

합성 WS₂ 고체윤활제의 특성 분석

신 동우, 윤 대현, 최 인혁*, 김 인섭**

경상대학교 재료공학부 무기복합재료연구소, 생산기술연구소, 경남 진주 660-701

* 한화기계(주) 연구소, 경남 창원 641-050

** 국립요업기술원 제품과, 서울 152-023

Characterization of Synthesized WS₂ Solid Lubricant

Dong-Woo Shin, Dae-Hyun Yoon, In-Hyuck Chair*

and In-Sub Kim**

Kyongsang National University, Division of Materials Science and Engineering,
Ceramic Matrix Composites Lab., RIIT, Kyongnam, Chinju 660-701, Korea

* Hanwha Machinery Co., Ltd. Research Center, Kyongnam 641-050, Korea

** National Institute of Ceramic Technology, Seoul 152-023, Korea

ABSTRACT

The tungsten disulfide (WS₂) solid lubricant was synthesized by two different reaction processes, and the chemical and physical characteristics of synthesized WS₂ powder were analyzed in terms of the average particle size, morphology, crystalline phase. 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. 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.

요약

이황화텨스텐(WS₂, Tungsten disulfide) 고체윤활제 분말을 두 가지 방법에 의해 합성

하였으며 합성된 고체윤활제 분말의 화학적·물리적 특성, 즉 입도, 결정상, 형상 등을 분석하였다. 기체 반응을 이용한 합성에서는 $0.2\mu\text{m}$ 크기의 WO_3 분말에 CS_2 가스를 N_2 또는 N_2+H_2 가스와 함께 흘려주며 반응시켰으며 반응 온도와 시간등을 변수로하여 반응 과정을 관찰하였다. 900°C 에서 CS_2/N_2 가스, $\text{CS}_2/96\%\text{N}_2+4\%\text{H}_2$ 가스를 WO_3 에 각각 36 시간, 24 시간 반응시켰다. 기체상 전이법은 일정몰비(W : S = 1 : 2.2)의 W 분말과 S 분말 조성에 반응촉진제로 요오드를 3.5 wt% 첨가하여 진공상태로 밀폐한 후, 850°C 에서 반응시간을 달리하여 열처리하였다. 850°C 에서 2주간 반응시킨 결과 평균입도가 약 $12\mu\text{m}$ 인 육각판상형 2H- WS_2 의 전형적인 고체윤활제가 생성됨이 확인되었다.

1. 서론

자기 윤활성을 가지고 있는 층상 dichalcogenide계 무기 물질이란 IVB 나 VB족 전이금속, 즉 Mo, W, Nb, Ta 등과 VIA족의 S, Se, Te이 결합한 화합물을 일컫는다. 흑연 이외에 보편적인 고체윤활제인 MoS_2 , WS_2 , TeS_2 등의 MX_2 계의 결정구조는 흑연의 결정구조와 유사하다. WS_2 고체윤활제는 금속 부재에 코팅시 판상형의 적층결정구조 분말이 표면에 배열된다. 이때 S층과 S층간의 약한 Van der Waals 결합에 의해 윤활특성을 나타나게 된다.

가장 대표적인 고체윤활제인 graphite는 상온, 습도 분위기에서는 매우 낮은 마찰계수 (약 0.06 ~ 0.1)를 나타내지만 500°C 이상의 고온 산화분위기에서는 산화에 의해 마찰계수가 급격히 상승하고 진공분위기에서는 윤활특성이 낮으므로 항공기 등의 접동부품의 윤활제로는 적용이 힘들다 [1, 2]. MoS_2 는 상온에서는 graphite나 WS_2 와 대등한 마찰계수를 나타내지만 내산화성이 낮아서 250°C 이상의 온도에서 MoS_2 가 MoO_3 로 전이될 뿐 아니라 마찰계수도 급격히 높아지며 습도, 온도 등의

작동환경에 따라 마찰계수가 민감하게 변한다[3, 4].

WS_2 고체윤활제는 graphite 나 MoS_2 에 비하여 내산화성이 크고, 가혹 환경에서의 윤활특성이 우수할 뿐 아니라, 최저 온도 -273°C 부터 최고온도 650°C 까지 graphite보다 낮은 마찰계수를 나타내며 진공상태에서는 1000°C 까지 처리표면의 변형없이 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다[3, 5]. 또한 상온에서 건식코팅하여 부재와 결합강도가 큰 얇은 코팅층을 얻을 수 있으므로 금속, 플라스틱, 세라믹스 등의 부재에 코팅이 가능하다. 이러한 장점을 가지는 WS_2 의 양산 합성방법에 관하여는 문헌상 구체적으로 보고된 바 없다. 다만 WS_2 제조 공정이 MoS_2 제법과 매우 유사할 것이라는 판단하에 다음의 제조 공정을 고려할 수 있다. 즉, W와 S 분말의 진공 내에서의 반응, WO_3 고상과 CS_2 나 H_2S 가스와의 기상-고상반응, 텅스텐 산화물을 수용성염으로 전환시켜 sulfur를 포함하는 염과 반응시킨 후 침전시키는 방법, WS_3 의 화학분해, 전기증착, 화학증착 [6] 등이 고려되어질 수 있다.

