

## Al 경질피막에 대한 ESCA조사 및 내마모성에 대한 연구

김영식 · 박용수 · 이순보\*

연세대학교 금속공학과

\*성균관대학교 화학과

### A Study of ESCA and Abrasion Resistance for Hard Anodized Aluminium Coatings

KIM, YOUNG SIK, PARK, YONG SOO, LEE, SOON BO\*

*Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.*

*\* Dept. of Chemistry, Sungkyunkwan Univ.*

Properties and compositions of hard anodized Al coatings formed at constant current in a mixed solution of oxalic acid and malonic acid were investigated. The cell sizes of the coatings were dependent on final forming voltages, and the thickness showed maximum values at 40°C. Hardness and abrasion resistance of the coatings have maximum values at 18°C and 50 minutes of reaction time, and a linear relationship was found between them. ESCA results show that C(1s) peaks are due to  $=C-O-$  and  $-C(=O)-$  bonds formed by decarboxylation of oxalic and malonic acids, and the driving force of decarboxylation is the temperature increase during the anodizing. Compositions of the coating were found to have Al:O:C ratio of 1:2:1.

## 1. 서 론

알루미늄은 산소와의 높은 친화력으로 표면에 산화피막을 형성하게 된다. 이러한 자연산화피막을 진보시켜 양극산화피막을 얻게 되면, 내식성과 내마모성 등이 향상되어 공업적으로 상당한 가치가 있는 성질을 띄게 된다. 이러한 양극산화로 생성된 피막은 일반적으로 기공이 없는 장벽층막과 기공이 존재하는 다공층막으로 나눌 수 있다. 전자에 속하는 용액은 구연산염 용액이나 붕산암모늄, 또는 말릭(Malic)과 글리콜(Glycol)을 포함하고 있는 여

러 가지의 유기용액이며, 후자에 속하는 용액은 황산, 옥살산, 크롬산 등이 대표적인 예이다. 그러나 장벽층막만을 형성시키는 용액중에서도 오랫동안 양극산화를 행하면 다공성막이 생기기 때문에 이러한 피막의 구분이 절대적인 것은 아니다<sup>1-4)</sup>.

장벽층의 두께는 전압에 의존하지만, 다공성막은 전류밀도, 시간 그리고 온도에 의존한다. 높은 온도(60~75°C)에서 얻은 피막은 얇고, 무르며 저항성이 적은 성질을 띄게 되나, 저온(0~5°C)에서 형성시킨 다공성막은 두껍고 치밀하며 경(硬)한 성질을 갖게 된다. 이것을 경질양극산화라 하며, 이러

한 경질피막을 더 높은 온도에서 얻기 위한 연구가 행해지고 있다. 한편 양극산화에 의해서 생성되는 피막중에는 사용한 용액중의 반응종이 혼입되어, 산화피막의 성분은 이론적인  $Al_2O_3$ 와는 다르게 되며, 피막의 여러 성질에 영향을 미친다.

따라서 본 연구에서는 대표적인 양극산화용액인 옥살산과 고온( $\sim 55^\circ C$ )에서도 경질피막을 얻을 수 있다고 보고된<sup>6)</sup> 말론산과의 혼합용액을 처리용액으로 선택하여, 다공성막의 구조를 전자현미경으로 관찰하였으며, ESCA를 이용하여 산화막 표면의 성분원소를 조사하였다. 또한 산화막의 두께 측정 및 경도시험, 그리고 내마모시험을 통해 반응시간과 반응온도가 피막의 여러 성질에 미치는 영향에 관해 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시편은 공업용 알루미늄합금으로서, A1235, A1050, A5005 합금의 세 가지이다. 그림 1은 양극산화실험장치의 개략도로서, 반응조로는 1ℓ짜리 둥근 유리관을 사용했으며, 음극(Pb판, 표면적 50cm<sup>2</sup>)과 양극은 각각 1개씩 사용했다. 초기 반응온도는 전열기와 온도조절기를 사용하여 조절하였다. 반응이 발열과정이므로, 반응온도는 반응조 바깥에 수조를 설치하여 냉각수로써 간접냉각을 행하였고, 순환펌프와 냉각장치를 이용하여 직접냉각을 동시에 행하므로써 일정하게 ( $\pm 1^\circ C$ ) 유지하여 주었다. 직접냉각에 의한 교반효과가 있었으나, 압축질소가스를 유량계와 세라믹튜브를 사용하여 300

cc/min의 속도로 교반하므로써 교반효과를 극대화시켜 주었다. 전류는 변압기와 DC정류기를 사용하여 일정하게 공급하여 주었다.

### 2.1. 양극산화처리

일정한 크기(표면적 25cm<sup>2</sup>)를 갖는 시편을 트리클로에틸렌으로 탈지하고, 50~55 $^\circ C$  10% NaOH용액중에서 3~5분간 에칭한 뒤, 10% HNO<sub>3</sub> 용액중에서 1~2분간 담그어 에칭으로 표면에 생긴 Fe, Si 등의 산화물을 제거하였다. 이러한 전처리를 거친 시편을 5%옥살산과 4%말론산의 혼합용액중에서 반응시간과 반응온도를 변화시키면서 양극산화처리를 행하였다. 이때의 전류밀도는 40mA/cm<sup>2</sup>이었다. 이렇게 하여 얻은 양극산화시편은 중류수로 세척하고 뜨거운 공기로 건조한 뒤, 다음 실험을 하는데 이용하였다.

