

## WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 합성 및 구름베어링 적용

신동우 · 윤대현 · 최인혁\* · 김경도 · 정진수\*\* · 정용선\*\*\*

경상대학교 재료공학부 무기복합재료연구실, 첨단소재연구소, 경남 진주 660-701

\*한화기계(주) 연구소, 경남 창원 641-050

\*\*중소기업진흥공단 중소기업연수원, 경기 안산 425-130

\*\*\*한양대학교 세라믹 소재연구소, 서울 133-791

### Synthesis of WS<sub>2</sub> Solid Lubricant and Its Application to Ball Bearing

Dong-Woo Shin, Dae-Hyun Yoon, In-Hyuck Chair\*, Kyeong-Do Kim,  
Jin-Soo Jung\*\* and Yong-Sun Chung\*\*\*

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

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

\*\*Small and Medium Industry Promotion Corporation,

Small Business Training Institute, Kyungki, Ansan 425-130, Korea

\*\*\*Hanyang University, Ceramic Materials Research Institute, Seoul 133-791, Korea

**Abstract**—The processing conditions for the synthesis of platelet WS<sub>2</sub> lubricant powder through a solid-gas reaction were optimized. The mixture of tungsten and sulfur powders were sealed in a vacuum of 10<sup>-6</sup> torr, prior to heat-treating at 850°C for 8 days. The reaction product showed a well-developed platelet WS<sub>2</sub> powder with an average size of 3.8 μm. The TGA/DTA analysis of the synthesized WS<sub>2</sub> powder was performed up to 1200°C at a rate of 10°C/min in flowing air (100 μm/min) atmosphere. The weight loss was about 6% up to 1200°C compared to the original weight. A rapid weight loss of about 5% occurred in the temperature range of 440°C to 660°C and an exothermic peak observed due to the transition of WS<sub>2</sub> to WO<sub>3</sub>. The synthesized WS<sub>2</sub> powder was coated on the commercial deep grooved ball bearing (No. 6203) to examine the effect of WS<sub>2</sub> coating layer on the noise and endurance of the ball bearing. The level of noise obtained from WS<sub>2</sub> coated-ball bearing (56 dB) was higher than the value (32 dB) occurred in the case of greece lubrication. The endurance of the ball-bearing assembled after the coating of WS<sub>2</sub> powder onto each part increased 50 times compared to the non-coated ball-bearing.

**Key words**—WS<sub>2</sub> lubricant powder, solid-gas reaction, ball bearing, noise test, endurance test.

### 1. 서 론

고체윤활제는 고체상태에서 우수한 윤활성을 나타내어 접동재료의 마찰·마멸을 감소시키는 특성을 가진 물질을 통칭한다. 이러한 고체 윤활 특성은 주로 층상구조물질(graphite, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, BN 등), 연결금속(Au, Ag, Pb 등), 고분자재료(PTFE 등) 등에서 찾아 볼 수 있다. 대표적인 층상구조형 고체윤활제는 graphite, 이황화몰리브덴(MoS<sub>2</sub>), 이황화텅스텐(WS<sub>2</sub>) 등이 있다. Graphite는 대기,

습도 분위기에서는 매우 낮은 마찰계수를 나타내지만 진공 분위기에서는 윤활특성이 좋지 않으므로 항공기 등의 접동부품에 적용하기 힘들다[1,2]. MoS<sub>2</sub>는 내산화성이 낮아서 250°C 이상의 온도에서 MoS<sub>2</sub>가 MoO<sub>3</sub>로 전이될 뿐 아니라 마찰계수도 급격히 높아지며 습도, 온도 등의 작동환경에 따라 마찰계수가 민감하게 변한다[3,4]. WS<sub>2</sub> 고체윤활제는 graphite나 MoS<sub>2</sub>에 비하여 내산화성이 크고, 가혹 환경에서의 윤활특성이 우수할 뿐 아니라, 650°C까지 graphite보다 낮은 마찰계수를 나타내며 진공상태에서

는 1000°C까지 처리표면의 변형없이 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다[3,5]. 현재 미국이나 일본에서는 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 정밀기계류 및 고부가가치 항공기 부품 등에 광범위하게 적용하고 있으나 국내에서는 사출성형용 금형외에 기계부품 등에 적용된 사례가 드물다.

