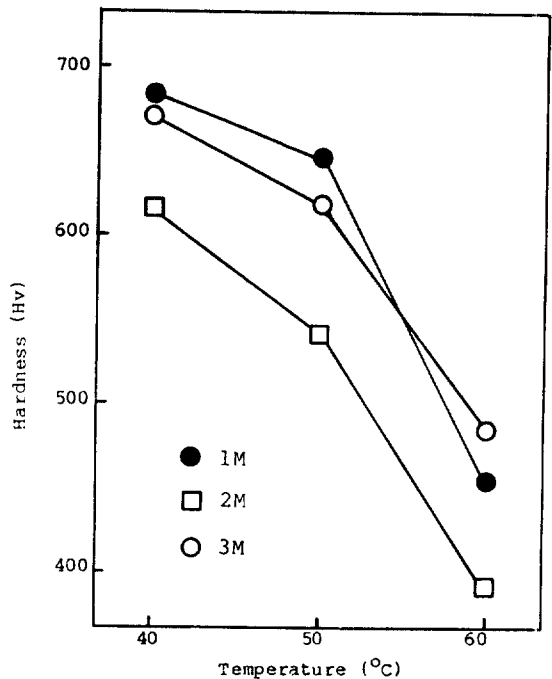


Fig. 6 Hardness-temperature relationships in various concentrations of malonic acid bath. (V=85V DC, 60min)

이 증가하여 피막의 두께는 증가하지만, 이와 동시에 피막층의 용해량도 증가하여 기공에서의 H⁺ 이온이 활성화되므로 기공도가 커지고 피막의 경도는 작아지게 되는 것이다. 또한 직류에 구형파를 중첩시켰을때 직류만을 사용한 경우보다 대체로 낮게 나타났으나, 1M 말론산욕에서 V₁=50V, V₂=85V이고 T₁=2초, T₂=8초의 Duty Ratio로, 전해욕온도가 40℃로 양극산화처리 하였을 경우 직류만을 사용하였을 경우보다는 Hv50 정도 더 큰 경도를 얻었다. 이것은 80V에서 50V로 떨어졌을때 전류회복의 정체가동한 피막용해작용을 순간적으로 억제하여 기공의 용해작용을 방해함으로써 기공도는 감소하고 따라서 피막의 경도가 증가하는 것으로 생각되며, 더욱 깊은 연구가 되어야 할 것으로 생각된다.

3-3. 피막의 조직관찰

Fig. 7은 다공질 산화피막의 단면을 관찰한 것이다.

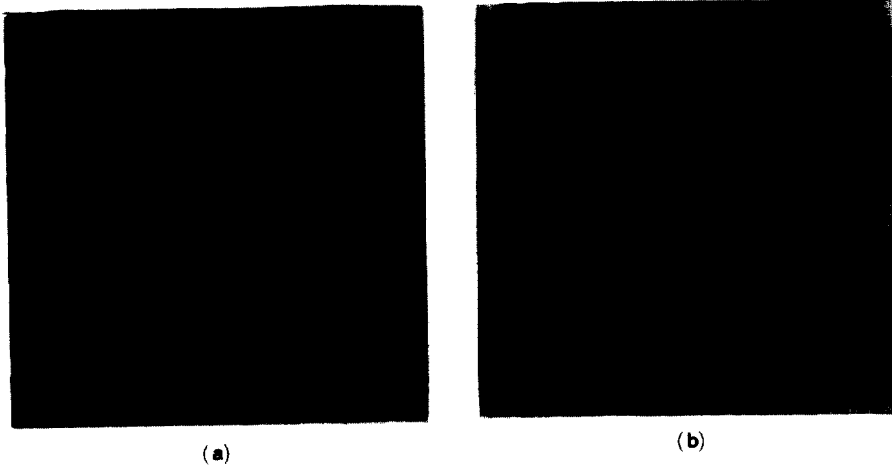


Fig. 7 Scanning electron micrographs of cross section of anodic oxide film obtained.