### 2.2. ESCA분석 및 전자현미경관찰

양극산화시편을 반응조에서 꺼내어 압축질소가스로 건조시킨 후, Al-K $\alpha$ (1486.6eV)의 X-선을 이용하여 ESCA 700에서 스펙트럼을 얻었다. 한편 전자현미경관찰은 100kV 투과전자현미경을 이용하여, 알루미늄-산화물간의 계면구조에 대하여 행하였다. 이때 사용한 방법은 2단 Replica법이었다.

### 2.3. 내마모시험

내마모시험은 자체에서 제작한 왕복마모시험기를 사용하여 행하였다. 왕복속도는 1분당 40왕복이며, 왕복거리는 1왕복당 160mm이다. 내마모시험에 이용된 시편은 마찰면이 10×10mm되도록 가공하였다. 상대마찰재료는 SiC연마지(# 320, 600, 800)를 사용하였으며, 100왕복마다 교체하여 주었다. 또한 시험은 대기중에서 무급유상태로 하중(2kg)을 시편에 대해 수직으로 가해 주면서 행하였으며, 마모감량을 매 100왕복마다 측정하여 마모지수와 내마모도를 구하였다.

- 1) 마모지수 = 마모손실량(mg) / 100왕복
- 2) 내마모도 = 1 / 마모지수

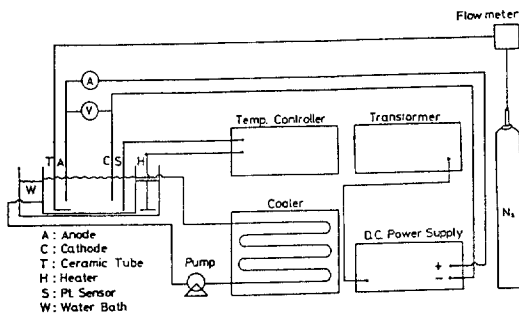


Fig. 1. Schematic wiring diagram for the anodizing treatment.

### 2.4. 경도시험 및 산화피막의 두께측정

경도시험은 빅커스 미세경도기를 사용하여 표면

경도와 단면경도를 구하였다. 표면경도는 200g의 하중을, 단면경도는 50g의 하중을 15초간 가하여 최소 7군데를 측정하여 최대값과 최소값을 버리고 산술평균하였다. 한편 산화피막의 두께는 시편을 절단하여 단면을 수지로 고정시키고, 연마한 뒤 알콜속에서 초음파세척을 하여 광학현미경( $\times 400$ )을 통해 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 산화피막의 성분 및 구조

Al235합금을 실험용액에서 18°C로 유지하면서 양극산화했을 때 산화시간에 따른 Al(2p)와 O(1s)스펙트럼의 Peak를 그림2에 나타내었으며, 그림3에는 C(1s) Peak를 나타내었다. 5초동안 양극산화시켰을 때 Al(2p)의 결합에너지는 75.4eV이었으며, 양극산화시간이 20분이 될 때까지 점진적으로 증가하여 76eV가 되었다. 그리고 이 Peak의 강도도 점진적으로 증가하였다. O(1s) Peak의 결합에너지는 산화시간이 5초로부터 70분동안 산화시켰을 때 거의 일정하게 533.1eV가 되었으며, Peak의 강도는 Al Peak의 강도에 비례하여 증가하였다. 한편 C(1s) Peak의 결합에너지는 산화시간이 20분이 될 때까지 285.8eV에서 286.4eV로 이동하였으며, Peak의 강도는 감소하였다. 산화시간에 따른 Al(2p), O(1s) 그리고 C(1s) Peak의 강도는 그림4에서 알 수 있는데, 여기에서 양극산화시간이 10분까지 증

가하면 알루미늄과 산소의 양은 증가하고 탄소의 양은 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 10분 이후에는 이들 각 원소의 양은 일정하다. 이것은 산화시간이 증가할 때 표면의 알루미늄, 산소 그리고 탄소의 양이 일정한 것이 아니고 ESCA의 측정이 약 50Å 두께까지 밖에 가능하지 않았기 때문에 일정하게 나타난 것이다.

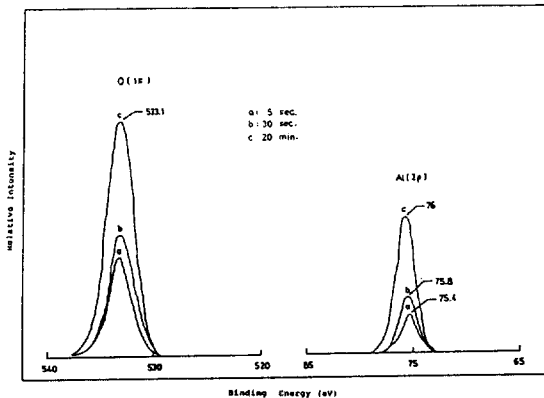


Fig. 2. Variation of Al(2p) and O(1s) spectra with anodizing time.