WS<sub>2</sub>나 MoS<sub>2</sub>의 사용형태 중에는 스퍼터링(Sputtering)으로 코팅하는 방법도 있다. 스퍼터링의 경우 진공중에서 실시하므로 오염이 없고 접착력도 우수하며 코팅층의 두께도 얇으므로 구름베어링과 같은 치수정밀도가 높은 부품등에 사용 가능하지만 고가의 장비 사용과 모재의 치수가 제한된다는 단점이 있다. 일반적으로 정밀도와 높은 윤활성이 요구되지 않는 경우 결합제와 고체윤활제 분말을 혼합하여 재료표면에 코팅한 후, 200°C 부근에서 열처리하여 고체윤활소성막을 형성시키는 염가의 방법이 쓰이고 있다. 이러한 방법으로 PTFE, graphite, MoS<sub>2</sub> 등을 자동차용 Wiper-blade, Oil seal, O-ring, 각종기어 등에 적용하고 있다. 형성된 고체윤활제 코팅층은 자체의 용이한 전단을 이용한 미끄럼 특성을 향상시키며 마찰모재의 내구성 및 내식성을 향상시킨다.

구름베어링은 미끄럼 베어링에 비하여 저소음 및 저진동이 요구되는 용도에 주로 사용되고 있으나 작동시 구름과 미끄럼 운동이 동시에 일어나므로 소음과 마멸을 발생시킨다. 이를 방지하기 위하여 오일이나 그리이스로 윤활하며 특별한 경우에 고체윤활제를 사용한다. 우주항공산업과 진공 및 고온정밀기계산업의 발달에 따라 고체윤활제의 사용이 요구되고 있으며 이러한 윤활제들은 베어링의 부품인 레이스, 전동체, 리테이너가 서로 접하고 있는 부분의 직접접촉을 방지하여 마찰 및 마멸을 감소시키고 내구성을 향상시킨다.

WS<sub>2</sub> 고체 윤활제 합성에 관해서는 시약급 W 분말(99.9%, Aldrich)과 S 분말(>99.999%, Aldrich)을 혼합한 후 석영관에 장입하고 진공 밀폐한 다음, 단일 조건 즉 850°C에서 2주간 열처리하여 합성한 WS<sub>2</sub> 분말과 상용화된 WS<sub>2</sub> 분말(미국 Microsurface Co. 제조)의 입도분포, 결정상, 분말형상 등을 상호 비교하여 보고한 바 있다[6]. 기체 상전이법에 의해서 합성한 WS<sub>2</sub> 분말의 평균입도는 10 μm, 분말형상은 판상, 결정상은 2H-WS<sub>2</sub>임을 확인하였고, 상용 WS<sub>2</sub> 역시 각각 12 μm, 판상, 2H-WS<sub>2</sub> 특성을 나타내어 분말 특성이 유사하였다.

본 연구의 목적은 염가의 공업용 원료를 이용하여 일정온도(850°C)에서 열처리 시간을 1일부터 14일까지 달리하여 분말의 입도 및 형상의 변화를 관찰한 후, 판상

형이 잘 발달된 WS<sub>2</sub> 분말 가운데 구름베어링 코팅에 적합한, 비교적 작은 평균입도를 얻을 수 있는 합성 조건을 획득하는데 있다. 또한 합성된 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 보다 간단한 코팅방법인 건식 스프레이 방법으로 상용 구름베어링(규격 : 6203)에 적용하여 소음 및 내구성 시험을 통하여 WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 코팅효과를 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2-1. WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 합성

