(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월26일
(11) 등록번호 10-2678500
(24) 등록일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 13/06 (2006.01) *C03C 3/062* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) *G21F 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 13/06 (2013.01)
C03C 3/062 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7038549
(22) 출원일자(국제) 2020년04월22일
심사청구일자 2023년02월27일
(85) 번역문제출일자 2021년11월25일
(65) 공개번호 10-2022-0002500
(43) 공개일자 2022년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/017362
(87) 국제공개번호 WO 2020/218356
국제공개일자 2020년10월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-083950 2019년04월25일 일본(JP)
PCT/JP2019/039911 2019년10월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP1998167754 A

(73) 특허권자
닛폰 파이버 코포레이션
일본국 치바켄 아비코시 후세 2373-2
(72) 발명자
후카자와 히로시
일본국 치바켄 아비코시 후세 2373-2
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 22 항 심사관 : 김준규

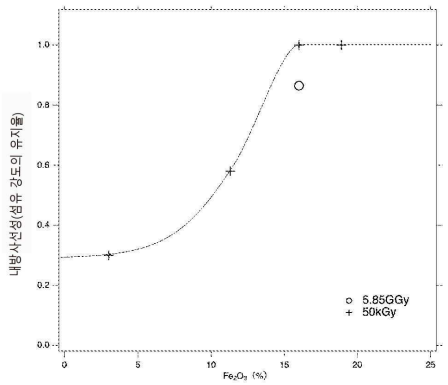
(54) 발명의 명칭 **내방사선성 무기 재료 및 그 섬유**

(57) 요 약

[과제] 내방사선성(耐放射線性)이 우수하고, 또한 용융 방사성(紡絲性)이 우수한 무기 재료를 제공하는 것.

[해결 수단] SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 무기 재료에 있어서, 그 무기 재료 중의 상기 성분의 산화물 환산에서의 질량 백분율이, i) SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량을 40질량% 이상 70질량% 이하로, ii) $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$(질량비)를 0.15~0.40의 범위로, iii) Fe_2O_3의 함유량을 16질량% 이상 25질량% 이하로, iv) CaO의 함유량을 5~30질량%로 함으로써, 용융 방사성이 우수하고, 또한 내방사선성이 우수한 무기 재료로 할 수 있었다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C03C 3/087 (2013.01)
G21F 3/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 무기 재료로서,

상기 무기 재료 중의 상기 성분의 산화물 환산에서의 질량 백분율이,

i) SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하이며,

ii) $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$(질량비)는 0.15~0.40의 범위이며,

iii) Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하이며,

iv) CaO의 함유량은 5~30질량%인 내방사선성의 무기 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

방사선 피조사부용의 무기 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 무기 재료로 이루어지는 섬유.

청구항 4

제3항에 기재된 섬유로 보강된 섬유 강화 복합 재료.

청구항 5

제4항에 있어서,

섬유 강화 수지인 섬유 강화 복합 재료.

청구항 6

제4항에 있어서,

섬유 강화 시멘트인 섬유 강화 복합 재료.

청구항 7

실리카원, 알루미나원, 산화칼슘원, 및 산화철원의 혼합물을 용융 방사하는 무기 섬유의 제조 방법으로서,

상기 혼합물 중의 SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3의 산화물 환산에서의 질량 백분율이,

i) SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하이며,

ii) $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$(질량비)는 0.15~0.40의 범위이며,

iii) Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하이며,

iv) CaO의 함유량은 5~30질량%인 내방사선성 무기 섬유의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

방사선 피조사부용의 무기 섬유의 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

실리카원 또는 알루미나원으로서 플라이애쉬를 사용하는 무기 섬유의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

산화철원이 구리 슬래그인 무기 섬유의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

산화칼슘원이 철강 슬래그인 무기 섬유의 제조 방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서,

실리카원 또는 알루미나원이 현무암 또는 안산암인 무기 섬유의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

산화철원이 구리 슬래그인 무기 재료의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

산화칼슘원이 철강 슬래그인 무기 재료의 제조 방법.