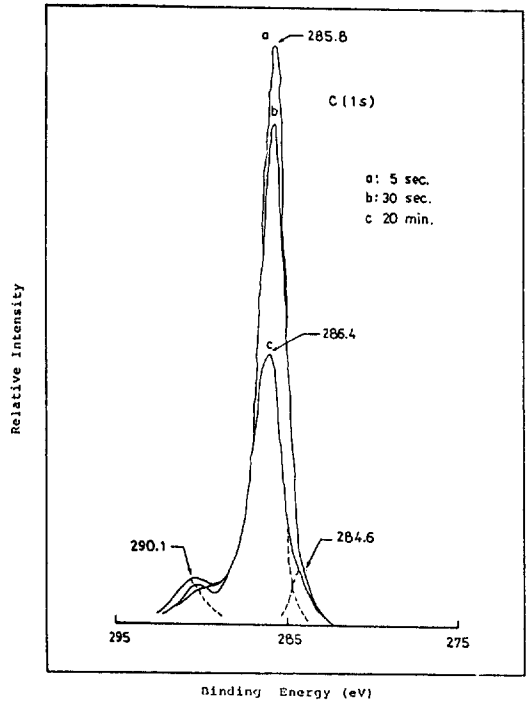


Fig. 3. Variation of C(1s) spectra with anodizing time.

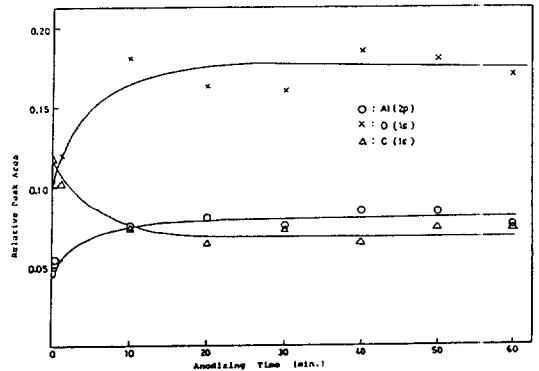


Fig. 4. Variation of the composition with anodizing time.

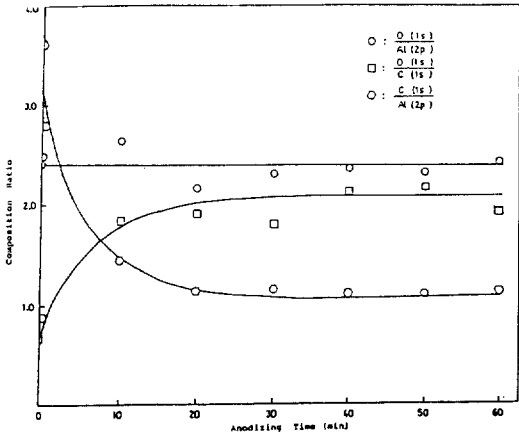


Fig. 5. Composition ratios as a function of anodizing time.

그림 5에는 각 원소의 ESCA의 감도(Sensitivity)를 고려하여 각 원소의 성분비를 산화시간의 함수로 나타내었다. 알루미늄에 대한 산소의 성분비는 산화시간에 관계없이 일정하며, 산화시간이 10분까지 증가함에 따라 탄소에 대한 산소의 비는 증가하였으며 알루미늄에 대한 탄소의 비는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 산화시간이 짧을 때 알루미늄 표면에는 옥살산과 말론산이 완전히 분해되지 않고 분자상태에 가까운 상태로 존재하기 때문에 탄소의 양이 많아진 것으로 보인다. 산화시간이 10분을 경과했을 때는 알루미늄, 산소 그리고 탄소의 비가 일정하며 그 값은 1 : 2 : 1을 나타내고 있다.

그림 3에서 점선으로 나타낸 바와 같이 C(1s) Peak는 세 개의 Peak가 중첩된 것이다. 284.6eV의 C(1s) Peak는 금속산화물 또는 금속의 표면영역에 존재하는 Graphite 또는 카바이드형의 탄소 Peak의 결합에너지와 같다. 이 탄소는 양극산화하는 동안 전해질용액의 옥살산과 말론산의 분해에 의해서 형성된 것이라고 해석할 수 있다. 그리고 290.1eV의 C(1s) Peak는 표면영역에  $>C=O$  또는  $-C(=O)-$  기를 가지는 화학종의 존재에 기인한 것이다. Benzinger와 Matrix의 단결정 철표면에 HCOOH와 CH<sub>3</sub>COOH의 흡착에 관한 연구결과에 의하면<sup>7</sup>, 288.8eV의 C(1s) Peak와 532eV의 O(1s) Peak는 표면에 존재하는  $-C(=O)-$  기를 가지는 화학종에 기인한다. 그리고 고분자표면의 ESCA분석결과에 의