공업용 텅스텐(W)과 황(S) 분말을 이용한 WS<sub>2</sub> 고체윤활제 합성조건을 확립하기 위하여, 먼저 플라스틱 병에 텅스텐(순도 >99.5%, 평균입자크기 0.64 μm, 대한중석)과 황(순도 >99.5%, 미원상사)을 1:2.2의 몰비로 투입하고 반응촉진제로 요오드(Iodine)를 3.5 wt% 첨가한 후, 테프론 볼을 장입하고 건식 혼합 방법으로 24시간 혼합하였다. 한 쪽이 밀봉된 지름 18 mm의 석영관에 혼합분말을 10 g씩 장입하고 석영관과 원료분말 내에 존재하는 습기를 제거하기 위하여, 10<sup>-2</sup> torr의 진공을 뽑은 후 아르곤(Ar) 가스를 주입한 상태에서 토치로 석영관 주위를 아래에서 위로 약하게 가열하며 지나가는 과정을 두 번 반복하였다. 10<sup>-6</sup> torr의 진공 상태에서 석영관을 회전시키며 길이가 200 mm가 되는 지점을 토치로 가열하여 연화시키면서 밀봉하였다. Fig. 1은 석영관에 원료 분말을 장입하고 고진공(10<sup>-6</sup> torr)으로 밀봉하기 위하여 사용한 장치의 개략도이다. 진공으로 밀봉된 석영관을 550°C에서 24시간 예비 가열한 후, 850°C에서 열처리시간을 달리하여 열처리하였다. 가열 시간에 따른 합성 분말의 결정상, 입자형상, 입도분포를 조사하여 WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 합성의 조건을 확립하였다.

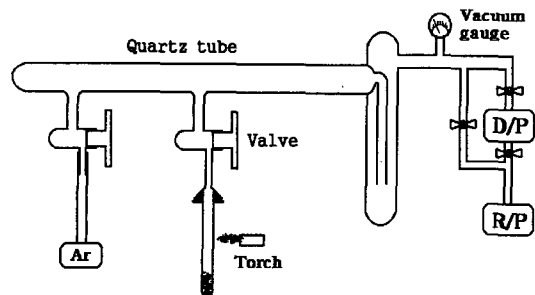


Fig. 1. Schematic of the preparation of vacuum sealed quartz tube for the reaction of W and S powders.

2-2. 합성분말의 특성 분석

열처리 시간을 달리한 반응생성물을 XRD, SEM, 입도분석기, TGA/DTA 등을 사용하여 결정상, 입자형상, 입도분포, 열적특성 등을 분석하였다. XRD 분석시, 판상형의 입자임을 고려하여 특정 방향으로 입자의 방향이 편향되지 않도록 날카로운 칼날을 이용하여 샘플 holder 내에서 입자를 다진 후 CuK $\alpha$  X-ray로 분석하였다. SEM으로 분말의 입자 형상을 관찰할 때 알코올에 분말을 넣고 초음파로 입자들을 충분히 분산시킨 후, 접착성 있는 면에 스폰이드로 한 방울 떨어뜨린 다음 건조하여 관찰하였다. 입도분석시 입자들의 분산을 위하여 증류수에 분산제와 함께 합성된 분말을 넣고 초음파로 분산시킨 후 측정하였다. 또한 온도 변화에 따른 합성 WS<sub>2</sub>의 열적 특성을 분석하기 위하여, 100 ml/min 속도로 공기를 흘려주는 조건하에서 5°C/min의 가열속도로 1200°C 까지 가열하며 TGA/DTA 분석을 하였다.

2-3. WS<sub>2</sub> 코팅 베어링의 소음시험

850°C에서 8일간 열처리한 WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 윤활특성을 평가하기 위하여, 일반 그리이스 주입 구름베어링과 탈지유 세척 구름베어링 그리고 자체 합성 WS<sub>2</sub>를 코팅한 구름베어링의 작동시 소음을 측정하였다. 합성 WS<sub>2</sub>를 건식 스프레이 방식[7]으로 6203 규격의 상용 구름베어링에 코팅하여 시험편을 준비하였다. 3종류의 시험편을 Anderson 측정기를 사용하여 축 방향으로 2 kg의 하중을 주며 1800 rpm으로 작동시킬 때 발생하는 소음을 측정하였다[8]. Fig. 2에 사용한 소음측정 장치의 개략도를 도시하였다.

2-4. WS<sub>2</sub> 코팅 베어링의 내구성시험

850°C에서 8일간 열처리한 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 상용 구름베어링에 건식 스프레이 방식으로 코팅하여 코팅조건

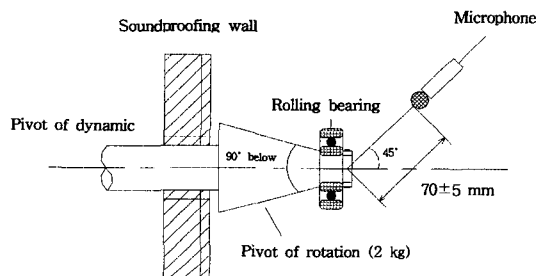


Fig. 2. Schematic of the apparatus for the noise test of ball bearing.

