

## Preparation of FeB by SHS (Self Propagating High Temperature Synthesis)

Chang Yun Shin and Chang Whan Won<sup>†</sup>

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea  
(Received June 16, 2008; Accepted June 27, 2008)

### 자전연소합성법에 의한 FeB 분말의 제조

신창운 · 원창환<sup>†</sup>

충남대학교 급속응고신소재연구소  
(2008년 6월 16일 접수; 2008년 6월 27일 승인)

#### ABSTRACT

The preparation of FeB by SHS in  $B_2O_3$ -Mg-Fe- $Fe_3O_4$  system was investigated in this study. In the preparation of FeB, the effects of the initial pressure of inert gas in reactor, the content of Mg and  $Fe_3O_4$  in mixture on the reactivity and reaction products was investigated. The minimum initial pressure of inert gas in reactor for SHS reaction in this system was 25 atm, and as the pressure increased, the concentration of unreacted Mg decreased and combustion temperature increased. At the initial inert gas pressure in reactor of 25 atm, the optimum composition for the preparation of pure FeB was  $1.5B_2O_3+3.43Mg+1.7Fe+0.1Fe_3O_4$ . The FeB synthesized in this condition had an irregular shape and the particle size of 5  $\mu m$ .

**Key words :** SHS, Initial pressure, Unreacted Mg, Composition

#### 1. 서 론

방사선으로부터의 환경 보호와 방사선 저감화에 대한 국제적 추세에 발맞추어 우리나라도 최근 ICRP-60의 권고를 받아들여 고시 제98-12에 의해 2003년부터는 연간 50 mSv를 넘지 않는 범위에서 5년간 100 mSv 이하로 규제하기로 결정하였다. 따라서 우리도 작업자를 포함한 원전 주위 환경의 방사선 노출을 최소화하고 유도 방사선을 줄이며 방출된 방사선을 안전하고 신속하게 처리/처분할 수 있는 방사선 저감화 연구 및 기술 개발이 시급히 요구되고 있다.

이러한 방사선 저감화 기술의 확보를 위해서는 원전에 서 방출되는 고속중성자나 감마선과 같은 고에너지 방사선원의 누출을 차단하며 이들에 의한 유도 방사선원의 발생을 억제시키고 일단 누출된 방사선원을 빠른 시간 내에 효율적으로 제거할 수 있는 직접적 저감화 재료와 공정의 개발 등이 이루어져야 한다. 또한 이들 직접적 저감화 기술을 On-Line 방사선원 측정 분석 결과와 함께 해석 평가할 수 있는 소프트웨어적 평가기법과 평가도구가 마련되어야 하며 이들을 국내 현실에 맞추어 활용한 저감화 대책이 개발되어야 하며 궁극적으로는 이 모든 기

술들이 종합화된 선진형 종합 저감화 평가 시스템이 구축되어야 한다.

일차적 저감화 기술개발의 대상은 원자로 노심에서 방출되는 고속 중성자와 감마선으로, 이들은 원자로의 수명을 결정하는 압력 용기의 기계적 건전성을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 1차 계통 주위의 방사선 준위를 결정지으므로 이들 고에너지 방사선 선원들의 수송 능력 평가와 함께 이들에 의한 방사선 준위를 실질적으로 낮출 수 있는 저감화 재료 기술 개발이 크게 요구된다.<sup>1,2)</sup>

사용 후 핵연료는 잔존해 있는 중성자에 의해 임계에 이르지 못하도록 일정간격을 유지하여야 하는데 원전 가동기간의 증가로 사용 후 핵연료의 양이 증가됨에 따라 저장고의 효율적인 운용이 절실해지고 있다. 현재 국내에서 사용되고 있는 중성자 차폐재는 전량 수입에 의존하고 있으나 보다 효율적인 차폐효과를 갖고 보다 경량인 재료가 요구되고 있다.<sup>3)</sup> 본 연구에서는 현재 중성자 차폐용으로 사용되고 있는 FeB 분말을 자전연소법으로 개발하고자 한다.

