

100 ✓

WS₂ 고체 윤활제의 합성

신동우 · 윤대현 · 황영주* · 김성진* · 김인섭**

경상대학교 재료공학부 무기복합재료연구소, 생산기술연구소
*이화여자대학교 화학과
**국립요업기술원 제품과

Synthesis of WS₂ Solid Lubricant

Dong-Woo Shin, Dae-Hyun Yoon, Young-Ju Hwang*, Sung-Jin Kim* and In-Sub Kim**

Kyongsang National University, Division of Materials Science and Engineering,
Ceramic Matrix Composites Lab., RIIT
*Ewha Womans University, Dept. of Chemistry
**National Institute of Ceramic Technology

Abstract—The tungsten disulfide (WS₂) solid lubricant was synthesized by two different reaction processes, i.e., the reaction between CS₂ gas phase and solid WO₃ powder, and the vapour phase transport method of tungsten and sulfur in a high vacuum. The chemical and physical characteristics of synthesized WS₂ powder were analyzed in terms of the average particle size, morphology, crystalline phase etc. in comparison with those of commercial WS₂ powder. The solid WO₃ powder with the average size of 0.2 μm was reacted with CS₂ gas flowed with N₂ or 96% N₂+4% H₂ forming gas for 36 h and 24 h at 900°C respectively. WS₂ crystalline phase was then formed through the intermediate phase of W₂₀O₅₈. In the case of vapour phase transport method, the 3.5 wt% iodine was added as a vapour transport reagent into the composition of tungsten and sulfur powders maintaining a constant molar ratio of W:S=1:2.2. The mixture was then heat treated at 850°C for 2 weeks in vacuum. The reaction product obtained showed the average size of 12 μm and the hexagonal plate shape of typical solid lubricant with 2H-WS₂ crystalline phase.

Key words—WS₂, solid lubricant, solid-gas reaction, vapour phase transport method.

1. 서 론

고체윤활제는 액체윤활제를 사용할 수 없는 극저온이나 고온의 조건하에서 윤활효과를 나타내어 마찰계수를 감소시키고 내마모성을 향상시켜 기계부품의 수명 및 성능을 증대시키는 장점을 가지고 있다. 고체윤활제의 미끄러운 윤활효과는 대표적인 고체윤활제인 흑연의 결정구조에서 알 수 있듯이 층상구조 또는 lamella 구조에 기인한다[1-3]. 즉 육각판상의 층상 결정구조를 가지고 있으며 a축과 평행한 층내에서는 강한 공유결합에 의해서 a축과 수직인 c축으로는 약한 Van der Waals 결합에 의해 결정을 형성하고 있으며

이 층과 층사이의 약한 결합력에 의해서 미끄러짐이 유발된다.

자기 윤활성을 가지고 있는 층상 dichalcogenide계 무기 물질이란 IVB나 VB족 전이금속, 즉 Mo, W, Nb, Ta 등과 VIA족의 S, Se, Te이 결합한 화합물을 일컫는다. 흑연 이외에 보편적인 고체윤활제인 MoS₂, WS₂, TeS₂ 등의 MX₂계의 결정구조는 Fig. 1에서 보여준 바와 같이 흑연의 결정구조와 유사하다. 고체윤활제는 금속 부재에 코팅시 판상형의 적층결정구조 분말이 Fig. 2와 같이 표면에 배열된다. 이 때 S층과 S층간의 약한 Van der Waals 결합에 의해 윤활특성을 나타나게 된다(Fig. 3). 가장 대표적인 고체윤활제인

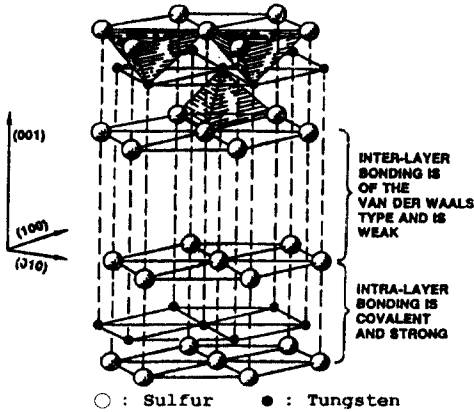


Fig. 1. Crystal structure of tungsten disulfide.