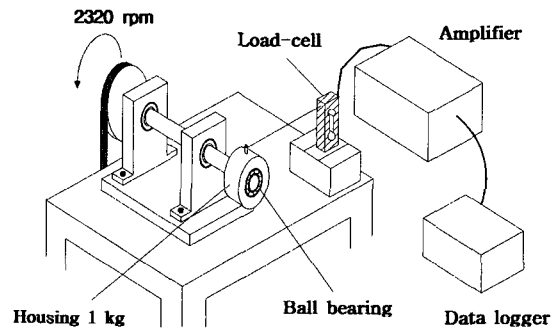


Fig. 3. Schematic of the endurance test of ball bearing.

에 따른 구름베어링의 내구성을 측정하였다. 이를 위하여 코팅하지 않은 구름베어링, 구성 부품인 레이스, 전동체, 리테이너를 각각 코팅한 후 조립한 구름베어링, 조립된 상태에서 코팅한 구름베어링으로 시험편을 준비하였다. 준비된 시험편은 Fig. 3에 도시된 자체 제작한 시험장치를 이용하여 다음과 같은 순서로 내구성을 측정하였다. 먼저 구름베어링이 장착된 치구를 회전축에 고정하고 치구 끝에 설치된 나사와 로드셀을 가는 끈으로 연결하여 회전시 걸리는 토크가 로드셀에 전달되게 하였다. 2320 rpm으로 회전을 시키며 토크를 측정하여 구름베어링의 내구성을 평가하였다. 이 때 치구의 무게는 1 kg이었으며 지름은 90 mm이었다. 베어링 내구성 실험은 토크가 갑자기 증가하는 시간까지 실시하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 합성 WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 특성

Fig. 4에 열처리 시간을 달리하여 합성한 WS<sub>2</sub> 반응생성물의 X선 회절분석(XRD) 결과를 도시하였다. 1일 이상 열처리하였을 때 2H-WS<sub>2</sub>와 일치하는 XRD peak를 나타내었다. 동일한 측정조건에서 같은 양의 시료에 대하여 X선 분석을 행하였으므로 peak의 intensity는 결정화의 정도를 나타낸다고 가정할 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 반응시간이 길수록 peak의 강도가 커지는 것으로 보아 반응시간이 길수록 2H-WS<sub>2</sub> 결정이 더 잘 성장하였음을 예상할 수 있다. Fig. 5는 열처리 시간에 따른 반응생성물의 형상을 보여주고 있다. XRD 분석에서 예견하였듯이 반응시간이 증가할수록 판상형 결정이 더 잘 발달하고 있음을 확인할 수 있다. 위의 결과로부터 고체윤활제로 적용 가능한 육각판상형이 잘 발달한 2H-WS<sub>2</sub>를 제조하기 위해서는 W와 S분말을 진공으로 밀봉한 후 850°C에서 최소한 8일 이상을 열처리하여야 함을

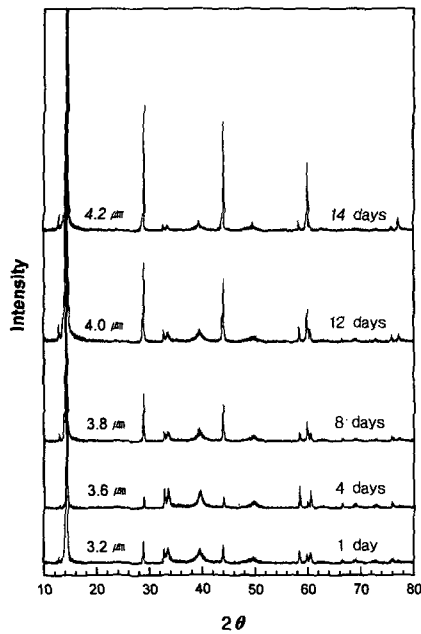


Fig. 4. XRD patterns of the 2H-WS<sub>2</sub> powder synthesized by solid-gas reactions for various heating times. An average particle size increases with increasing reaction time.

알 수 있다.