본 연구의 목적은 우수한 윤활 특성을

나타내는 WS_2 고체유회환제 분말의 열가 제조공법의 개발에 있다. WS_2 합성 방법 가운데 가능한 가장 열가의 공법이라 예상되는 기체상 전이 방법($W + S \rightarrow WS_2$)과 열가의 CS_2 가스를 사용한 기상-고상 반응($WO_3 + CS_2 \rightarrow WS_2 + CO_2$)을 이용하여 WS_2 고체유회환제의 합성 조건 및 합성된 WS_2 유회환제의 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 기상-고상 반응에 의한 합성

본 연구에서는 먼저 직경 10 mm 석영관을 길이 200mm로 절단하여 아세톤으로 세척한 다음, 다시 증류수로 씻어낸 후 건조하였다. WO_3 분말 ($200\mu m$, >99% pure, Aldrich)을 0.2 μm 크기로 분쇄하여 건조된 석영관 20개에 반응 기체와 접촉면적이 최대가 되도록 각각 흩뜨려 넣었다. 직경 50mm 알루미늄관을 반응관으로 하는 분위기 조절 가능한 반응로에 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°C에서 950°C의 온도 범위에서 열처리하였다. WO_3 분말이 CS_2 가스와 고루 접촉하도록 매 시간마다 알루미늄 반응관을 회전시켜주었다. 반응 후 XRD 분석을 통하여 반응 진행 여부를 확인하였다.

2.2 기체상 전이법에 의한 합성

직경 12mm, 길이 1000mm의 석영관 ($SiO_2 > 99.99\%$)를 아세톤과 증류수로 세척하고 건조한 다음, touch로 중간 부분을 가열하여 한쪽 끝이 밀폐된 길이 500mm의 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[7]한 혼합물을 준비된 석영관에 장입하였다. 석영관 내벽에 원료 분말이 흡착되면 진공 밀폐가 곤란하므로, 석영관 내벽에 원료 분말의 흡착을 방지하기 위하여 직경 8mm의 관을 이용하여 장입하였다. 그 후 diffusion 펌프로 10^{-4} torr의 진공을 유지한 후 가열하여 길이 200mm 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 analyser (Image-Pro, Media cybernetics, U.S.A.) 등을 이용하여 분석하였다. XRD를 이용한 결정상 분석시, 판상형 WS_2 입자가 일정 방향으로 배열되는 것을 방지하기 위하여 날카로운 도구를 사용하여 입자가 두께 방향으로 배열될 수 있도록 주의하였다. 입도분석시 입자들의 분산을 위하

여 분산제를 첨가하였으며 측정범위는 0.1~200 μm 로 하였다.

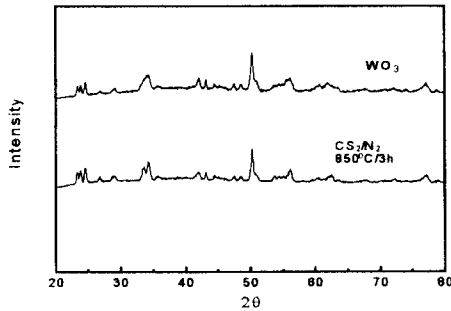


Fig. 1. Comparison of the XRD pattern taken from WO_3 powder with the powder reacted with CS_2/N_2 gas for 3 hours at 850°C .

3. 결과 및 토론

3.1 기체반응

850°C 에서 3시간 CS_2/N_2 가스를 흘려주며 반응시킨 시료의 XRD 분석 결과를 그림 1에 도시하였다. XRD pattern에서 WO_3 peak만 관찰되었으며 WS_2 로의 전이가 전혀 관측되지 않았다. 반응온도와 시간을 달리하여 여러조건에서 열처리한 결과 900°C 에서 24시간 반응시킨 시료에서 WO_3 peak와 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ peak가 동시에 관측되었다. 위의 분석 결과로 높은 반응 온도와 오랜 열처리 시간의 조건에서 WO_3 가 WS_2 로 반응이 진행되고 있음을 알 수 있었다. 반응 시간을 36시간으로 하여 반응시킨 결과 WO_3 peak가 거의 모두 사라지고 2H-WS_2 로의 전이가 나타나는 XRD pattern을 얻을 수 있었다. 반응온도와 반응시간을 각각 900°C , 24시간으로 하여 N_2