청구항 15

SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 무기 재료를 포함하는 방사선 피조사부로서,

상기 무기 재료 중의 상기 성분의 산화물 환산에서의 질량 백분율이,

i) SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하이며,

ii) $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$(질량비)은 0.15~0.40의 범위이며,

iii) Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하이며,

iv) CaO의 함유량은 5~30질량%인 방사선 피조사부.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 방사선 피조사부는,

a) 원자로 건물, 원자로 격납 용기, 원자로 시설 내 배관, 폐로 처리용 로봇

b) 우주 기지 건물, 우주 스테이션, 인공위성, 혹성 탐사위성, 우주복

c) 입자선 이용의 의료 장치 중 어느 하나인 방사선 피조사부.

청구항 17

방사선 피조사부를 구성하는 섬유 강화 복합 재료의 방사선 열화를 억지하는 방법에 있어서,

상기 섬유를, SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 무기 섬유로 하고,

또한, 상기 무기 섬유 중의 상기 성분의 산화물 환산에서의 질량 백분율이,

i) SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하로 하고,

ii) $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$(질량비)는 0.15~0.40의 범위로 하고,

iii) Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하로 하고,

iv) CaO의 함유량은 5~30질량%로 하는

방사선 피조사부의 섬유 강화 복합 재료의 방사선 열화를 억지하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

CaO의 함유량이 5~25질량%인 무기 재료.

청구항 19

제3항에 있어서,

CaO의 함유량이 5~25질량%인 섬유.

청구항 20

제7항에 있어서,

CaO의 함유량이 5~25질량%인 무기 섬유의 제조 방법.

청구항 21

제15항에 있어서,

CaO의 함유량이 5~25질량%인 방사선 피조사부.

청구항 22

제17항에 있어서,

CaO의 함유량이 5~25질량%인 방사선 열화를 억지하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 내방사선성(耐放射線性)이 우수한 신규의 무기 재료 및 그 섬유에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 용융 방사성(紡絲性)이 우수한 내방사선성의 무기 재료 및 그 섬유에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 2011년 3월에 동일본을 뒤덮은 대지진(동일본 대진재)에 의해 원자력 발전소가 피재(被災)하여, 폐로 처리, 방사성 폐기물 처리에 다대한 노력(勞力)·자원의 투입을 하지 않을 수 없게 되었다.

[0003] 한편, 동일본 대진재 후, 원자로에 대한 안전 규제가 강화된 결과, 많은 원자력 발전소가 정지되어, 화력 발전의 비율이 증가하고 있다. 화력 발전의 연료로서는 석탄이 다용되지만, 그 때 다량의 플라이애쉬가 발생한다. 종래, 플라이애쉬는 폐기물로서 처분되어 왔지만, 최근에는 콘크리트 혼화재로서의 이용이 진행된 결과, 폐기되는 양은 감소되어 오고 있다. 그러나, 그 이용의 대부분을 시멘트 분야에 의존하고 있어, 시멘트 수요가 정체되면 폐기 처분되는 플라이애쉬가 재차 증가로 전환될까 염려된다. 이 때문에, 플라이애쉬의 새로운 용도의 개척

이 중요한 과제로 되고 있다. 또한, 플라이애쉬의 조성은, 원료의 석탄, 발생지(발전소, 국가)에 의해 그 조성에 편차가 있다.

[0004] 플라이애쉬의 고도의 이용예로서, 예를 들면, 일본공개특허공보 평6-316815(이하, 특허문헌 1)는, 20~40%의 Al_2O_3, 35~50%의 SiO_2, 15~35%의 CaO, 3~12%의 Fe_2O_3 및 2~5%의 MgO를 함유하는 것을 특징으로 하는 플라이애쉬 파이버를 개시하고 있다. 동(同) 문헌에는, 「플라이애쉬 파이버 중에도 함유되는 Fe_2O_3 함유량은, 3~12%이다. 이 함유량은, 가능한 한 적은 편이 바람직하다. 또한 Fe_2O_3 함유량이 증가하면, 플라이애쉬 파이버의 착색 정도가 높아져 바람직하지 않다. 이들의 점에서 12% 이상의 Fe_2O_3 함유량으로는 문제가 많이 있어, 피하지 않으면 안 된다.」라고 기재되어 있다(동 문헌, 단락 [0054]).