합성한 WS<sub>2</sub> 분말을 독일 Fritsch사의 analysette 22 (분석범위 0.16~1250 μm)를 사용하여 입도를 분석한 결과, 1, 4, 8, 14일의 열처리 후에 0.64 μm의 텅스텐 입자가 각각 평균입도 2.94, 3.65, 3.83, 4.23 μm의 2H-WS<sub>2</sub> 결정으로 성장하였음을 알 수 있었다. 합성조건에 따른 입자성장을 Table 1에 정리하였다.

공기분위기에서 온도변화에 따른 WS<sub>2</sub>의 중량감소와 발열 및 흡열을 측정된 TGA/DTA 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 산화분위기에서 가열시 WS<sub>2</sub>가 산소와 반응하여 다음과 같은 반응을 통하여 WO<sub>3</sub>로 전이될 때, 이론상으로 약 6.7%의 중량감소가 일어나게 된다.

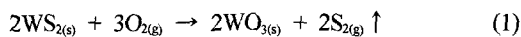


Fig. 6은 1200°C까지 약 6%의 중량감소 일어나며 440~660°C에서 약 5%의 급격한 중량감소와 함께 발열반응이 일어남을 나타내고 있다. 위 사실로부터 약 440°C부터 WS<sub>2</sub>가 급격히 WO<sub>3</sub>로 산화되기 시작하며 660°C에서 거의 모든 WS<sub>2</sub>가 WO<sub>3</sub>로 전이됨을 알 수 있다. 즉 산소가 존재하는 대기중에서는 400°C 이상의 고온에서 WS<sub>2</sub>의 유효효과가 현저히 감소됨을 나타낸다. Wang 등은

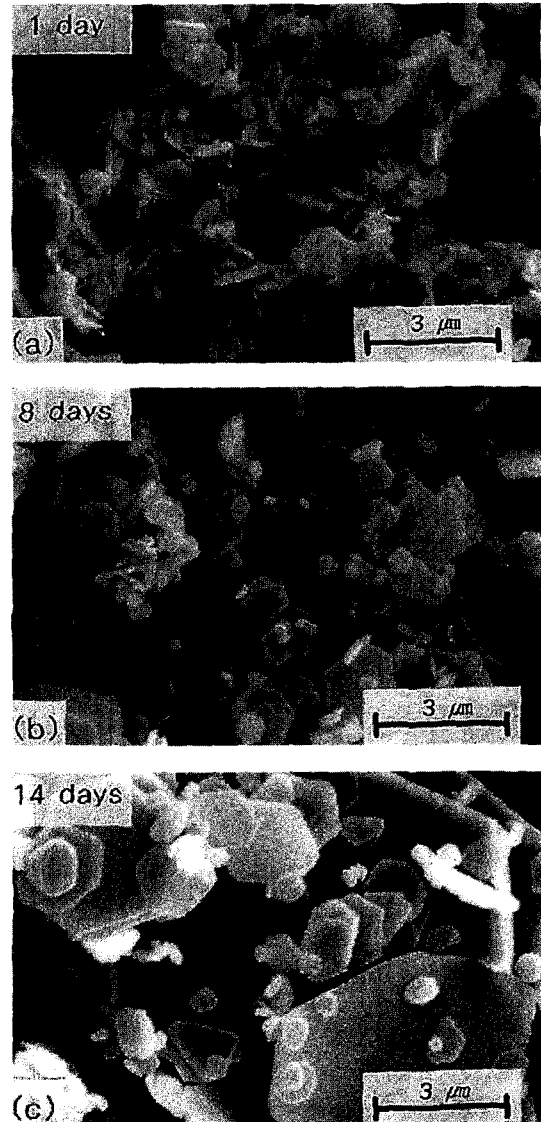


Fig. 5. SEM micrographs of synthesized WS<sub>2</sub> powder showing the size increase of platelet WS<sub>2</sub> particles and development of hexagonal shape upon increasing reaction time. (a) 1 day, (b) 8 days and (c) 14 days

Table 1. Average particle sizes of the reaction products by solid-gas reaction at 850°C for various reaction times