현재 FeB 분말을 제조하는 방법으로 Fe와 B를 직접 반응시키는 방법, Fe 화합물과 C 화합물을 수소분위기에서 반응시키는 열분해법 등이 있다.<sup>4,5)</sup> 그러나 이들 제조법들은 출발물질의 높은 단가 또는 장시간 고온에서의 열처리에 따른 제조비용 및 초기 설치비의 증가와 같은 단점을 수반하게 된다. 최근 높은 융점과 열적 화학적 안정

<sup>†</sup>Corresponding author : Chang Whan Won  
E-mail : chenje96@empal.com  
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

성을 갖는 탄화물과 같은 비산화물계 세라믹을 제조하는데 있어 자전연소합성법이 보다 유리하다는 것이 알려져 왔다.<sup>6,7)</sup> 미분말상의 반응물을 혼합하고 저항열이나 아크와 같은 열원을 이용하여 혼합물에 점화반응을 일으켜 주변 높은 발열반응을 일으키는 연소파의 전파에 의해 자발적으로 반응을 일으키면서 짧은 반응시간에 목적하는 화합물을 형성하는 자전연소합성법은 최근 지난 30여년간 눈부신 발전을 하여 왔고,<sup>8,9)</sup> 특히 자전연소합성법<sup>10-14)</sup>이 가지는 간단한 공정, 낮은 생산단가, 높은 열효율과 같은 장점 때문에 최근에 자전연소합성법을 산업화에 적용하려는 시도가 계속하여 이어져 오고 있다. 자전연소합성법을 이용한 FeB 제조의 경우 그 반응계에서 일어나는 발열반응이 스스로 연소파를 전파하는데 충분하지 않아 자전연소합성 반응이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.

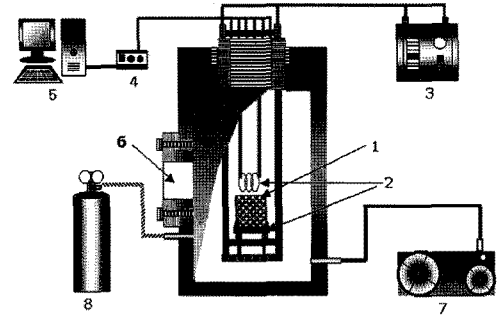
본 연구에서는 기존의 제조법에서 대두되었던 고온의 반응기로 인한 초기 설치비 증가와 장시간의 반응시간에 의한 불순물의 잔존 또는 합성 분말의 조대화 등의 문제점을 극복하고자 자전연소합성법을 이용하여 FeB를 제조하고자 하였으며 또한 자전연소합성법의 장점을 극대화하고자 화학료와 같은 복잡하고 번거로운 부수적인 공정 없이 단지 연소반응의 반응 변수를 변화시킴으로써 자발적인 연소반응을 유도하여 이에 따른 반응계에 대한 영향과 반응생성물의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도와 원료 분말의 특성을 Table 1에 나타내었다. 초기 물질의 변수를 줄이기 위해 가능한 동일 회사의 제품을 사용하였으며, Fe 분말은 사이즈가 상이한 분말을 사용함으로써 사이즈에 관한 변수를 적용하는 실험을 행하였다. Fig. 1에는 본 실험에 사용된 자전연소반응기의 개략도를 나타내었다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316을 사용하였고 반응기의 내부 부피는 5 L이다. 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230 atm이 되도록 제조되었다. 연소반응기의 하부에는 C type (W/

Table 1. The Properties of Raw Materials Used in This Study

Materials	Manufacturer	Specific character
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Junsei	98%
	Acros(Samchun)	99%, <325 mesh
	Shinyo	99% 250 mesh
Fe	Junsei	250 mesh
	Grand Chemical	100 mesh
	Duksan	80 mesh
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Shinyo	99%
Mg	Grand chemical	<325 mesh



1. Pellet 2. Ignition system 3. Power supply 4. Data acquisition 5. Data analysis 6. Glass 7. Vacuum pump 8. Ar gas

Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

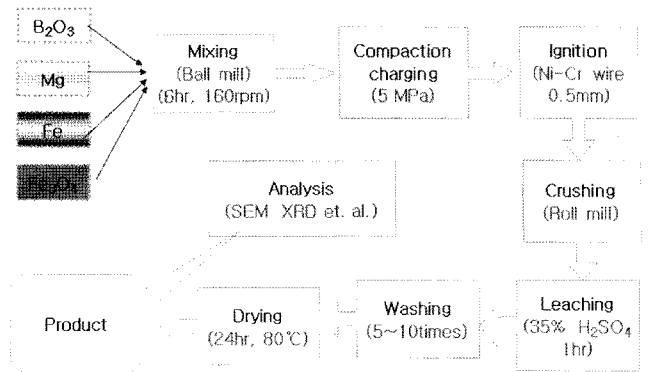


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of FeB synthesis.