[0005] 플라이애쉬 파이버 이외에, 예를 들면 미네랄 파이버에 관한 것으로, 일본공표특허공보 2018-531204(이하, 특허문헌 2)는, Al_2O_3, SiO_2, CaO, MgO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 미네랄 파이버로서, Fe_2O_3 함유량이 5~15%인 것을 특징으로 하는 미네랄 파이버를 개시하고 있다. 동 문헌에는 「철 함유분의 증가는, 미네랄 파이버를 착색하는 경향이 있고, 특히 미네랄 파이버가 가시 상태를 유지하는 용도로는 바람직하지 않다」라고 기재되어 있다(동 문헌, 단락 [0005]).

[0006] 특허문헌 1 및 특허문헌 2는 모두 Al_2O_3, SiO_2, CaO, 및 Fe_2O_3을 필수 성분으로 하는 점에서 공통되고, 또한 Fe_2O_3의 함유량은, 소정량 이하(특허문헌 1에서는 12% 이하, 특허문헌 2에서는 15% 이하)로 제한하지 않으면 안 된다는 취지를 서술하고 있다.

[0007] 이 외에, 일본공개특허공보 소60-231440(이하, 특허문헌 3), 일본공개특허공보 평10-167754(이하, 특허문헌 4)에는, Al_2O_3, SiO_2, CaO, 및 Fe_2O_3을 필수 성분으로 하고, 또한 각각의 산화물 성분의 함유량이 특정 범위에 있는 것을 특징으로 하는 유리, 유리화재가 개시되어 있다.

[0008] 이 외에, 머티어리얼 리서치 블리틴[Materials Research Bulletin] 36(2001) 1513-1520(이하, 비특허문헌 2)에는, 괴타이트(goethite, FeOOH) 산업 폐기물을 시료로 한 산화철(Fe_2O_3) 함량과 자성의 관계가 기재되어 있다.

[0009] 또한, 특허문헌 1, 2, 3, 4, 및 비특허문헌 2 모두 내방사선성에 대해서 하등 언급하고 있지 않다.

[0010] 그런데, 앞에도 서술한 바와 같이, 피재 원자력 발전 설비의 처리, 및 방사선 오염 폐기물이나 방사선 오염 잔토의 처리나 방사성 폐기물 처리에는, 내방사선성 재료가 불가결하다.

[0011] 내방사선성 재료로서, 현무암(바살트)을 원료로 하는 바살트 파이버가 주목받고 있지만, 발명자가 알기로는, 그 조성과 내방사선성의 관계를 논한 문헌은 보이지 않는다. 또한, 이과연표(이하, 비특허문헌 1)에는, 현무암의 종류와 조성이 하기와 같이 소개되어 있다(표 1).

표 1

<현무암의 종류와 조성 출전: 이과연표>

성분	알칼리 현무암	홍수 현무암	해양도 현무암	심해저 현무암	도호 현무암
SiO_2	45.4	50.01	50.51	50.68	51.9
Al_2O_3	14.7	17.08	13.45	15.6	16
Fe_2O_3	4.1	-	1.78	-	-
FeO	9.2	10.01	9.59	9.85	9.56
CaO	10.5	11.01	11.18	11.44	11.8
MnO	-	0.14	0.17	-	0.17
MgO	7.8	7.84	7.41	7.69	6.77
TiO_2	3	1	2.63	1.49	0.8
Na_2O	3	2.44	2.28	2.66	2.42
K_2O	1	0.27	0.49	0.17	0.44
P_2O_5	-	0.19	0.28	0.12	0.11
합계	98.7	99.99	99.77	99.7	100

[0012]

[0013] 이 외에, 바살트 파이버의 총설 기사(인터내셔널 저널 오브 텍스타일 사이언스[International Journal of Textile Science] 2012, 1(4): 19-28, 비특허문헌3)에는, 현무암의 대표 조성으로서 SiO_2: 52.8%, Al_2O_3: 17.5%, Fe_2O_3: 10.3%, CaO: 8.59%라고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 평6-316815

(특허문헌 0002) 일본공표특허공보 2018-531204

(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 소60-231440

(특허문헌 0004) 일본공개특허공보 평10-167754

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) 이과연표 2019년판(국립천문대편)