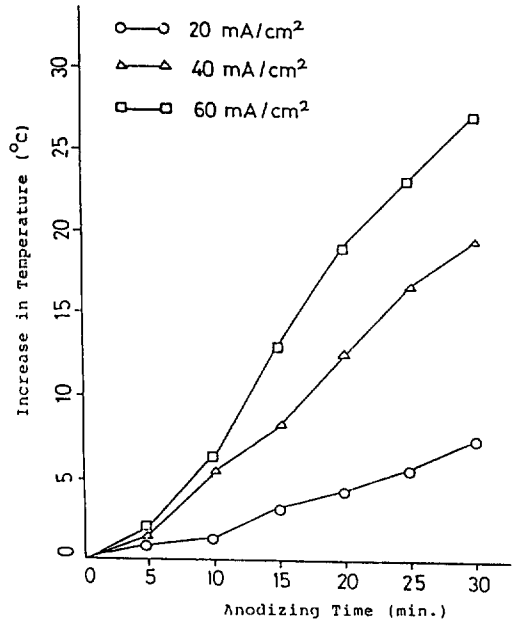


Fig. 6. Increase in temperature with the anodizing time. (agitated by compressed N<sub>2</sub> gas)

하면<sup>8</sup>,  $>C=O$  화학종의 C(1s) Peak의 결합에너지는 약 287.9~289.5eV에서 나타나며, O(1s) Peak는 533.1~533.6eV에서 나타난다. 그러나 대부분의 C(1s) Peak는 285.8~286.4eV의 결합에너지를 갖는 화학종에 기인된 것으로서, 그림 3으로부터 알 수 있다. 한편 양극산화시 알루미늄과 산화물 계면에서는 상당한 열이 발생한다. 그림 6은 이러한 열효과를 알아본 것으로서, 알루미늄시편의 5mm위에 열전대를 장치하여 반응용액을 냉각시키지 않는 상태에서 반응시간과 전류밀도에 따른 온도상승을 측정하였다. 전류밀도가 증가할수록, 시간이 길어질수록 온도는 더 상승하며, 알루미늄과 산화물과의 계면에서의 온도상승은 이보다 훨씬 클 것이다. 한편 반응용액으로 사용한 말론산과 같은  $\beta$ -카르복시산이나 옥살산과 같은  $\alpha$ -카르보닐산은 그림 7과 같이 열이 가해지면 카르복시이탈반응을 한다<sup>9</sup>. 카르복시이탈반응은 이러한 산을 가열하면 고리화 전이 상태를 통해서 일어나며, 말론산은 카르복시이탈반응에 의해 엔올과 아세트산을, 옥살산은 포름산을 만들면서 CO<sub>2</sub> 가스가 발생한다. 이러한 반응의 구동력인 열은 그림 6에서 살펴본 바와 같이 양극산화

시 발생하는 열임을 알 수 있다. 그러므로 그림3에 나타난 290.1eV의 C(1s) Peak는 말론산이나 옥살산의 카르복시이탈반응으로 생긴  $\text{-C(=O)-O-}$  기로부터 비롯된 것으로 생각할 수 있으며, 양이 적은 것은 옥살산에서 카르복시이탈반응으로 생긴 포름산은 그 조건에서 CO와 H<sub>2</sub>O로 분해되기 때문으로 보인다.<sup>9</sup> 그리고 285.8~286.4eV의 C(1s) Peak는 앞에서 언급된 사실과 결합상태에 따른 결합에너지의 화학적 이동(Chemical Shift)으로부터 볼 때, 말론산의 카르복시이탈반응으로 생긴  $\text{C}=\text{C}^{\text{O}^-}$  기에 기인된 Peak로 추정할 수 있다.

양극산화에서 생긴 75.4~76eV의 Al(2p) Peak는 수분이 있는 공기중에서 산화되어 형성되는 AlOOH 또는 Al(OH)<sub>3</sub>의 Al(2p) Peak의 결합에너지와 거의 일치하고 있다. AlOOH의 경우 Al(2p) Peak의 결합에너지는 75.4eV이며, O(1s) Peak는 530.8, 531.8eV에서 나타나고 있다. Al(OH)<sub>3</sub>에 대해서는 Al(2p) Peak는 75.6eV이며, O(1s) Peak의 것은 532.0eV이다.<sup>10</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Al(2p) Peak의 것은 74.1~74.9eV이며, O(1s) Peak의 것은 531~531.6eV이다.<sup>10,11</sup> 그런데 그림2에 나타낸 바와 같이 양극산화시 O(1s) Peak의 결합에너지는 533.1eV이다. 따라서 옥살산과 말론산의 혼합용액에서 양극산화시

켰을 때, 알루미늄 표면에 형성된 화학종은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH 그리고 Al(OH)<sub>3</sub>와 같은 것이 아님을 알 수 있다.