- (a) After 2hr. anodizing in 180g/l H₂SO₄ Bath at 50°C (1A/dm²)
- (b) After 1hr. anodizing in 2M malonic acid bath at 50°C (85V)

Fig. 8은 양극산화처리 시간에 따른 기공의 변화를 나타낸 것이다. 전해시간이 길어질수록 기공이 커지게 되는 것은 피막표면에서 용해작용이 심하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 5에서 설명한 바와 같이 소지와 산화피막층간의 계면에서 부터 피막표면으로 감에따라 경도가 감소하는 것은 기공도의 변화때문인 것으로서 이는 Fig. 8의 기공의 크기 및 기공도의 변화로 부터 쉽게 알 수 있다. 즉 기공도가 증가할수록 피막의 경도는

a)는 180g/l 황산욕에서 5℃, 1A/dm², 2시간 동안 양극산화처리한 피막단면 조직을 나타내고 있으며, b)는 2M 말론산욕에서 50℃, 85V, 1시간동안 처리한 단면 조직을 나타낸 것이다. 황산욕에서의 기공의 크기는 본 사진에서는 잘 관측하기 어려우나 대개 120A 정도로 작은 것으로 알려져 있고 cell의 크기는 약 360Å로 Diggle(20)의 측정치와 잘 일치하였으며, 말론산 욕에서는 기공의 크기는 약 450Å, Cell의 크기는 약 2100Å이었다. 이로부터 말론산욕에서의 기공도는 황산욕에서의 기공도에 비해 1/10정도밖에 안된다. 그러므로 Fukuda(17)(18)등이 주장한 바와 같이 피막의 경도는 기공도의 밀접한 관계가 있다는 것이 Fig. 7로 부터 확인되었다. 이때 황산욕에서 형성된 피막의 경도는 Hv465 말론산 욕에서는 Hv540으로 Hv75정도 더 높은 경도값을 나타냈다.

감소한다.

Fig. 9는 욕온변화에 따른 피막표면의 기공변화를 나타낸 것이다. Fig. 9의 기공변화로 부터 Fig. 6의 온도에 따른 피막경도 변화를 비교하여 본다면 욕온이 상승할수록 기공은 커지고 따라서 기공도가 증가하기 때문에 피막의 경도는 작아진다고 볼 수 있다.

Fig. 10은 말론산의 농도변화에 따른 기공의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 3M 말론산 농도보다 2M

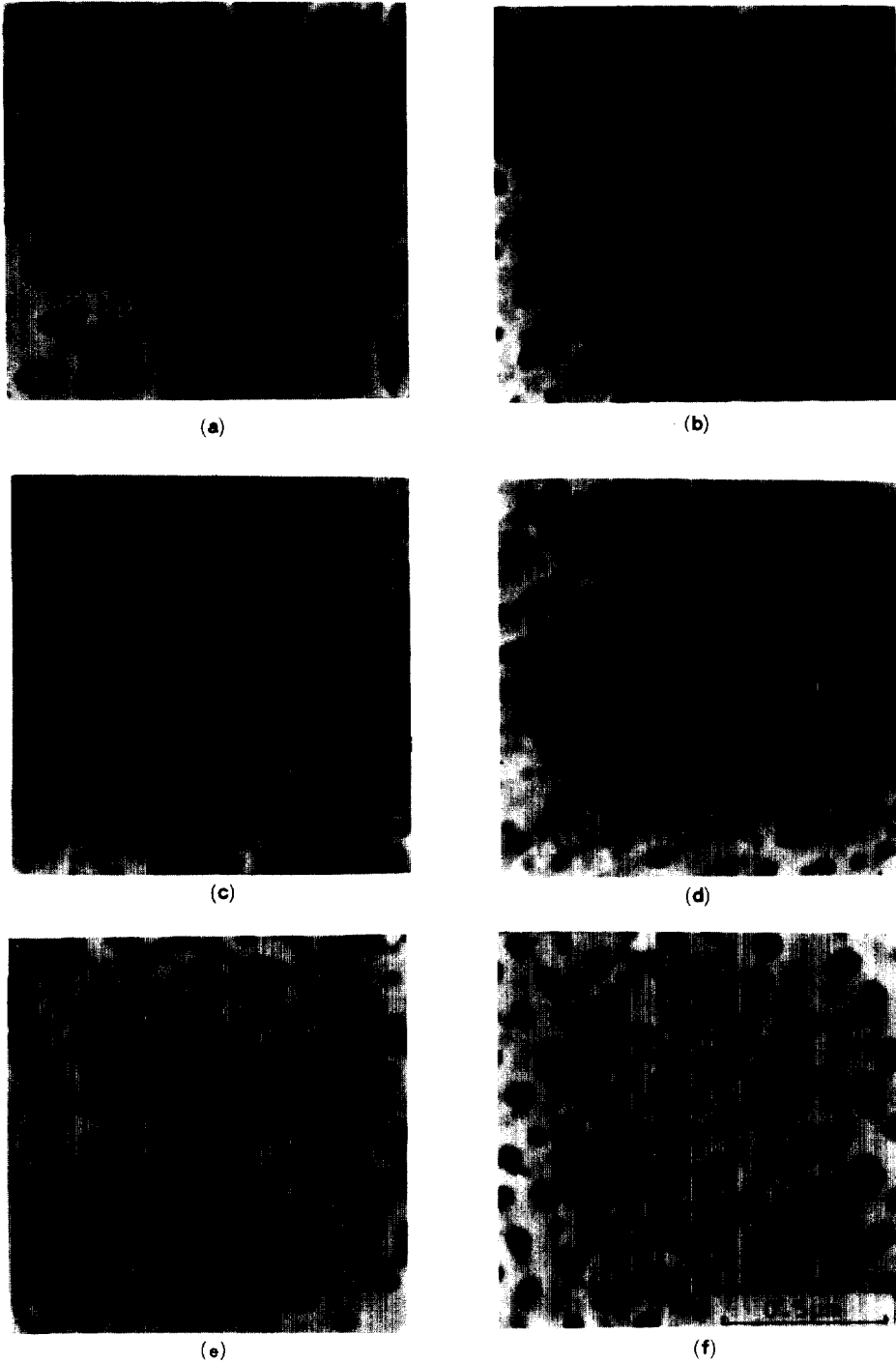
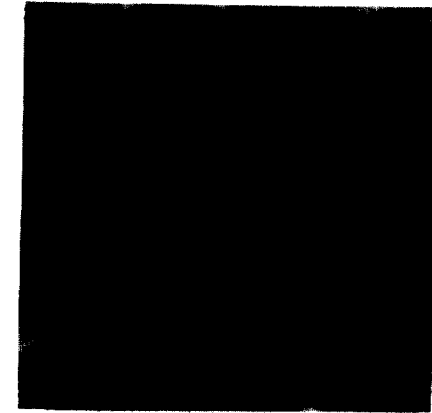
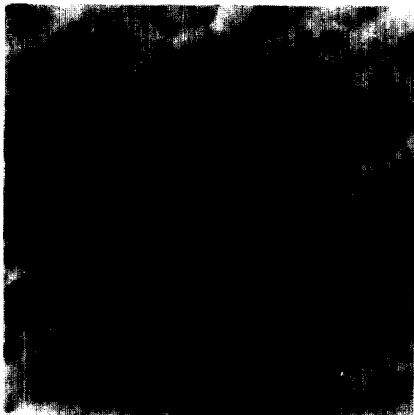