(비특허문헌 0002) 머티어리얼 리서치 블리틴[Materials Research Bulletin] 36(2001) 1513-1520

(비특허문헌 0003) 인터내셔널 저널 오브 텍스타일 사이언스[International Journal of Textile Science] 2012, 1(4): 19-28

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 이상과 같이, SiO_2, Al_2O_3, 및 Fe_2O_3을 주요 성분으로서 포함하는 무기 재료에 대해, 내방사선성의 향상을 목적으로 한 검토는 본 발명자가 알기로는 발견되지 않는다.

[0017] 그래서, 본 발명자는, 내방사선성의 향상을 목적으로 하고, SiO_2, Al_2O_3, 및 Fe_2O_3을 주요 성분으로서 포함하는 무기 재료의 내방사선성의 개량, 특히 용융 방사성이 우수한 내방사선성의 무기 재료의 개발에 매진했다.

과제의 해결 수단

[0018] 그 결과, SiO_2 및 Al_2O_3을 주요 성분으로 하는 무기 재료에 있어서, SiO_2 및 Al_2O_3의 합계가 특정 범위에 있고, SiO_2와 Al_2O_3의 합계에서 차지하는 Al_2O_3의 비율이 특정 범위에 있고, 또한 Fe_2O_3과 CaO의 각각을 특정량 함유하는 것이, 내방사선성 및 용융 방사성이 우수한 것을 알아내고, 그 결과, 방사선 피조사부용에 적합한 재료를 완성하는 것에 이르렀다.

[0019] 즉, 본 발명은, SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 무기 재료로서,

[0020] 그 무기 재료 중의 각 성분의 산화물 환산에서의 질량 백분율이,

[0021] i) SiO_2와 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하이며,

[0022] ii) SiO_2와 Al_2O_3의 합계에서 차지하는 Al_2O_3의 비율(질량비)은 0.15~0.40의 범위이며,

[0023] iii) Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하이며,

[0024] iv) CaO의 함유량은 5질량% 이상 30질량% 이하인, 방사선 피조사부용에 적합한 무기 재료이다.

[0025] 이후, 상기 i)~iv)를, 「조성에 따른 본 발명의 4요건」이라고 약기하는 경우가 있다.

[0026] 본 발명의 무기 재료가 사용되는 방사선 피조사부의 구체예는 나중에 서술한다.

[0027] 또한, 본 발명에 있어서, 각 원료의 배합 혼합물 중의 성분비와, 상기 혼합물을 용융한 후의 재료 중의 성분비에 실질적인 차이는 보이지 않는다. 따라서, 배합 혼합물 중의 성분비를 가지고 재료 성분비로 할 수 있다.

[0028] 본 발명의 무기 재료는, 성분 중의 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, 및 CaO의 비율이, 상기 범위에 들어가도록, 원료의 배합 비율을 조정한 후, 용융되어, 최종적인 무기 재료가 된다.

[0029] 이하에 서술하는 바와 같이, 원료를 상기 범위에 들어가도록 배합하면, 원료는 지나치게 높아지지 않는 온도에서 용융하고, 또한 용융물은 적절한 점성을 갖기 때문에, 용융 방사성이 우수하다. 또한, 얻어지는 무기 재료는 내방사선성이 매우 우수한 것이 된다.

[0030] 본 발명의 무기 재료 중의 SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하이다. 또한, 이하의 설명에서, SiO_2를 S성분이라고 약칭하고, SiO_2의 함유량을 [S]라고 표시하는 경우가 있다. 마찬가지로, Al_2O_3을 A성분이라고 약칭하고, Al_2O_3의 함유량을 [A]라고 표시하는 경우가 있다. [S] 및 [A]의 합계가, 상기 범위 외, 즉 40질량% 미만, 또는 70질량% 초과의 어느 경우에도, 재료는 그 용융 온도가 높아지거나, 용융물의 점도가 높아지거나, 또는 반대로 용융 점도가 지나치게 낮아져, 용융 방사성이 뒤떨어진 것이 된다.