양극산화피막의 구조에 대한 Keller·Hunter·Robinson의 모형에 따르면,<sup>12</sup> 다공성피막의 구조는 상벽층과 다공층의 2중구조로 되어 있으며, 피막의 표면에서 소지방향으로 기공이 존재하고 그 바닥에는 계면을 이루고 있는 6각형모양의 세포(cell)가 존재한다. 그리고 이들의 연구결과에 따르면, 정전압 반응시 세포의 크기는 형성전압과 직선적인 관계를 유지하며 증가한다. 사진 1은 알루미늄과 산화물기 계면구조로서, Phospho-Chromic Acid속에서 산화물만을 제거한 뒤,<sup>13</sup> 40,000배로 확대한 TEM 사진이다. (a)는 Al235 합금을 25℃에서 40분간 반응시킨 것으로서, 최종전압이 106V이며, (b)는 (a)와 같은 조건으로 70분간 반응시킨 것으로 최종전압이 164V이고, (c)는 40℃에서 40분간 반응시킨 것으로 최종전압이 84V이다. (a)와 (c)가 각각 40분간씩 반응시켜 준 것임에도 불구하고 최종전압이 다른 것은 반응온도가 상승함에 따라 같은 전류밀도를 유지하는데 필요한 구동력인 전압이 적게 필요하기 때문이다. 사진에서도 알 수 있듯이 반응시간이 길어짐에 따라 최종전압도 상승하고 있을 뿐만

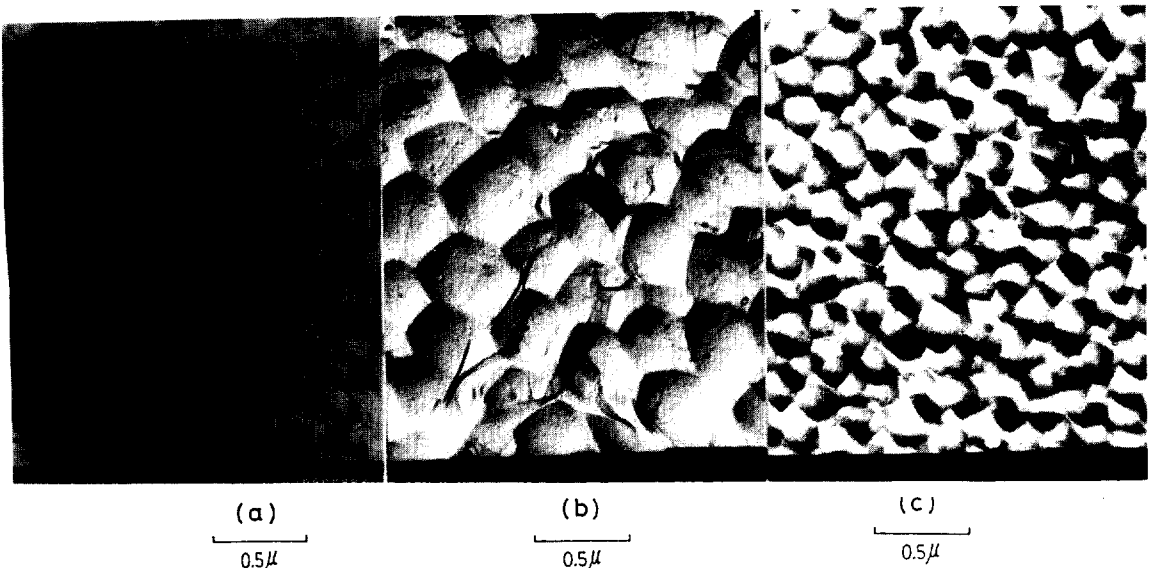


Photo. 1. Cell base patterns of the anodized coatings.

(a) 25℃, 40min, 106V (b) 25℃, 70min, 164V (c) 40℃, 40min, 84V

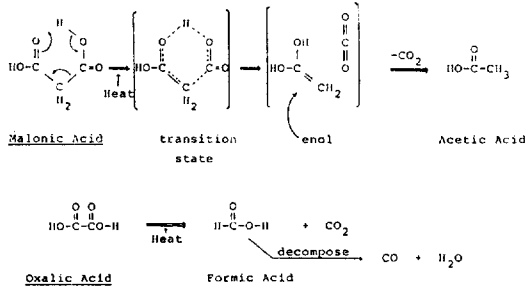


Fig. 7. Decarboxylation reaction of malonic acid and oxalic acid.

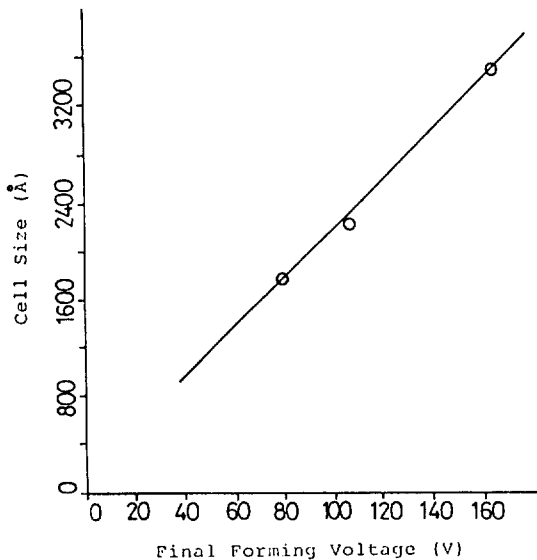


Fig. 8. Relation between the cell size and the final forming voltage.