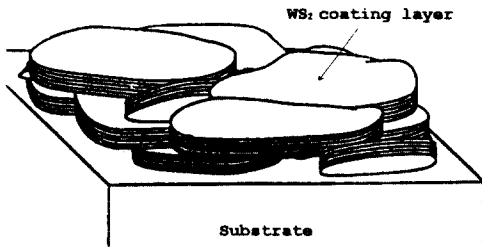


Fig. 2. Schematics of WS₂ coating layer on the substrate.

graphite는 상온, 습도 분위기에서는 매우 낮은 마찰계수(약 0.06~0.1)를 나타내지만 500°C 이상의 고온 산화분위기에서는 산화에 의해 마찰계수가 급격히 상승하고 진공에서 윤활특성이 낮으므로 항공기 등의 접동부품의 윤활제로는 적용이 힘들다[1,7]. MoS₂는 상온에서는 graphite나 WS₂와 대등한 마찰계수를 나타내지만 내산화성이 낮아서 250°C 이상의 온도에서 MoS₂가 MoO₃로 전이될 뿐 아니라 마찰계수도 급격히 높아지며 습도, 온도 등의 작동환경에 따라 마찰계수가 민감하게 변한다[6,8]. MoS₂는 250°C 이하의 온도에서 적용 가능한 비교적 염가의 고체윤활제로 알려져 있다.

WS₂ 고체윤활제는 graphite나 MoS₂에 비하여 내산화성이 크고, 가혹 환경에서의 윤활특성이 우수할 뿐 아니라, 최저온도 -273°C 부터 최고온도 650°C까지 graphite보다 낮은 마찰계수를 나타내며 진공상태에서는 1000°C까지 처리표면의 변형없이 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다[6,9]. 또한 상온에서 건식코팅하여 부재와 결합강도가 큰 얇은 코팅층을 얻을 수 있으므로 금속, 플라스틱, 세라믹스 등의 부재에 코팅이

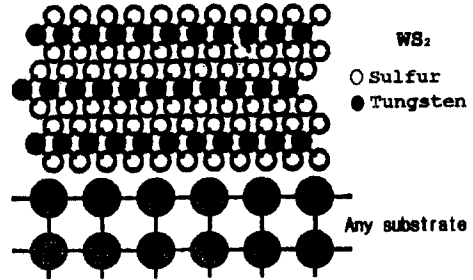


Fig. 3. Schematics of substrate and coated WS₂ layer. The weak bonds between the sulfur-sulfur layers allow easy sliding of these layers over one another resulting in low friction force.

가능하다. 이러한 장점을 가지는 WS₂의 양산 합성방법에 관하여는 문헌상 구체적으로 보고된 바 없다. 다만 WS₂ 제조 공정이 MoS₂ 제법과 매우 유사할 것이라는 판단하에 다음의 제조 공정을 고려할 수 있다. 즉, W와 S 분말의 진공 내에서의 반응, WO₃ 고상과 CS₂나 H₂S 가스와의 기상-고상반응, 텅스텐 산화물을 수용성염으로 전환시켜 sulfur를 포함하는 염과 반응시킨 후 침전시키는 방법, WS₂의 화학분해, 전기증착, 화학증착 등[10]이 고려되어질 수 있다.

본 연구의 목적은 우수한 윤활 특성을 나타내는 WS₂ 고체윤활제 분말의 염가 제조공법의 개발에 있다. WS₂ 합성 방법 가운데 가능한 가장 염가의 공법이라 예상되는 기체상 전이 방법(W+S → WS₂)과 염가의 CS₂가스를 사용한 기상-고상 반응(WO₃+CS₂ → WS₂+CO₂)을 이용하여 WS₂ 고체윤활제의 합성 조건을 연구하였다. 각 조건에서 제조된 WS₂ 분말을 현재 수입하여 적용되고 있는 고가의 상용 WS₂ 분말의 특성과 입도, 결정상, 결정구조 등을 비교하여 합성 조건의 최적화를 시도하였다.

2. 실험방법

2-1. 기상-고상 반응에 의한 합성

본 연구의 실험 과정을 Fig. 4에 도시하였다. 먼저 직경 10 mm 석영관을 길이 200 mm로 절단하여 아세톤으로 세척한 다음, 다시 증류수로 씻어낸 후 건조하였다. WO₃ 분말 (200 μm, >99% pure, Aldrich)을 0.2 μm 크기로 분쇄하여 건조된 석영관 20개에 반응 기체와 접촉면적이 최대가 되도록 각각 골뜨려 넣었다. 직경 50 mm 알루미늄관을 반응관으로 하는 분위기