[0031] 본 발명의 무기 재료에 있어서, SiO_2와 Al_2O_3의 합계에서 차지하는 Al_2O_3의 비율([A]/([A]+[S]))(질량비)은 0.15~0.40의 범위인 것이 필요하다. 본 요건에 대해서도, 상기 범위 외, 즉 0.15 미만, 또는 0.40 초과의 어느 경우도, 재료는 용융 방사성이 뒤떨어진 것이 된다.

[0032] 본 발명의 무기 재료에 있어서, Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하인 것이 필요하다. Fe_2O_3의 함유량이 16질량% 미만이면, 재료의 내방사선성이 뒤떨어진다. 다른 한편 그 함유량이 25질량%를 초과하면, 용융물의 점성이 지나치게 낮아, 실을 형성하지 않게 된다. 이후, Fe_2O_3을 F성분이라고 약칭하고, Fe_2O_3의 함유량을 [F]라고 표시하는 경우가 있다.

[0033] 본 발명의 무기 재료에 있어서, CaO의 함유량은 5질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하다. CaO의 함유량이 5질량% 미만이면, 재료의 용융 개시 온도가 높아져 버려, 에너지 절약의 관점에서 바람직하지 않다. CaO의 함유량은, 바람직하게는 10질량% 이상이다. 다른 한편, 그 함유량이 30질량% 초과이면 용융물의 점성이 지나치게 낮아, 실을 형성하기 어려워진다. 이후, CaO를 C성분이라고 약칭하고, CaO의 함유량을 [C]라고 표시하는 경우가 있다.

[0034] 본 발명의 무기 재료를 얻을 때에 있어서는, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, 및 CaO의 비율이, 상기 범위에 들어가는 것이면, 원료에 제약은 없다.

[0035] 따라서, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, 및 CaO의 각각 단독의 화합물을 조합(調合)하여 출발 원료로 해도 좋지만, SiO_2 함량이 풍부한 실리카원, Al_2O_3 함량이 풍부한 알루미나원, Fe_2O_3 함량이 풍부한 산화철원, CaO 함량이 풍부한 산화칼슘원을 배합하여, 출발 원료로 하는 것이 원료 비용의 면에서 바람직하다.

[0036] 실리카원으로서는, 비정질 실리카, 규사, 흄드 실리카, 화산재를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0037] 알루미나원으로서는, 알루미나 외에, 멀라이트 그 외의 광석을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0038] 실리카원 또한 알루미나원(실리카 알루미나원)이 될 수 있는 것으로서, 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 장석, 제올라이트를 들 수 있지만 이들에 한정되지 않는다.

[0039] 산화철원으로서는, 산화철, 수산화철, 철광석을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0040] 산화칼슘원으로서는, 탄산칼슘 외에, 방해석, 돌로마이트 그 외의 광석을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0041] 이상의 것 외에, 화력 발전 폐기물이나 금속 정련 폐기물도, 실리카원, 알루미나원, 산화철원, 또는 산화칼슘원의 하나로서 유효 이용할 수 있다.

[0042] 상기 화력 발전 폐기물로서, 플라이애쉬나 클링커애쉬를 사용할 수 있다. 플라이애쉬나 클링커애쉬는, SiO_2, Al_2O_3을 풍부하게 포함하고 있기 때문에, 실리카 알루미나원으로서 적합하다. 다만, 플라이애쉬, 클링커애쉬는,

Fe_2O_3 함량이 적기 때문에, 그것만으로 본 발명의 무기 재료를 얻는 것이 곤란하다. 그러나, 적량의 산화철원을 추가 배합함으로써, 저비용으로 본 발명의 무기 재료를 얻을 수 있다. 또한, 석탄가스화 복합 발전(IGCC, Integrated coal Gasification Combined Cycle)의 폐기물로서 생성되는 석탄가스화 슬래그(CGS: Coal Gasification Slag)도, 플라이애쉬와 대략 동등한 화학 조성이기 때문에, 실리카 알루미나원이 될 수 있다. 석탄가스화 슬래그는, 과립상이기 때문에, 핸들링성이 우수한 이점이 있다.

[0043] 앞서 꼽은 금속 정련 폐기물로서는, 철강 슬래그나 구리 슬래그를 들 수 있다.