5%Re vs W/20%Re) 열전대를 설치하여 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도 및 연소파의 전파속도를 측정하였다.

Fig. 2에 본 실험의 전체적인 실험 순서를 나타내었다. 각각의 분말을 변수를 다르게 하여 소정의 몰비로 칭량한 다음 ZrO<sub>2</sub> ball을 인입하여 Ball-Mill에서 약 6시간 동안 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료는 직경 30 mm 몰드에 5 MPa의 일정한 압력으로 압축 성형하여 반응기 내에 장입하고 실험조건에 따라 1~50기압으로 Ar gas가 주입되었다. 전기적 저항열이 적용된 Φ0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된 Ti+C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>의 ignition powder에 점화되었고 반응후 생성물은 Roll-Mill을 이용하여 100 mesh 이하로 분쇄하여 35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 1시간동안 교반 침출하여 고-액 분리하고 5~10회 수세한 후 건조하였다. 본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD (SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model:JSM-5410)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 자전연소합성법을 이용한 FeB 분말의 제

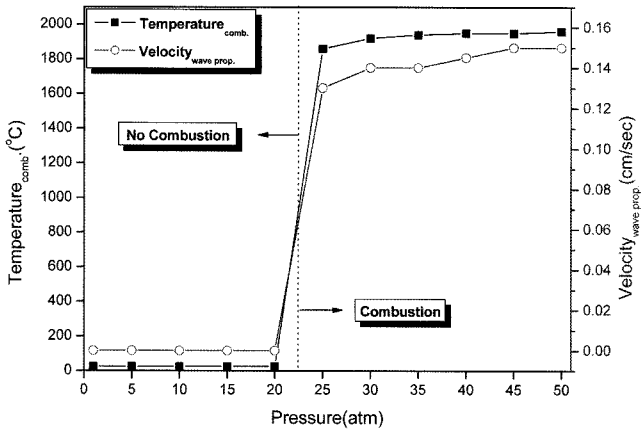


Fig. 3. Combustion temperatures and wave propagating velocities with various initial pressure of inert gas in reactor.

조를 하기 위해 예비실험을 실시하였다. 예비실험 결과 반응기 내부의 초기 압력이 증가할수록 미반응의 기상 Mg의 농도와 반응 중 생성되는 기상의 부피는 급격히 감소하며 이와 함께 이론적인 절대 연소온도는 높아지는 것을 확인 할 수 있다. 물론 실제 반응에 있어 연소반응이 펠렛의 한쪽에서 다른 한쪽으로 연소파의 전파에 따라 일어나므로 연소반응이 시간적 공간적으로 차이가 존재하고 완벽한 단열반응계가 아니므로 생성되는 기상의 부피나 최대연소온도는 계산치보다 어느 정도 낮음을 예상할 수는 있지만 그렇다 하더라도 반응기 내부의 초기 압력에 따른 이러한 반응의 경향성은 본 반응계의 반응성을 규명할 수 있는 중요한 단서가 된다. 따라서 잉여의 Mg를 첨가하였을 때 반응이 원활 함을 알 수 있었고 이에 Fig. 3은 기본 반응계인 “ $B_2O_3 + xFe + (2-x)Fe_3O_4 + 3Mg = 2FeB + 3MgO$ ”에서 3.4 mole의 Mg를 첨가한 조성의 혼합물을 반응기 내부의 불활성 가스의 초기 압력의 변화에 따른 연소 반응 여부를 나타내었다. 위 조건에서 실제 반응기내 초기 압력을 변화시켜 주었을 때의 연소온도 및 연소파의 전파속도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 20기압 이하일 때는 연소반응이 일어나지 않았지만 25기압 이상일때부터 연소반응이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 이는 초기압력이 낮았을 때는 환원물질로 쓰인 Mg이 반응전에 미리 기화되어 반응에 참가하지 않는 Mg의 양이 늘어나게 된다. 실제로 압력이 낮았을 때는 반응 후에 Mg 분진이 반응기 내에 상당량 엉겨붙는 것이 관찰되었고, 상당량은 기화되었을 것으로 추측 할 수 있다. 이러한 결과는 자전연소합성법에 의한 FeB 분말제조에 필요한 연소온도를 얻기 위해서는 반응기 내의 초기반응압력이 중요한 변수임을 알 수 있다.