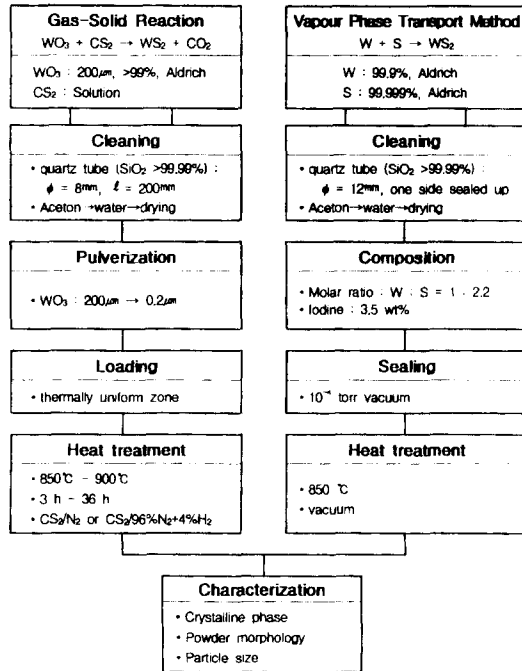


Fig. 4. Flow chart showing the experimental procedure.

조절 가능한 반응로에 Fig. 5(a)와 같이 석영관을 균일 온도 영역내에 적층하였다. 알루미늄 반응관의 양끝을 실리콘 고무로 밀폐한 후, 진공펌프로 반응관내의 공기를 제거하고 N_2 가스로 2회 purging하여 관내의 잔존공기를 제거하였다. 96% N_2 와 4% H_2 조성의 가스를 CS_2 용액에 흘려주어 기화된 CS_2 가스가 N_2 또는 96% N_2 +4% H_2 가스와 함께 WO_3 분말위로 계속 흐르도록 하면서 850 $^{\circ}$ C에서 950 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 열처리하였다. 실험에 사용된 반응 장치는 Fig. 5(b)에 도시하였다. WO_3 분말이 CS_2 가스와 고무 접촉하도록 매 시간마다 알루미늄 반응관을 회전시켜주었다. 반응 후 XRD 분석을 통하여 반응 진행 여부를 확인하였다.

2-2. 기체상 전이법에 의한 합성

직경 12 mm, 길이 1000 mm의 석영관(SiO_2 >99.99%)을 아세톤과 증류수로 세척하고 건조한 다음, touch로 중간 부분을 가열하여 한쪽 끝이 밀폐된 길이 500 mm의 관을 제조하였다. W 분말(99.9%, Aldrich) 1 몰에 S 분말(>99.999%, Aldrich) 2.2 몰의 비율로 조성을 맞춘 다음 반응촉진제로 Iodine을 3.5 wt% 첨가[11]한

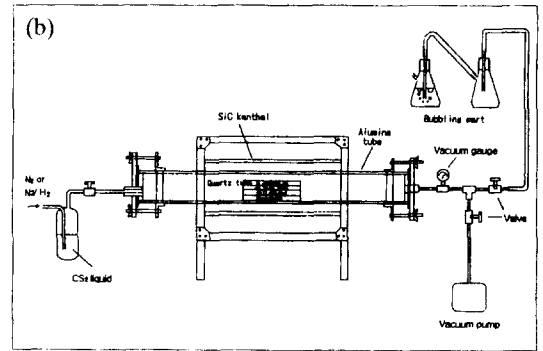
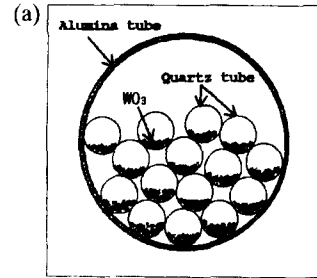


Fig. 5. Schematics of (a) loading of 10 mm diameter quartz tube containing WO_3 powder into the Al_2O_3 tube with large diameter, (b) reaction apparatus.

혼합물을 준비된 석영관에 장입하였다. 석영관 내벽에 원료 분말이 흡착되면 진공 밀폐가 곤란하므로, 석영관 내벽에 원료 분말의 흡착을 방지하기 위하여 직경 8 mm의 관을 이용하여 장입하였다. 원료내의 습기를 제거하기 위하여, 밀폐시 열린 부분을 통하여 진공펌프로 관내의 공기를 제거한 후, Ar 가스를 주입한 상태에서 예비가열(약한 touch 불꽃으로 관 전체를 스쳐가는 정도)을 하고 다시 진공상태를 유지하는 과정을 2번 반복하였다. 그후 diffusion 펌프로 10^{-4} torr의 진공을 유지한 후 가열하여 길이 200 mm 크기로 밀폐하였다. 반응촉진제가 WS_2 합성에 미치는 영향을 비교하기 위하여 원료중 일부는 Iodine를 넣지 않고 진공으로 밀폐하였다. 진공으로 밀폐된 석영관을 반응로내의 균일 온도 영역에 넣고 반응 시간을 달리하며 열처리하였다.