[0044] 철강 슬래그는 CaO 함량이 높기 때문에, 산화칼슘원으로서 사용할 수 있다. 철강 슬래그에는 고로(高爐) 슬래그, 전로 슬래그, 환원 슬래그가 포함된다.

[0045] 구리 슬래그는, Fe_2O_3 함량이 높기 때문에, 산화철원으로서 사용할 수 있다.

[0046] 따라서, 적절히 실리카 알루미나원으로서 플라이애쉬, 클링커애쉬, 또는 석탄가스화 슬래그를 사용하고, 산화철원으로서 구리 슬래그를 사용하고, 산화칼슘원으로서 철강 슬래그를 사용할 수 있다. 바람직한 양태에 있어서는, 실리카 알루미나원, 산화철원, 및 산화칼슘원의 대부분을 산업 폐기물에서 조달할 수 있다.

[0047] 이 외에, 현무암, 안산암으로 대표되는 화산암도 실리카 알루미나원으로서 이용할 수 있다.

[0048] 본 발명의 무기 재료는, 원료 중에 포함되는 불가피적인 불순물의 혼입을 배제하는 것은 아니다. 그러한 불순물로서, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, CrO_2 등을 예시할 수 있다.

[0049] 본 발명의 무기 재료는, 비정성이 풍부하기 때문에, 용융 방사 가공한 섬유에는, 결정상/비정질상 계면의 박리에 기인하는 강도 저하가 거의 없어, 고강도의 섬유가 얻어진다.

[0050] 여기에서, 비정성의 척도인 비정화도는 X선 회절(XRD) 스펙트럼에 의해, 하기 수식 (1)로 산출된다.

[0051] 비정화도(%)=〔Ia/(Ic+Ia)〕X100 (1)

[0052] (수식 (1) 중, Ic는 상기 무기 재료에 대해서 X선 회절 분석을 행했을 때의 결정질 피크의 산란 강도의 적분값의 합이며, Ia는 비정질 할로의 산란 강도의 적분값의 합이다.)

[0053] 본 발명의 무기 재료의 비정화도는, 그 조성에도 따르지만, 통상 90% 이상의 값을 나타낸다. 비정화도는 높은 경우에는 95% 이상에도 도달하고, 가장 높은 경우에는, 섬유는 실질적으로 비정질상만으로 이루어지는 것이 된다. 여기에서, 실질적으로 비정질상만으로 이루어진다란, X선 회절 스펙트럼에는 비정질 할로만이 확인되고, 결정상의 피크가 확인되지 않는 것을 말한다.

[0054] 본 발명의 무기 재료로 이루어지는 재료의 내방사선성은, 그 재료의 방사선 조사 전후의 비커스 경도를 비교함으로써 알 수 있다. 이 외에, 방사선 조사 전후의, 인장 강도, 재료 내 공공률을 비교함으로써도 내방사선성의 평가가 가능하다. 재료 내 공공률의 측정에는 양전자 소멸법을 채용할 수 있다.

발명의 효과

[0055] SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 기존의 무기 재료에 대하여, 본 발명의 무기 재료는, SiO_2와 Al_2O_3의 합계와, SiO_2와 Al_2O_3의 합계에서 차지하는 Al_2O_3의 비율과, Fe_2O_3의 함유량과, CaO의 함유량이 특정한 범위에 있기 때문에, 내방사선성이 우수하고, 또한 용융 방사성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 본 발명의 무기 재료의 용융 방사성의 평가 시험의 개요를, 용융 방사 섬유의 확대도와 함께 나타내는 개략 설명도이다.

도 2는 실시예 1의 무기 재료의 용융 방사 섬유의 방사선 조사 전후의 각각의 XRD 스펙트럼이다.

도 3은 무기 재료 중의 산화철 함량과 내방사선성의 관계를 나타내는 도면이다.

도 4는 실시예, 비교예의 무기 섬유의 XRD 스펙트럼의 여러 가지 예를 나타내는 도면이다.

도 5는 실시예, 비교예의 무기 섬유의 시차 열분석에 의한 DTA 곡선의 여러 가지 예를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하, 시험예에서 본 발명의 내용을 구체적으로 설명한다.