Reaction time (day)	Average size (μm)
1	2.94
4	3.65
8	3.83
12	3.98
14	4.23

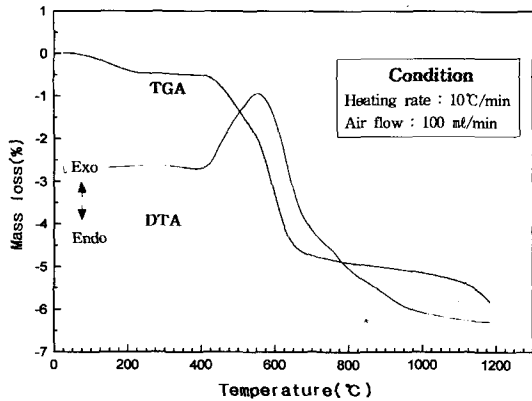


Fig. 6. TGA and DTA curves of tungsten disulphide (WS<sub>2</sub>) synthesized by solid-gas reaction at 850°C.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>의 열분해에 의해 생성된 MoS<sub>2</sub>의 경우, 370~430°C에서 약 10%의 중량감소와 함께 발열반응을 일으키며 MoS<sub>2</sub>가 MoO<sub>3</sub>로 전이된다고 보고하였다[9]. 열특성 분석 결과, WS<sub>2</sub>가 MoS<sub>2</sub>에 비하여 산화물로 전이되는 온도가 약 100°C 정도 높음을 알 수 있었다.

3-2. 소음시험

850°C에서 8일간 열처리하여 합성한 WS<sub>2</sub>를 코팅한 구름베어링의 소음측정 결과를 Table 2에 정리하였다. 코팅한 베어링의 경우 소음 측정값이 57 dB 정도였으며, 약 30 dB 정도의 값을 나타내는 일반 그리이스 주입 베어링과 탈지유 세척 베어링에 비하여 소음의 정도가 현저히 높음을 나타낸다. 이는 상용 구름베어링의 표면거칠기가 약 0.1 μm의 평균조도를 가지는데 비하여 합성 WS<sub>2</sub>의 경우 약 0.5 μm의 두께로 평균 4 μm의 입자가 시험편에 코팅되어 코팅한 시험편의 표면거칠기가 상대적으로 더 크기 때문이라고 생각되어진다.

3-3. 내구성 측정

코팅 조건이 각기 다른 세 종류의 구름베어링 시험편에 대한 내구성을 측정한 결과, 코팅하지 않은 경우는 약 5분, 조립된 상태에서 코팅한 경우는 약 60분 그리고 베어링 구성부품을 코팅한 후 조립한 구름베어링의

Table 2. Results of noise test of rolling bearing

Lubricants	Noise (dB)
Coated WS <sub>2</sub>	56
Greece	32
탈지유 세척	39

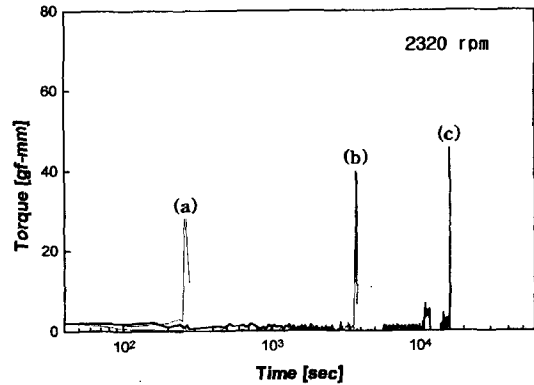


Fig. 7. The endurance test of deep grooved ball-bearing, (a) non-coated, (b) WS<sub>2</sub> coated after assembling ball-bearing and (c) WS<sub>2</sub> coated before assembling ball-bearing.

경우 약 260분 후에 갑자기 토오크가 증가하였다. 이와 같은 결과는 조립된 상태에서 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 스프레이 코팅할 경우 조립전 코팅시보다 구름베어링 내부에 WS<sub>2</sub> 분말이 고르게 코팅되지 않은 이유에 기인한다. 베어링 작동시 서로 접동하는 레이스, 전동체, 리테이너 표면에 균일한 코팅층이 형성되지 않았기 때문이다. 앞서의 연구[7]에서, WS<sub>2</sub> 코팅에 따른 마찰계수 변화에 관한 연구에서 접동하는 두 표면 모두에 코팅을 하여야 마멸 수명을 증가시킬 수 있음을 보고한 바 있다. 즉 구름베어링에 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 적용시 각 구성부품을 코팅한 후 조립하는 것이 유효효과를 지속시킬 수 있음을 알 수 있다. 작동시간에 따른 토오크의 변화를 통한 베어링 내구성 시험 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