Fig. 4는  $Fe_3O_4$ 를 0~0.15 mole 사이의 변수를 기초로 하여 반응을 수행한 결과로서  $Fe_3O_4$ 의 첨가량이 증가함에 따라 반응온도와 반응속도가 비례적으로 증가하는 것을

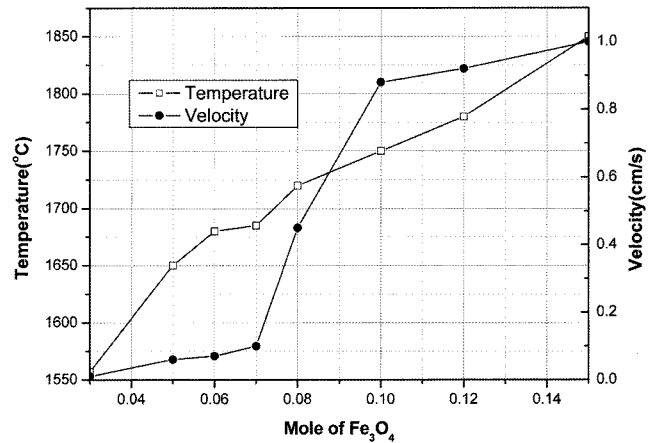


Fig. 4. Combustion temperatures and wave propagating velocities with the amount of  $Fe_3O_4$ .

알 수 있다. 이는  $Fe_3O_4$ 가 철의 산화물로서 반응성이 좋아 Mg와의 반응이 원활하여 전체적인 반응온도 상승을 돕는 것으로 알려져 있다. 그러나 0.15 mole 이상에서는 반응온도가 2000°C 이상이 되면서 혼합된 분말이 Mold 안에서 녹았고 본 실험에서 원하는 FeB 분말이 생성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 반응온도와 반응속도의 증가는 Fe속으로 확산해 들어가야 할 boron을 휘발 시킴으로서 전체반응과정에서의 boron양을 감소시킬 뿐만 아니라 확산에 필요한 충분한 시간을 얻지 못하게 만든다. 이러한 원인으로 인해 단일상의 FeB보다는  $Fe_2B$ 가 반응생성물로 함께 존재하게 된다. 따라서 최적의  $Fe_3O_4$ 의 몰비는 0.07~0.10사이에 형성되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Fig. 4의 결과를 토대로 0.03 mole에서 0.15 mole의 조성변화에 따라 생성된 반응물을 침출한 후 측정 한 XRD patterns을 나타낸 것이다. Fig. 4의 결과에서  $Fe_3O_4$ 의 양이 증가할수록 연소온도와 연소파의 전파속도

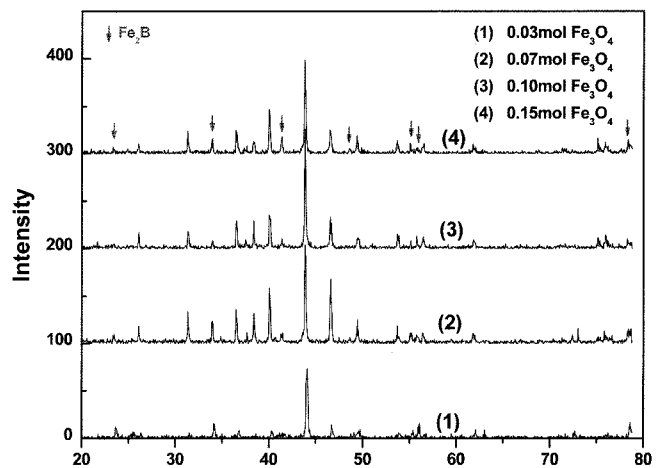


Fig. 5. XRD patterns of final product synthesized at  $Fe_3O_4$  composition. ((1)=0.03 mole (2)=0.07 mole (3)=0.10 mole (4)=0.15 mole )