[0058] 또한, 이하의 시험예(실시예, 비교예)에 있어서는, 실리카원, 알루미나원, 실리카 알루미나원, 산화철원, 산화칼슘원으로서, 하기를 사용했다.

[0059] <실리카원>

[0060] · 이산화 규소: 시약(이하의 표 6~9에서, SiO_2(시약)라고 표시한다)

[0061] <알루미나원>

[0062] · 산화 알루미늄: 시약(이하의 표 6~9에서, Al_2O_3(시약)라고 표시한다)

[0063] <산화철원>

[0064] · 산화철(III): 시약(이하의 표 6~9에서, Fe_2O_3(시약)라고 표시한다)

[0065] 구리 슬래그: 일본국 내의 구리 제련소에서 생성된 구리 슬래그(하기표 3에서 FA(10)라고 표시한다)

[0066] <산화칼슘원>

[0067] · 산화칼슘: 시약(이하의 표 6~9에서, CaO(시약)라고 표시한다)

[0068] · 고로 슬래그: 일본국 내의 제철소에서 생성된 고로 슬래그(하기표 3에 있어서 FA(13)라고 표시한다)

[0069] · 환원 슬래그: 일본국 내의 제철소에서 생성된 환원 슬래그(하기표 3에 있어서 FA(14)라고 표시한다)

[0070] <실리카 알루미나원>

[0071] · 플라이애쉬: 일본국 내의 화력 발전소로부터 배출된 샘플 12종(하기표 2 및 3에 있어서 FA(1) 내지 FA(9), FA(12)라고 표시한다)

[0072] · 석탄 가스화 슬래그: 일본국 내의 석탄가스화 복합 발전소로부터 배출된 샘플(하기표 3에 있어서 FA(11)라고 표시한다)

[0073] · 화산암: 아키타현 및 후쿠이현에서 채취된 특이적으로 산화철 함량이 높은 현무암계 암석(하기표 4에 있어서 BA(1), BA(2)라고 표시한다)

[0074] 상기 FA(1) 내지 FA(14), BA(1), BA(2)의 조성을 표 2, 3, 4에 나타낸다. 또한, 성분 분석은 형광 X선 분석법에 따랐다.

표 2

[0075] <플라이애쉬 조성, 단위: 질량%>

성분	FA(1)	FA(2)	FA(3)	FA(4)	FA(5)	FA(6)
Fe_2O_3 [F]	10	5	5	9	10	14
SiO_2 [S]	53	61	57	72	51	59
Al_2O_3 [A]	13	25	18	11	18	25
CaO [C]	17	0	3	3	12	1
그 외	7	9	17	5	9	1

표 3

<플라이애쉬, 슬래그 조성, 단위: 질량%>

성분	FA(7)	FA(8)	FA(9)	FA(10)	FA(11)	FA(12)	FA(13)	FA(14)
Fe_2O_3 [F]	9	13	15	55	9	1	0	1
SiO_2 [S]	62	60	59	35	54	73	34	19
Al_2O_3 [A]	18	15	15	5	11	22	13	17
CaO [C]	3	5	3	2	17	0	42	55
그 외	8	7	8	3	9	4	11	8
비고				구리 슬래그	석탄가스화 슬래그		고로 슬래그	환원 슬래그

[0076]

표 4

<화산암 조성, 단위: 질량%>

성분	BA(1)	BA(2)
Fe_2O_3 [F]	19	18
SiO_2 [S]	46	25
Al_2O_3 [A]	11	10
CaO [C]	17	3
그 외	7	44

[0077]

[0078] <분말 원료의 조정>

[0079] 이하의 시험예에서는, 실리카원, 알루미나원, 산화철원, 산화칼슘원의 각각을 미분쇄하고, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, 및 CaO가 소정의 비율이 되도록 조합하여, 시험에 제공한다.