아니라 세포의 크기도 증가하고 있으며 (a와 b), 반응온도가 상승함에 따라 전압은 감소하고 세포크기도 감소하고 있다(a와 c). 그림8은 사진1에 나타난 세포를 30개씩 측정하여 최종형성전압에 따라 서로 다른 세로로 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 정전류 반응에서는 세포의 크기가 최종형성전압에 의존한다.

3.2. 산화피막의 내마모성

산화피막에 대한 분류를 미국 규격에 따르면<sup>15)</sup> Type I, II, III로 정하고 있다. 이 중에서 성질피

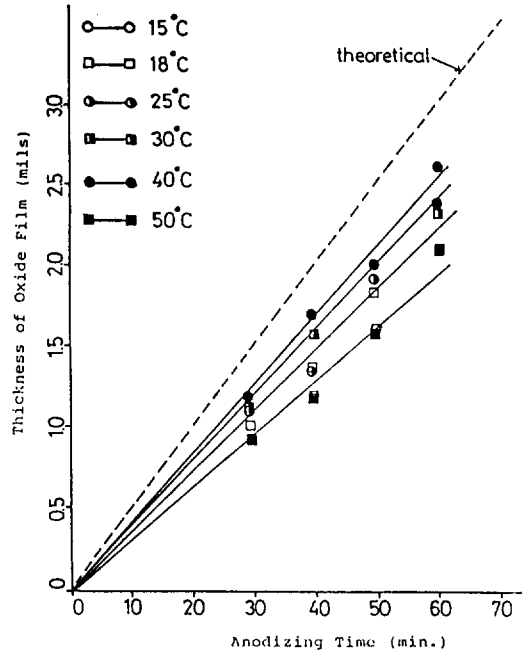


Fig. 9. Growth of the oxide film at several different temperatures for A 1235 alloy.

막은 Type III이며, 그 두께는 0.5mil에서 4mils로 되어 있다. 그림9는 A1235합금을 반응온도와 반응시간에 따라서 측정된 두께의 변화로서, 반응시간이 길어질수록 두께는 증가하고 있으며 40°C에서 최대값을 보이고 있다. 그리고 모든 조건에서 이온치에는 이르지 못했지만 0.5mil 이상의 두꺼운 피막을 얻을 수 있었다. 이러한 피막에 대해 경도를 측정해 본 결과(그림 10), 반응시간 50분 그리고 반응온도 18°C에서 최대의 경도값을 보이고 있으며, 온도가 높아질수록 경도가 저하하고 있는데 이는 반응용액으로부터의 용해작용에 기인된 것으로 보인다. 경질피막이 지녀야 할 특성은 두꺼운 피막과 높은 경도 그리고 내마모성이다. 그런데 내마모시험은 인장시험, 피로시험과는 달리 마찰상대가 있어서 마찰상대와의 상대적인 마모량으로서 내마모도를 표시하므로 절대적인 내마모도를 구하는 것은 거의 불가능하다<sup>16)</sup>. Thomas<sup>15)</sup>는 JIS Jet Test, BS 1615 Jet Test, Erichsen Test의 세 가지 시험을 통해서 서로의 시험법간에 동일재료에 대한 내마모도의 불일치가 있음을 확인하였다. Archard의 제안

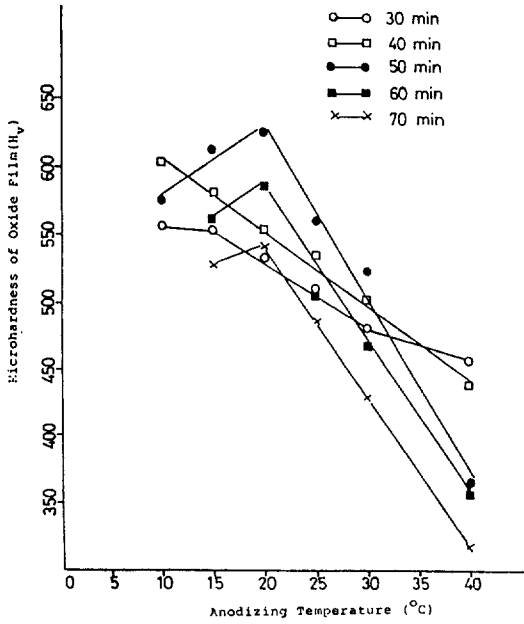


Fig. 10. Variation of the microhardness with anodizing temperature for A 1235 alloy

에 따르면,<sup>16)</sup> 마모체적은 하중과 접촉면적에 대해 직선적으로 비례하며 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$V = \frac{kPL}{3h} \dots\dots\dots ①$$

여기서 V는 마모체적(mm<sup>3</sup>), P는 하중(kg), L은 마모거리(mm), h는 마모재료의 경도, k는 마모계수이다. 마모계수 k는 윤활의 정도, 표면거칠기, 마모입자의 경도 및 크기, 탄성계수, 합금의 미세조직의 함수이다.