Fig. 8 Variation of pore size with anodizing time in 3M malonic acid bath at 60°C (85V)

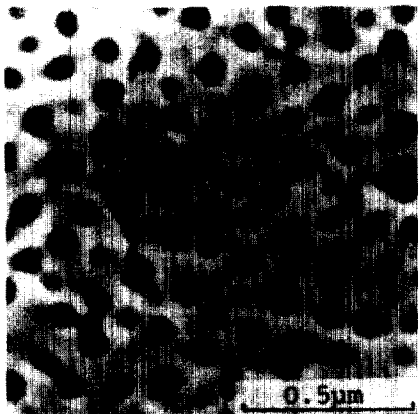
- (a) 10min. (b) 20min. (c) 30min.
(d) 40min. (e) 50min. (f) 60min.



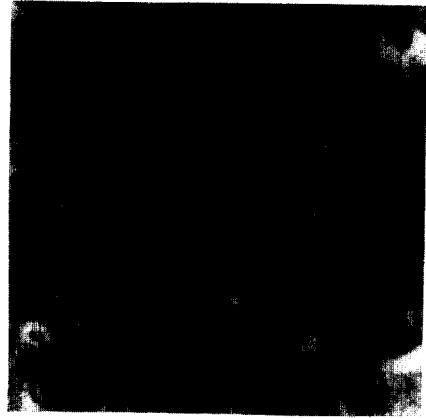
(a)



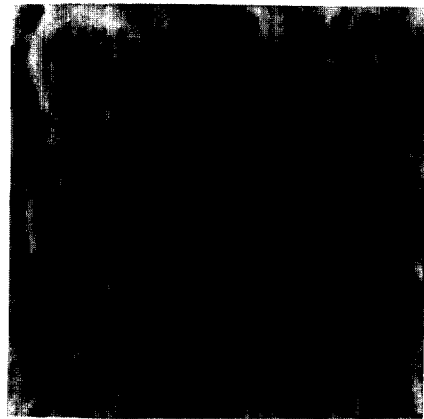
(b)