2-3. 특성 분석

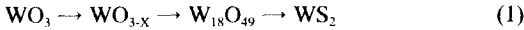
두 가지의 다른 반응 과정을 거쳐 각기 다른 온도와 열처리 시간 조건에서 합성된 WS_2 분말의 결정상, 형상, 입도분포 등을 XRD, SEM, 입도분석기(Fritsch,

Particle sizer analysette 22, Germany), Image analyzer (Image-Pro, Media cybernetics, U.S.A.) 등을 이용하여 분석하였다. XRD를 이용한 결정상 분석시, 판상형 WS₂ 입자가 일정 방향으로 배열되는 것을 방지하기 위하여 날카로운 도구를 사용하여 입자가 두께 방향으로 배열될 수 있도록 주의하였다. 입도분석시 입자들의 분산을 위하여 분산제를 첨가하였으며 측정범위는 0.1~200 μm로 하였다. SEM으로 분말 형태 관찰시 접착성있는 마모면에 분말을 뿌린 상태로 관찰하였다. 합성된 분말의 특성을 비교하기 위하여 현재 수입되어 사용되고 있는 고가의 상용 WS₂ 분말(99.9%, Microsurface Cooperation, U.S.A.)을 같은 방법으로 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 기체반응

850°C에서 3시간 CS₂/N₂ 가스를 흘려주며 반응시킨 시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 도시하였다. XRD pattern에서 WO₃ peak만 관찰되었으며 WS₂로의 전이가 전혀 관측되지 않았다. 기체 반응을 이용한 WS₂ 합성에 있어서 WO₃가 CS₂와 반응하여 WS₂로 변화되는 과정은 다음과 같다.



따라서 주어진 반응온도와 시간에서 반응시킨 후 생성된 결정상 분석을 통하여 WO₃의 중간상을 관찰함으로써 WS₂로의 전이 정도를 추측할 수 있다. 반응온

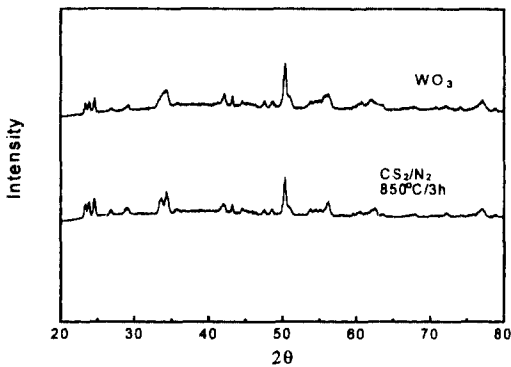


Fig. 6. Comparison of the XRD pattern taken from WO₃ powder with the powder reacted with CS₂/N₂ gas for 3 hours at 850°C.

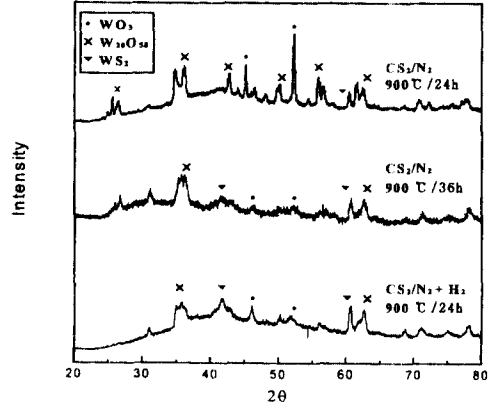


Fig. 7. XRD patterns as functions of reaction time and kind of flowing gas.