그림 11-(a)는 A1050, A5005 합금에 대한 내마모 시험 결과로서, 재료에 관계없이 경도와 내마모도 사이에는 거의 직선적인 관계를 보이고 있다. 그림 11-(b)는 마모입자의 크기의 영향을 보여 주고 있다. 본 실험조건은 부급유 상태에서 일정한 하중으로 마모거리를 동일하게 시험했기 때문에, 내마모도는 영향인자 중에서 상대마찰입자의 함수이다. 재질과 상대마찰면을 고정시키고 그 입자크기를 변화시켰을 때, 입자크기가 임계값을 넘어서면 마모속도가 입자크기에 독립적이지만, 임계값 아래에서는 마모속도가 입자크기에 크게 의존하는 임계입자크기가 존재한다<sup>17)</sup>. 그런데 본 실험조건에서는 입자

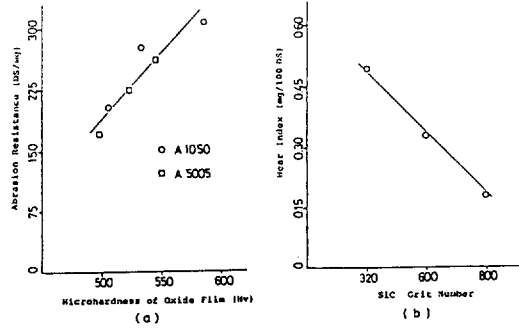


Fig. 11. Abrasion resistance-hardness curve (a) and wear index-grit number curve (b) for the oxide films.

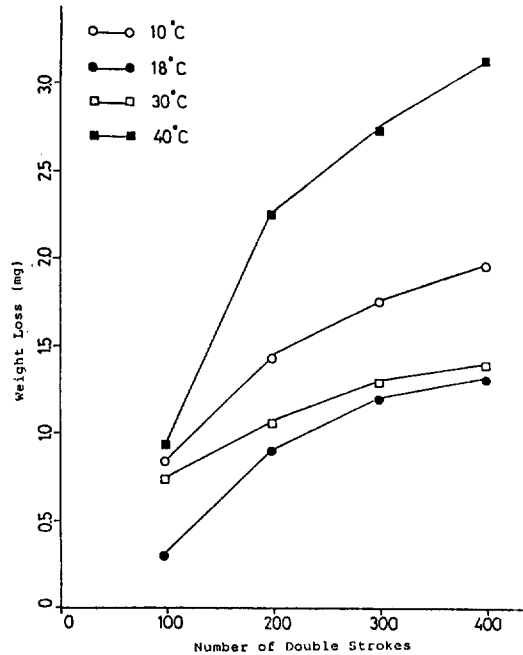


Fig. 12. Variation of abrasion resistance with the anodizing temperature for A 1050 alloy.

의 크기가 감소할수록 마모속도가 감소하고 있으나, 마모속도가 입자크기에 의존하지 않는 경우는 발생하지 않았다.

그림 12와 13은 양극산화온도와 시간이 마모량에 미치는 영향을 보여 주고 있다. 여기에서 마모량은 100왕복당 무게감량으로 표시하였다. 이 마모량은 양극산화온도나 시간에 관계없이 그림 11-(a)에서 살펴본 바와 같이 피막의 경도에 의존하고 있다. 온

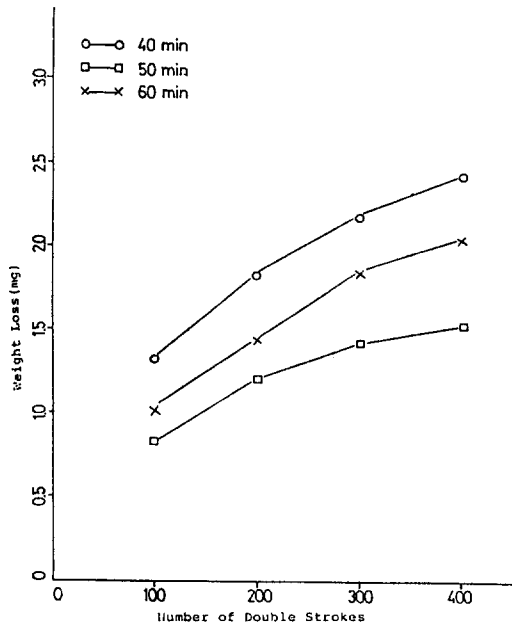


Fig. 13. Variation of abrasion resistance with the anodizing time for A 5005 alloy.