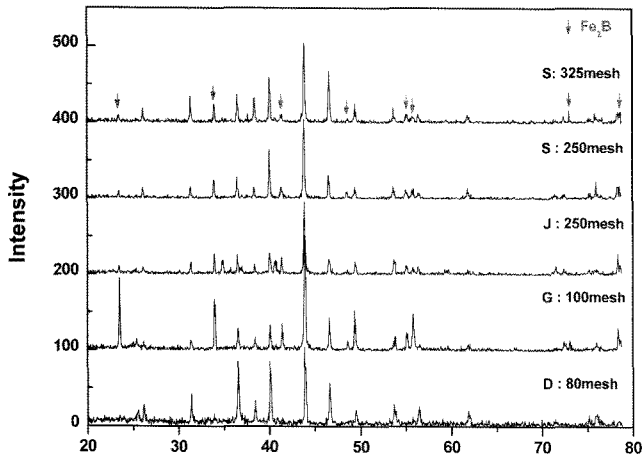


Fig. 6. XRD patterns of final product synthesized at various  $Fe_3O_4$  particle size. (80 ~ 325 mesh)

가 증가하였지만 Fig. 5의 반응생성물의 XRD 결과를 살펴보면 0.15 mole 이상에서는 제 2상인  $Fe_2B$  분말이 생성되는 것을 알 수 있다. 이는  $Fe_3O_4$ 의 반응성이 좋기 때문에 B과의 반응에서 1대1생성이 되지 않는 것으로 판단할 수 있다. Fig. 6은 반응기내 Ar gas의 초기 압력이 25 기압일 때  $B_2O_3+1.7Fe+0.1Fe_3O_4+3.4Mg$ 의 조성으로 이루어진 혼합물에서  $Fe_3O_4$ 의 입자 크기 변화(80~325 mesh)에 따른 반응 생성물의 침출 후 XRD 결과를 각각 나타낸 것이다. 생성물의 XRD 결과를 살펴보면  $Fe_3O_4$ 의 입자 크기가 비교적 작은 325 mesh에서  $Fe_2B$  상이 많이 나타나는 것을 알 수 있었고 D사의 80 mesh 사이즈의 분말에서 제2상이 거의 나타나지 않은 것을 알 수 있었다. 이는 입자 크기가 작을 때 반응온도가 높게 되고 반응성이 좋아 일대일로 Fe와 B의 반응이 이루어지기 전에 2개의 Fe가 B와 먼저 반응을 이루게 되는 것으로 판단할 수 있다. 입자사이즈가 작을수록 반응온도는 증가하며, 반응속도는 빨라지는 것을 토대로 결과를 예측할 수 있다. 따라서 본 결과를 토대로 하여 이후 실험에서는 D사의 80 mesh 사이즈의  $Fe_3O_4$  분말을 사용하였다.

Fig. 7은  $B_2O_3+1.7Fe+0.1Fe_3O_4+3.4Mg$ 의 조성에 NaCl을 첨가하여 반응온도를 낮춰 생성물의 크기를 줄이려는 시도를 해 보았고 이의 반응 생성물의 침출 후 XRD 결과를 각각 나타낸 것이다. 그러나 예상과는 달리 NaCl 첨가량이 늘어날수록  $Fe_2B$ 의 생성량이 오히려 많아진 것을 알 수 있었는데 이는 NaCl을 첨가하게 되면, NaCl의 녹는점이  $801^\circ C$ 이므로 반응이 완전히 이루어지기 전에 액화되어 전체적인 반응온도를 낮춰주게 된다. 따라서 FeB보다 저온 안정상인  $Fe_2B$ 의 생성량이 증가하게 되고 전체적인 입자 크기는 줄어들게 된다.

고온반응에 따른 boron의 손실을 고려해  $B_2O_3$ 를 과잉으로 첨가해 실험을 하였다. Fig. 8은 반응온도를 효과적으로 낮춰주면서 Fe와 B의 일대일 분말 생성을 돕기 위

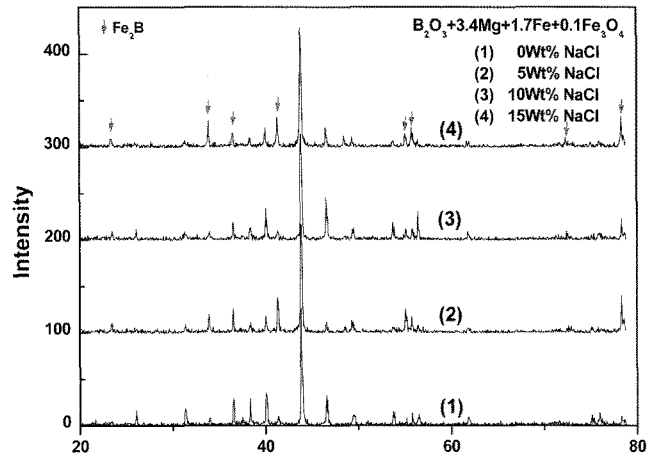


Fig. 7. XRD patterns of final product synthesized at NaCl contents in mixture. ((1)=without NaCl (2)=5 wt% NaCl (3)=10 wt% NaCl (4)=15 wt% NaCl)