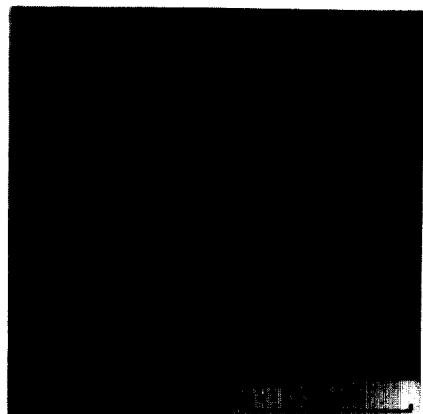
(c)



(a)



(b)



(c)

Fig. 9 Variation of pore size with bath temperature after 60min. in 3M malonic acid bath (85V)
(a) 40°C (b) 50°C (c) 60°C

Fig. 10 Variation of pore size with concentration after 60min. in malonic acid bath at 50°C (85V)
(a) 1M (b) 2M (c) 3M

의 농도에서 피막의 경도가 낮게 나타났는데, Fig. 10의 기공의 크기로 부터 3M 말론산에서 형성된 피막의 기공도가 2M의 농도에서 보다도 더 크기 때문인 것으로 설명될 수 있다.

3-4. X-Ray Diffraction Pattern

Fig. 11은 말론산욕에서 형성된 양극산화 피막을 200, 400, 및 600°C에서 진공 열처리한 시편의 X-Ray Di-

ffraction Pattern을 나타낸 것이다. 상온에서 형성된 시료와 열처리된 각각의 시료들은 결정형 Al_2O_3 의 Peak는 전혀 나타나지 않았으며, 다른 연구보고 (22)(23)의 결과와 같이 비정질 Al_2O_3 인 것으로 나타났다. 특히 내식성, 내마모성 및 경도를 향상시키기 위해 $\gamma-Al_2O_3$ (24)나 $\alpha-Al_2O_3$ (25)의 형성법이 양극산화처리방법에 의해 많이 연구되고 있으며 또한 열처리온도의 증가에 따라서도 피막의 경도가 증가된다고 보고되어 있다(26).