4. 결 론

고상-기상 반응에 의한 WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 최적 합성 조건을 얻기 위하여, 일정온도에서 열처리시간을 달리하여 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 합성하였다. 합성된 분말을 상용 구름베어링에 적용하여 소음시험과 내구성시험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 진공 밀폐용기에서 공업용 W와 S 분말을 850°C에서 최소한 8일 이상 열처리하였을 때, 평균입도가 3.8 μm인 육각판상형이 잘 발달된 2H-WS<sub>2</sub>를 얻을 수 있었다.
2. 합성 분말의 공기중에서 DTA/TGA 분석 결과 1200°C까지 약 6%의 중량감소가 일어났으며, 440~660°C에서 대부분의 WS<sub>2</sub>가 WO<sub>3</sub>로 전이됨을 알 수 있었다.

3. 850°C에서 8일간 열처리하여 합성한 WS<sub>2</sub>를 코팅한 구름베어링의 소음은 약 56 dB이었으며 일반 그리이스 주입 베어링과 탈지유 세척 베어링에 비하여 소음 정도가 현저히 높았다.

4. 구름베어링에 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 적용하여 코팅조건을 달리하여 내구성 시험을 한 결과, 조립전 각 부품을 코팅한 후에 조립한 베어링의 경우가 코팅하지 않은 것보다 약 50배 이상의 내구성을 나타내었다.

## 요 약

진공중에서 고상-기상 반응에 의한 WS<sub>2</sub> 고체윤활제 합성의 최적 조건을 확립하였다. 텅스텐(W)과 황(S) 분말을 10<sup>-6</sup> torr의 진공으로 밀봉한 후 850°C에서 8일간 열처리하였을 때, 평균입도 3.8 μm의 잘 발달된 판상형의 WS<sub>2</sub> 분말을 보여주었다. 공기 분위기에서 합성 WS<sub>2</sub> 분말의 온도증가(10°C/min)에 따른 무게변화(TGA) 및 시차열분석(DTA)을 측정하였다. 1200°C까지 원래 무게에 비하여 약 6%의 무게감소가 있으며 440~660°C에서 대부분의 WS<sub>2</sub>가 WO<sub>3</sub>로 전이되어 약 5%의 급격한 무게감소와 함께 발열반응이 일어남을 알 수 있었다. 합성한 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 상용 구름베어링(규격 : 6203, 깊은 홈 볼베어링)에 코팅하여 소음시험과 내구성시험을 하였다. 자체 합성 WS<sub>2</sub>를 코팅한 구름베어링의 소음은 56 dB이었으며, 일반 그리이스 주입 베어링의 32 dB에 비하여 소음의 정도가 현저히 높음을 알 수 있었다. 구름베어링에 WS<sub>2</sub> 고체윤활제를 적용하여 내구성 시험을 한 결

과, 코팅을 한 후 조립한 베어링의 경우가 코팅하지 않은 것보다 약 50배 정도의 우수한 내구성을 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산학협력 연구비(962-0602-013)지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Savage, R. H., "Graphite Lubrication," J. Appl. Phys., Vo.19, pp.1-10, 1948.
2. Bryant, P. J., Gutshall, R. L. and Taylor, L. M., "A Study of Mechanisms of Graphite Friction and Wear," Wear, Vo.7, pp.118-126, 1964.
3. Hutchings, I. M., Tribology : Friction and Wear of Engineering Material, Chap. 4, pp.73-76, CRC Press, Boca Raton, 1992.
4. Feng, I. M., "Lubricating Properties of Molybdenum Disulfide," Lubri. Eng., Vo.8, pp.285-289, 1952.
5. U. S. Military Specification DoD-L-85645
6. 신 동우, "WS<sub>2</sub> 고체 윤활제의 합성," 한국윤활학회지, 13[4], 60-65 (1997).
7. 신 동우, "WS<sub>2</sub> 고체윤활제의 마찰 · 마모 거동," 한국윤활학회지, 14[2], 35-41 (1998)
8. Teruo Igarashi, Collected Research Papers on Sound and Vibration of Rolling Bearings, pp.51-72, Nagaoka, 1986.
9. Wang, H. W., "Synthesis and Characterization of Molybdenum Disulphide Formed from Ammonium Tetrathiomolybdate," J. Mat. Sci., Vo.32, pp.497-502, 1997.