도와 시간을 달리하여 여러조건에서 열처리한 결과 900°C에서 24시간 반응시킨 시료에서 WO₃ peak 와 W₂₀O₅₈ peak가 동시에 관측되었다. 위의 분석 결과로 높은 반응 온도와 오랜 열처리 시간의 조건에서 WO₃가 WS₂로 반응이 진행되고 있음을 알 수 있었다. 반응 시간을 36시간으로 하여 반응시킨 결과 WO₃ peak이 거의 모두 사라지고 2H-WS₂로의 전이가 나타나는 XRD pattern을 얻을 수 있었다. 반응온도와 반응 시간을 각각 900°C, 24시간으로 하여 N₂ 가스 대신 96%N₂+4%H₂ (forming gas) 가스를 흘려주며 반응시킨 결과, N₂만 흘려주며 36시간 가열한 시료와 같은 XRD pattern을 얻을 수 있었다. 900°C에서 흘려주는 가스의 종류와 반응시간에 따른 합성 시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 7에 도시하였다. N₂ 가스만 사용할 경우보다 96%N₂+4%H₂ 가스 사용시 WS₂로의 반응시간이 단축됨을 알 수 있었다. 이것은 H₂ 가스의 환원 작용으로 반응이 촉진된 것으로 사료된다. 두 경우 실험한 반응조건외 범위내에서 고체윤활제로 사용가능한 결정상이 우수한 2H-WS₂ 결정상의 peak는 나타나지 않았다.

3-2. 기체상 전이법

Fig. 8은 기체상 전이법(vapour phase transport method)으로 합성한 WS₂와 고가의 수입 상용 분말의 XRD 분석 결과이다. 석영관내에서 진공상태로 밀폐된 분말을 850°C에서 2주간 반응시킨 결과, 2H-WS₂ 결정상을 가지는 WS₂ 분말을 얻을 수 있었다. 충분한 반응을 위하여 과량으로 넣은 황과 반응촉진제로 첨

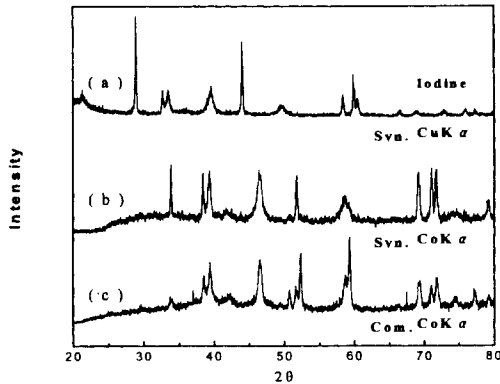


Fig. 8. XRD patterns of commercial WS₂ powder (c) and the WS₂ powder synthesized by vapour phase transport method for 2 weeks at 850°C (a, b). Note that upper and lower two XRD patterns are obtained using different target, *i.e.*, Cu and Co target respectively.

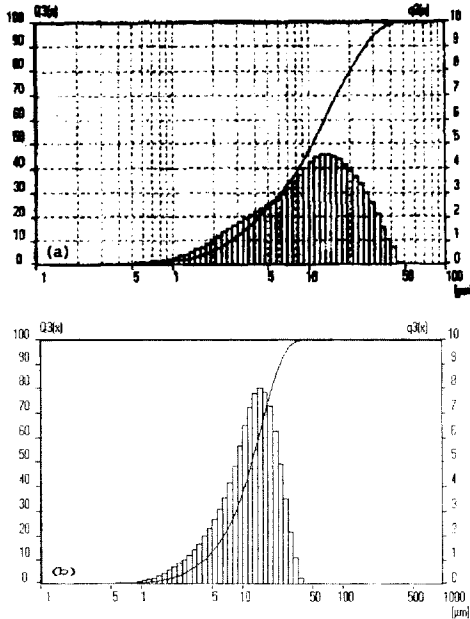


Fig. 9. The distribution of particle size of (a) commercial WS₂ powder and (b) the powder synthesized by vapour phase transport method for 2 weeks at 850°C. The average particle sizes of commercial and synthesized powders are 10 μm and 12.6 μm respectively.

가한 iodine의 peak는 나타나지 않았으며, iodine을 3.5 wt% 첨가한 경우가 그렇지 않은 것보다 결정이 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. 또한 상용 WS₂ 분말의 XRD pattern이 iodine을 넣지 않은 것에 가깝다는 것

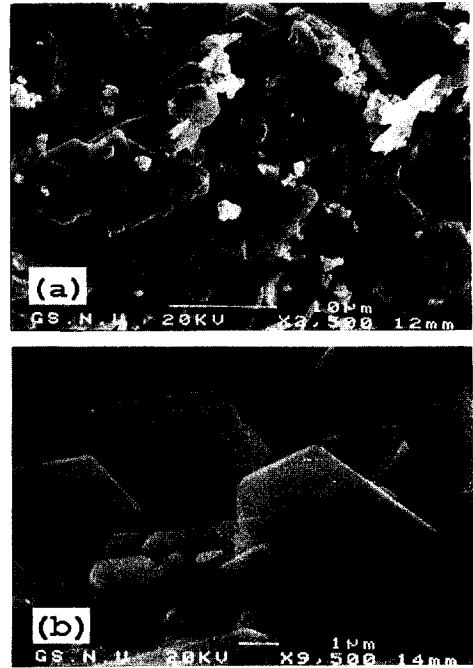


Fig. 10. SEM micrographs showing the shape of WS₂ platelet. (a) the commercial and (b) the powder synthesized by vapour phase transport method. The synthesized WS₂ platelet were formed with well-defined hexagonal plates.