한 가정으로 잉여의  $B_2O_3$ 를 넣어주었을 때의 침출 후 XRD 그래프이다. 자전연소합성법에 의한 FeB 합성에 있어서 출발물질의 입자사이즈는 중요한 반응인자로 작용하게 된다. 그 중에서도 반응에 직접적인 영향을 미치는 Fe와  $B_2O_3$ 의 입자사이즈는 매우 중요하므로 본 연구에서는  $B_2O_3$ 의 경우, Iron ball과 Iron bottle를 이용하게 24시간

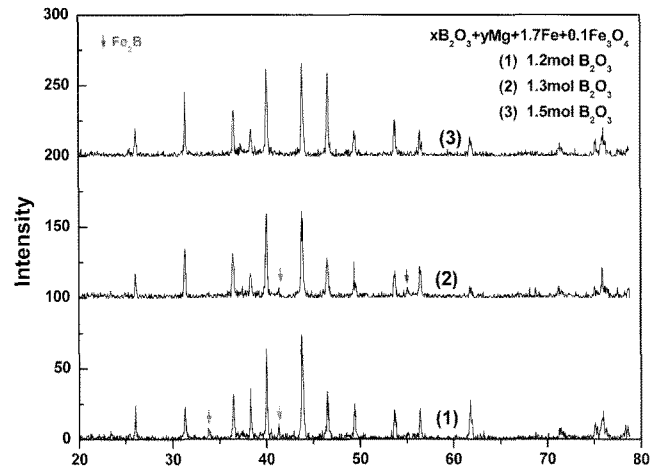


Fig. 8. XRD patterns of final product synthesized at excess  $B_2O_3$  contents. ((1)=1.2 mole  $B_2O_3$  (2)=1.3 mole  $B_2O_3$  (3)=1.5 mole  $B_2O_3$ )

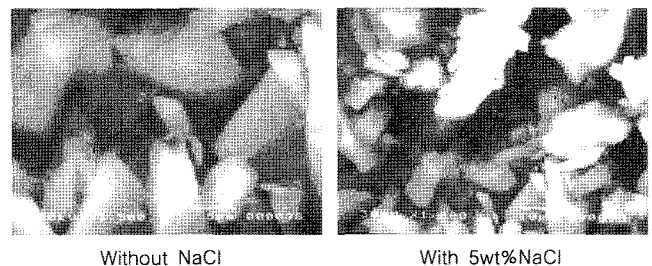


Fig. 9. SEM photograph of final product.

불밀한 후 325 mesh체를 이용해 분극하여 사용하였다. 1.2 mole과 1.3 mole의  $B_2O_3$ 를 추가로 첨가하였을 때는 미량의  $Fe_2B$ 가 나타났으나, 1.5 mole의  $B_2O_3$ 를 첨가하였을 때는 단일상의  $FeB$ 가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는  $FeB$ 를 제조하기 위해서는 적절한 반응온도(1600~1800°C)에서 가능하고 반응속도 또한 충분히 반응이 되기 위해서는 비교적 느린 반응속도에서 가능한 것으로 보인다. 단일상의  $FeB$ 를 얻을 수 있었던 것은 과잉으로 첨가된  $B_2O_3$ 가 boron의 손실을 보상하는 동시에 확산 가능성을 높였기 때문으로 판단된다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 확립된 최적의 조건인  $1.5B_2O_3 + 1.7Fe + 0.1Fe_3O_4 + 3.4Mg$  조성의 혼합물을 25기압의 반응기내 초기 Ar gas 분위기에서 연소반응 시켰을 경우 침출 후 반응 생성물의 SEM 사진을 NaCl을 첨가하였을 때의 SEM 사진과 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 최종 생성물의 입형은 부정형이었으며, 입자 크기는 약  $5 \mu m$  내외를 나타내고 있다. 또한 입자들은 대체적으로 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. NaCl을 첨가하였을 때는 비교적 작은 입자가 보이면서 전체적으로 입자 분포가 고르지 않음을 알 수 있었다. 이 실험에서  $FeB$ 의 이론적수율과 비교해서 90% 이상의 높은 수율을 얻었다.