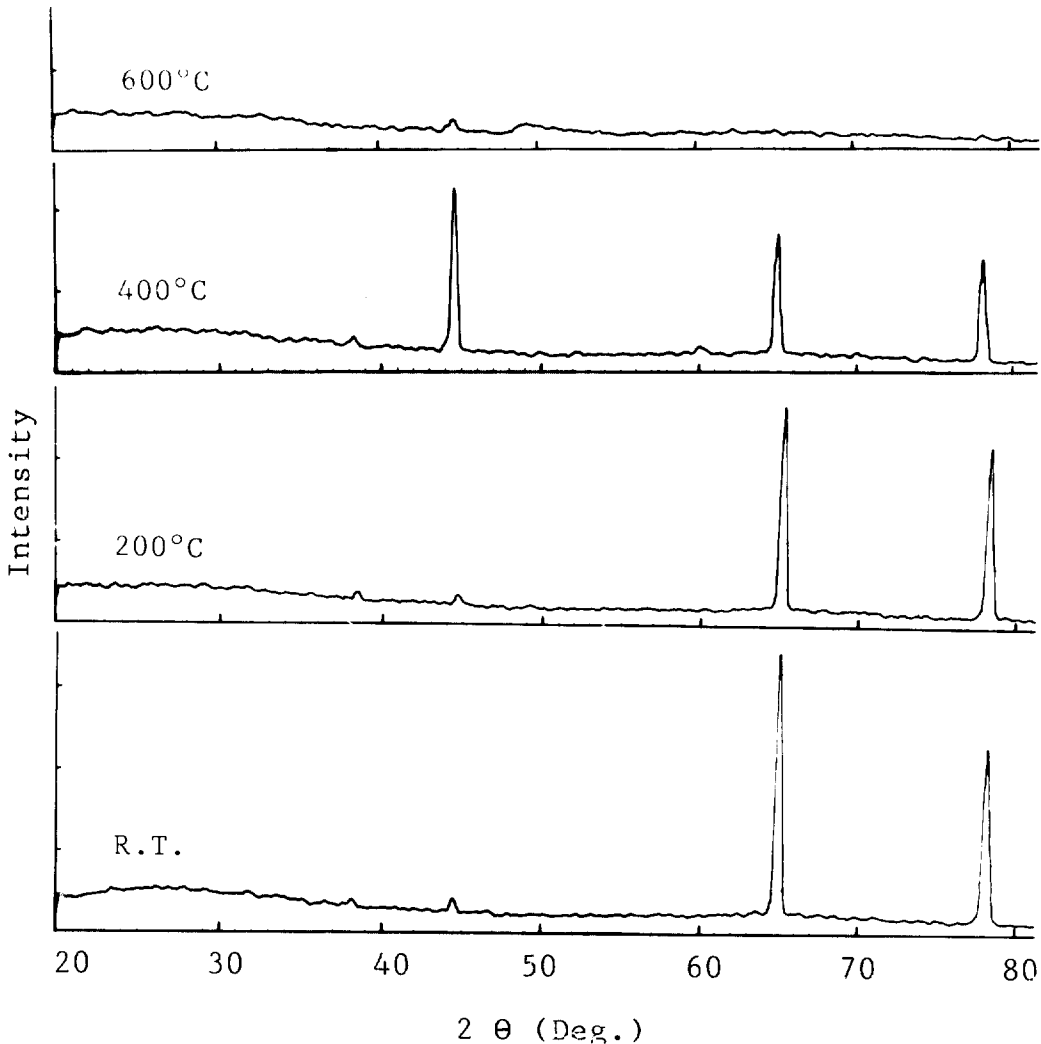


Fig. 11 X-ray diffraction patterns for heat treated anodic film of aluminium.

4. 결 론

말론산욕에서 양극산화처리된 산화피막은 비정질 Al₂O₃로 확인되었으며, 그 피막의 두께성장은 전해시간에 따라 직선적으로 증가하였다. 또한 말론산 농도 및 온도의 증가에 따라 피막의 두께는 증가하는 경향이 나타났다.

피막의 경도는 욕온도에 따라 감소하였으며 말론산 농도의 증가에 따라 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 피막의 경도가 피막층의 기공도와 직접적인 관계가 있으며, 기공도가 감소할수록 피막의 경도는 증가한다.

50V 직류전압에 35V 구형파를 중첩하여 양극산화처리 하였을 때 피막두께 변화에 큰 영향을 미치지 않았으며, 1M 말론산욕에서 욕온 40℃, V₁=50V, V₂=85V 이고 T₁=2초, T₂=8초의 Duty Ratio로 양극산화처리 하였을 경우 직류만을 사용하였을 경우보다 Hv50정도 더 큰 경도를 얻었다.

본 연구에서 40℃, 1M 말론산욕에서 피막의 최대경도가 얻어졌으며, 그 값은 Hv670이었다.

5. 참 고 문 헌

- 1) Brit. Pat., 223, 944 (1923)
- 2) 日本特許, 61, 920(1923)
- 3) S. Werniek, R. Pinner, Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys(1964)
- 4) L. F. Spencer, Metal Finishing, 52(1968), 58
- 5) U. S. Pat, 4, 128, 461(1978)
- 6) W. J. Campbell, J. Electrodepos. Soc., 28(1952), 273

- 7) KIMM Report, UCK5-109 C (1981)
- 8) KIMM Report, UCK 12-198. C (1982)
- 9) Brit Pat., 1, 173, 597 (1965)
- 10) U. S. Pat., 3, 597, 339(1971)
- 11) U. K. Pat., GB 2, 021, 150A (1979)
- 12) 廣地通明, 吉村長藏, 金屬表面技術, 31(1980), 377
- 13) 大久保敬吾, 金屬表面技術, 33(1980), 50
- 14) J. F. Murphy, C. E. Michelson, Conf. Anodizing Alium, Nottingham, 1961.
- 15) 横山一男, 金屬表面技術, 28(1977), 314
- 16) 日本特許 735, 119, 特許出願, 昭43年, 79, 342
- 17) Y. Fukuda, T. Fukushima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53(1980), 366
- 18) Y. S. Jeong, J. K. Lee, S. C. Kwon Proceedings of 3rd Asian Pacific Corrosion Control Conference, p607(1983), TAIPEI
- 19) J. M. Kape, M. Sc. Tech., A. R. I. C., A. I. M., Metallurgia, Nov., (1959), 181
- 20) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Chem. Review, 69(1969), 365
- 21) G. Paolini, M. Masoero, F. Sacchi, M. Paganelli, J. Electrochem. Soc., 112(1965), 32
- 22) 田賀井秀夫, 高橋俊郎, 長野年宏, 金屬表面技術, 21(1970), 555
- 23) 吉原秀雄, 金屬表面技術, 26(1975), 219
- 24) I. Mita, M. Yamada, The 60th Metal Finish Conference, The Metal Finish. Soc., Jpn, Nagoya, 20 Nov., (1979), Abstract No. B11
- 25) I. Mita, M. Yamada, Chemistry Lett., 123, (1981)
- 26) 大久保敬吾, 金屬表面技術, 28(1977), 212