Table 1. Comparison of the characteristics of synthesized WS₂ powder with those of commercial one

Powder Character	Commercial powder	Synthesized powder
Distribution of particle size (Average size)	0.5~50 μm (10 μm)	0.5~50 μm (12.6 μm)
Shape of particle	platy	platy (well-defined)
Phase of crystal	2H-WS ₂	2H-WS ₂

을 알 수 있었다. 합성분말과 상용분말의 입도분석 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 합성분말의 평균입자 크기는 약 12.6 μm이며 입자는 0.5~50 μm 사이의 분포를 하고 있고 상용 WS₂ 분말의 평균입자는 10 μm이며 입도는 합성분말과 같은 0.5~50 μm 사이의 분포를 하고 있다. 반응촉진제로 iodine을 넣고 합성한 분말과 상용분말의 SEM 관찰 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 두 가지 모두 6각 판상형의 WS₂ 분말임이 확인되었다. 그러나 XRD pattern에서 나타난 것과 같이 iodine을 첨가하여 합성한 경우가 상용분말보다 2H-WS₂ 결

정이 더 잘 발달된, 즉 6각 판상형의 결정이 더욱 잘 발달된 것을 알 수 있었다. Table 1에 합성 분말과 수입 상용분말의 특성을 비교하였다.

4. 결 론

WS₂ 고체윤활제를 CS₂ 가스와 WO₃ 고상과의 반응, 진공상태에서 W와 S의 기체상 전이 반응의 두 가지 반응 경로로 합성하여 분말의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 900°C에서 WO₃ 고상에 CS₂/N₂ 가스를 36시간, CS₂/96%N₂+4%H₂ 가스를 24시간 반응시킨 결과 WO₃와 WS₂의 중간반응물은 생성되었으나 고체윤활제로 사용가능한 결정성이 우수한 2H-WS₂는 합성되지 않았다.

2. 기체상 전이법의 경우 반응촉진제(Iodine)를 첨가하여 85°C에서 2주간 반응시킨 결과 평균 입도 12.6 μm의 잘 발달된 판상형 2H-WS₂를 얻었다.

3. 진공상태에서 기체상 전이법에 의한 WS₂ 합성이 비교적 염가의 간단한 제조 공정으로 잘 발달된 육각판상형의 고체윤활제 분말을 얻을 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 '97(제 5차년도) 산·학·연 공동기술개발 기업 컨소시엄 사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R.H. Savage, "Graphite Lubrication," J. Appl. Phys., 19, 1-10 (1948).
2. E.R. Braithwaite, "Graphite and Molybdenum Disulfide," Nucl. Eng. 2, 107-110 (1957).
3. E.R. Braithwaite, "Friction and Wear of Graphite and Molybdenum Disulfide," Sci. Lubrication (London) 18(5), 17-21 (1966).
4. R.F. Deacon and J.F. Goodman, "Lubrication by Lamellar Solids," Proc. Roy. Soc., Ser. A 243, 463-482 (1958).
5. W. Bollman and J. Spreadbrough, "Action of Graphite as a Lubricant," Nature (London) 186, 29-289 (1960).
6. I.M. Hutchings, "Solid Lubrication," in Tribology: Friction and Wear of Engineering Material, pp 73-76, St. Edmundsbury Press, Great Britain (1992).
7. P.J. Bryant, R.L. Gutshall and L.M. Taylor, "A Study of Mechanisms of Graphite Friction and Wear," Wear 7, 118-126 (1964).
8. I.M. Feng, "Lubricating Properties of Molybdenum Disulfide," Lubri. Eng., 8, 285-289 (1952).
9. U.S. Military Specification DoD-L- 85045.
10. A. Vazquez, J.M. Dominguez, C. Pina, A. Jaidar, S. Fuentes, "Surface Defects in MoS₂ Crystals Synthesized by Vapour Phase Transport Methods," J. Mater. Sci. Lett., [9], 712-714 (1990).
11. A.R. West, "Vapour Phase Transport Methods," in Solid state chemistry and It's application, pp 21-24, Wiley, New York (1984).