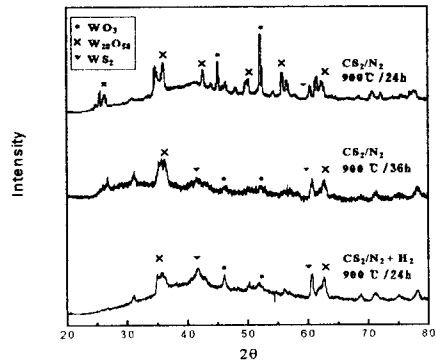


Fig. 2. XRD patterns as functions of reaction time and kind of flowing gas

가스 대신 $96\%\text{N}_2+4\%\text{H}_2$ (forming gas) 가스를 흘려주며 반응시킨 결과, N_2 만 흘려주며 36시간 가열한 시료와 같은 XRD pattern을 얻을 수 있었다. 900°C 에서 흘려주는 가스의 종류와 반응시간에 따른 합성 시료의 XRD 분석 결과를 그림 2에 도시하였다. N_2 가스만 사용할 경우보다 $96\%\text{N}_2+4\%\text{H}_2$ 가스 사용시 WS_2 로의 반응 시간이 단축됨을 알 수 있었다. 이것은 H_2 가스의 환원 작용으로 반응이 촉진된 것으로 사료된다. 두 경우 실험한 반응조건의 범위내에서 고체유효제로 사용가능한 결정성이 우수한 2H-WS_2 결정상의 peak는 나타나지 않았다.

3.2 기체상 전이법

그림 3은 기체상 전이법(vapour phase transport method)으로 합성한 WS_2 와 고가의 수입 상용 분말의 XRD 분석 결과이다. 석영관내에서 진공상태로 밀폐된 분말

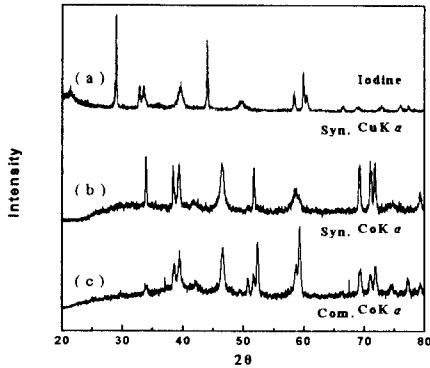


Fig. 3. XRD patterns of commercial WS₂ powder (C) and the WS₂ powder synthesized by vapour phase transport method for 2 weeks at 850°C (a, b). Note that upper and lower two XRD patterns are obtained using different target, *i.e.*, Cu and Co target, respectively.

을 850°C에서 2주간 반응시킨 결과, 2H-WS₂ 결정상을 가지는 WS₂ 분말을 얻을 수 있었다. 충분한 반응을 위하여 과량으로 넣은 황과 반응촉진제로 첨가한 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 것을 알 수 있었다. 합성분말의 입도분석 결과를 그림 4에 도시하였다. 합성분말의 평균입자 크기는 약 12.6 μm이며 입자는 0.5~50 μm 사이의 분포를 하고 있다. 반응촉진제로 iodine을 넣고 합성한 분말의 SEM 관찰 결과를 그림 5에 나타내었다. 6각 판상형의 WS₂ 분말입이 확인되었다. 그러나 XRD pattern에서 나타난 것과 같이 iodine을 첨가하여 합성한 경우가 2H-WS₂ 결정이 더 잘 발달된, 즉 6각 판

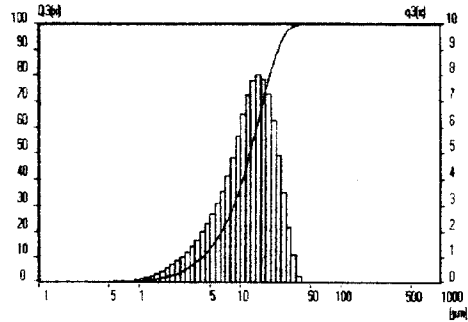


Fig. 4. The distribution of particle size of the powder synthesized by vapour phase transport method for 2 weeks at 850°C. The average particle sizes of synthesized powder is 12.6 μm.



Fig. 5. SEM micrograph showing the shape of WS₂ platelet. The synthesized WS₂ platelet were formed as well-defined hexagonal plates.

상형의 결정이 더욱 잘 발달된 것을 알 수 있었다.

4. 결론

WS₂ 고체윤활제를 CS₂ 가스와 WO₃ 고

상과의 반응, 진공상태에서 W와 S의 기체상 전이 반응의 두 가지 반응 경로로 합성하여 분말의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 900℃에서 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 850℃에서 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 산·학·연 컨소시엄 사업으로 지원되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. R. H. Savage, "Graphite Lubrication," J. Appl. Phys., 19, 1-10 (1948)
2. P. J. Bryant, R. L. Gutshall and L. M. Taylor, "A Study of Mechanisms of Graphite Friction and Wear," Wear 7, 118-126 (1964)
3. I. M. Hutchings, "Solid Lubrication," in Tribology : Friction and Wear of Engineering Material, pp 73-76, St. Edmundsbury Press, Great Britain (1992)
4. I. M. Feng, "Lubricating Properties of Molybdenum Disulfide," Lubri. Eng., 8, 285-289 (1952)
5. U. S. Military Specification DoD-L-85645
6. 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)
7. A. R. West, "Vapour Phase Transport Methods," in Solid state chemistry and It's application, pp 21-24, Wiley, New York (1984)