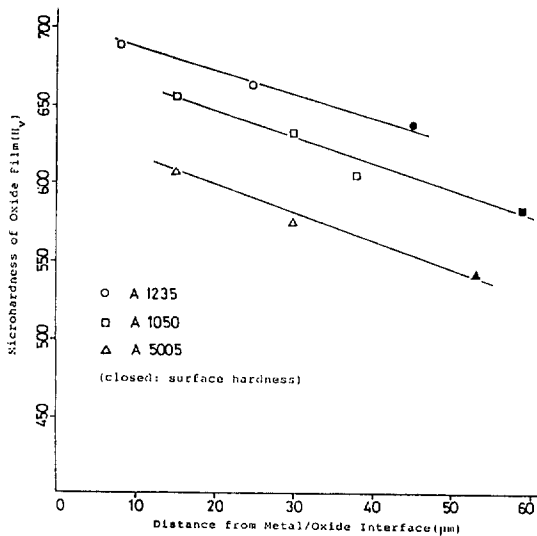


Fig. 14. Variation of microhardness with the distance from metal/oxide interface.

도가 상승함에 따라 각각 504Hv, 586Hv, 532Hv, 305Hv의 경도값과 산화시간에 따라서 각각 494Hv, 544Hv, 521Hv의 경도값 순서에 따라서 경도가 가

장 높은 A1050, 18°C (그림 12)와 A5005, 50분 (그림 13)에서의 마모량이 가장 적게 나타났다. 한편 왕복마모횟수의 증가에 따른 마모량 증분(기울기)이 감소하고 있는데, 이러한 현상은 피막의 단면경도를 측정해 봄으로써 그 원인을 알 수 있다. 그림 14는 세 합금에 대한 단면경도로서 피막표면으로부터 알루미늄/산화물 계면으로 갈수록 경도가 증가하고 있다. 이것은 피막의 바깥면이 산화초기에 생성되어 산화반응이 계속되는 동안 용액으로부터 용해작용을 받았기 때문이다. 그러므로 왕복마모횟수가 증가할수록 용액에 의한 용해작용으로 연결화된 피막의 바깥면이 제거되고 경질의 피막이 노출됨에 따라 마모량이 감소하고 있다.

#### 4. 결 론

옥살산과 말론산의 혼합용액에서 알루미늄 합금을 반응온도와 반응시간을 변화시켜 양극산화처리한 시편에 대해 ESCA분석, 전자현미경관찰, 내마모시험 그리고 두께측정 및 경도시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 양극산화시편의 성분은 AlOOH, Al(OH)<sub>3</sub> 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 단순한 화학종은 아니며, Al : O : C의 비가 1 : 2 : 1인 복잡한 구조의 화학종이다. 그리고 피막중에서 검출된 C(1s) Peak는 옥살산과 말론산의 카르복시이탈반응으로 생긴,  $=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-$  기와  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$  기에 기인된 것으로 판단되며, 카르복시이탈반응의 구동력은 양극산화시 발열반응에 따른 온도상승이다.

(2) 정전류밀도 하에서 형성된 산화피막의 세포크기는 최종형성전압에 의존한다.

(3) 양극산화피막의 두께는 이론치에는 이르지 못했지만 40°C에서 최대값을 보이며, 모든 반응온도 구간에서 0.5mil이상의 두꺼운 피막을 얻었다.

(4) 산화피막의 경도는 반응시간에 따라서는 50분에서, 반응온도에 따라서는 18°C 부근에서 최대값을 보인다.

(5) 내마모도는 반응시간 50분, 반응온도 18°C에서 가장 크며, 경도와는 직선적인 관계를 갖고 있다. 그리고 마모횟수가 증가할수록 경질의 피막노출로 인해 마모에 대한 저항성은 증가하였다.



## 참 고 문 헌

1. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson : *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)
2. R. W. Franklin and D. J. Stirland : *ibid.*, **100**, 262 (1963)
3. T. A. Renshaw : *ibid.*, **108**, 185 (1961)
4. M. S. Hunter and P. F. Towner : *ibid.*, **108**, 139 (1961)
5. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding : *Chemical Review*, **69**, 365 (1969)
6. J. M. Kape : *Metal Industry*, **16**, 129 (1957)
7. J. B. Benzinger and R. J. Matrix : *J. Catalysis*, **65**, 49 (1980)
8. A. Dirks : "Electron Spectroscopy," eds. C. R. Brundle and A. D. Baker, vol. 4, p277, Academic Press, 1981
9. 허태성 외역 : "유기화학," p528, 탐구당, 1986
10. A. E. Yaniv, N. Fin, H. Dodiuk and I. E. Klein : *Appl. Sur. Sci.*, **20**, 538 (1985)
11. T. L. Barr : *J. Phy. Chem.*, **82**, 1801 (1978)
12. ASTM B 137-45, ASTM, 1979
13. MIL-A-8625C, 1968
14. 遠藤吉郎 : 潤滑, **14**, 3 (1969)
15. R. W. Thomas : *Trans. I. M. F.*, **59**, 97 (1981)
16. J. F. Archard : *J. Appl. Phys.*, **24**, 981 (1953)
17. E. Rabinowics : "Friction and wear of materials," p127, John Wiley and Sons, Inc., NY, 1965

## 〈 후 기 〉

이 논문은 한국학술진흥재단의 1986년도 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 사의를 포함합니다.