#### 4. 결 론

자전연소합성법을 이용한  $FeB$  분말 합성결과를 요약하면 다음과 같다

(1) 연소반응의 주요 열원으로 사용된  $Fe_3O_4$ 의 첨가량이 증가할수록 반응온도와 반응속도가 증가 하였고, 0.1 mol 이상의  $Fe_3O_4$ 가 첨가될 경우 제 2상인  $Fe_2B$ 의 생성량이 증가하였다.

(2) 주요반응인자로 고려된  $Fe_3O_4$  입자크기가 80 mesh 일때 재현성과 반응성 우수한 특성을 보였다.

(3) 반응물간의 확산에 영향을 미치는 반응속도와 반응 생성물의 입자사이즈를 제어하기 위해 NaCl를 첨가한 경우 반응속도와 함께 반응온도가 낮아지지만, NaCl의 첨가량이 증가할수록 2상인  $Fe_2B$ 의 양이 급격히 증가하였다.

(4) 빠른 반응속도에 따른 입자외부와 내부의 상 차이를 극복하기 위해 잉여의  $B_2O_3$ 와 Mg를 첨가하여  $FeB$  단일상을 얻을 수 있었다.

#### REFERENCE

1. A. Kumar, Y. Ikeda, M. Z. Youssef, M. A. Abdou, and Y. Kasugai, "Validation of Induced Radioactivity Calculations for Candidate Fusion Materials through Measurements in a Graphite-Centered Assembly," *Fusion Engineering and Design*, **42** [1-4] 319-27 (1998).
2. A. G. Espartero, G. Pia, and J. A. Surez, "Development and Application of a Radioactivity Characterization System for Low-Level Radioactive Waste," *Appl. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators*, **422** [1-3] 790-94 (1999).
3. R. G. Sonkawade, K. Kant, S. Muralithar, R. Kumar, and R. C. Ramola, "Natural Radioactivity in Common Building Construction and Radiation Shielding Materials," *Atmospheric Environment*, **42** [9] 2254-59 (2008).
4. H. S. Park, H. Y. Ra, and P. H. Shingu, "Amorphization of Fe(1-x)Bx Alloy System by Mechanical Alloying," *J. Kor. Inst. Met.*, **28** [8] 659-64 (1990).
5. O. Ozdemir, M. Usta, C. Bindal, and A. H. Ucisik, "Hard Iron Boride ( $Fe_2B$ ) on 99.97 wt% Ppure Iron," *Vacuum*, **80** [11-12] 1391-95 (2006).
6. E. H. Grigoryan, I. P. Borovinskaya, and A. G. Merzhanov, "SHS Catalysts for Purification of Exhaust Gases from Internal Combustion Engines," *Studies in Surface Science and Catalysis*, **116** 477-83 (1998).
7. A. G. Merzhanov and B. I. Khaikin, "Theory of Combustion Waves in Homogeneous Media," *Progress in Energy and Combustion Science*, **14** [1] 1-98 (1988).
8. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : A Potential U. S. Advantage in Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).
9. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. H. Nersisyan, "Synthesis and Characteristics of  $LiCoO_2$  Powders Prepared by SHS Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
10. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous  $MoSi_2$  Material for Heating Element through Self-propagating High Temperature Synthesis Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
11. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Preparation of  $B_4C-Al_2O_3$  Composite Powder by Self-propagation High-temperature Synthesis(SHS) Process under High Pressure(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 18-23 (2003).
12. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of  $\alpha-Si_3N_4$  Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS-Part 1. Synthesis of Powder(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 235-41 (2004).
13. A. A. Shiryaev, M. T. Hutchison, K. A. Dembo, A. T. Dembo, K. Iakoubovskii, Yu. A. Klyuev, and A. M. Naletov, "High-Temperature High-Pressure Annealing of Diamond : Small-Angle X-ray Scattering and Optical Study," *Physica B: Condensed Matter*, **308-10** 598-603 (2001).
14. J. H. Lee, S. Y. Lee, Y. H. Yoon, and C. W. Won, "Synthesis of WC Powder from the Mixture of  $WO_3$  and Carbon by SHS Process," *J. Kor. Inst. Met. & Mat.*, **40** [11] 1150-55 (2002).