[0080] <용융 방사성의 평가>

[0081] 또한, 배합물의 용융 방사성의 평가는, 전기로를 사용한 용융 방사 시험에 따랐다. 시험의 개략을 도 1에 나타낸다. 도 1에 있어서, 전기로(1)는, 높이(H) 60cm, 외경(D) 50cm이며, 그 중앙에 지름(d) 10cm의 개구부(4)를 구비하고 있다. 다른 한편, 내경(φ) 2.1cm, 길이 10cm의 탐만관(2)에 배합물 30g이 주입된다. 또한, 탐만관(2)의 바닥부 중앙에는 지름 2㎜의 구멍이 뚫려 있다. 용융 시험 중, 탐만관(2)은 매닮 막대(3)로 전기로의 개구부(4) 내의 소정 위치에 유지된다. 가열에 의해, 배합물이 용융하면, 자중(自重)에 의해 탐만관의 바닥부로부터 유동 낙하하고, 외기에 접촉하여 고화되어, 섬유가 된다.

[0082] 전기로는 소정의 승온 프로그램에 의해 승온되고, 로 내 온도의 최고 도달 온도가 1350℃로 설정되어 있다. 이때, 탐만관 내부(용융물)의 온도는 로 내 온도보다 거의 50℃ 낮은 온도에서 추종하는 것이 미리 확인되어 있다.

[0083] 본 발명에서는, 용융 방사성의 평가의 지표로서, 로 내 온도가 1350℃에 도달할 때까지 용융물이 유동 낙하하여 실을 형성하는 것, 즉 시료의 용융 온도가 1300℃ 이하이며, 또한 용융물이 실을 형성하는 것에 적정한 용융 점성을 갖는 것을 허용 레벨이라고 했다. 시료의 용융 거동은, 하기의 A로부터 D에 나타내는 그룹으로 대별된다.

[0084] <평가 랭크>

[0085] A: 실이 된다.

[0086] B: 탐만관 바닥부로부터 용융 연화한 시료가 나가려고 했지만, 점도가 높고 자중만으로는 낙하하는 것에 이르지 않아, 실이 되지 않는다.

[0087] C: 시료의 용융이 시작되지 않거나, 또는 용융이 불충분하기 때문에, 탐만관 바닥부로부터 아무것도 나가지 않

는다.

[0088] D: 시료는 용융하지만, 용융물의 용융 점도가 지나치게 낮아, 액적이 되어 적하할 뿐이며, 실이 형성되지 않는다.

[0089] <내열성 시험>

[0090] 본 발명의 재료로 이루어지는 무기 섬유는 내열성도 우수하다. 내열성의 평가를 위해, 시차 열분석(DTA)을 행했다.

[0091] [선행 시험]

[0092] 실리카원, 알루미나원, 산화철원, 산화칼슘원을 적절히 배합한 후, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO 함량이 상이한 시료 4종을 조합하여, 용융 방사 시험에 제공했다. 시료 3, 4는, 앞서 서술한 본 발명의 요건의 전부를 충족하고 있지만, 시료 1, 2는, Fe_2O_3 함량에 관한 요건 iii)이 결여되는 것이다(표 5).

[0093] 어느 시료든 양호한 용융 방사성을 나타냈다. 얻어진 섬유 시료에 대해, 코발트 60을 선원에 감마선 조사량 50kGy의 조건으로 방사선 조사 시험을 행하고, 조사 전후의 인장 강도를 측정하여, 그 유지율을 구했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 도 3은, 시료 중의 산화철(Fe_2O_3) 함량과 방사선 조사 후의 섬유 강도 유지율의 관계를 플롯한 것이다. 이로부터, 재료 중의 산화철(Fe_2O_3) 함량이 15% 이상이 되면 방사선 조사 후의 인장 강도의 유지율이 현저하게 높아지는 것이 분명하다.

표 5

[0094]

시료 중의 성분	시료 1	시료 2	시료 3	시료 4
Fe_2O_3 [F]	3	11	16	19
SiO_2 [S]	51	52	48	42
Al_2O_3 [A]	12	18	12	14
CaO [C]	20	9	17	13
그 외	14	10	7	12
[S]+[A]	63	70	60	56
[A]/([S]+[A])	0.19	0.26	0.2	0.25
[F]	3	11	16	19
[C]	20	9	17	13
방사선 조사 후의 섬유 강도의 유지율(%)	30	58	99	99
용융 방사성	A	A	A	A

[0095] [실시예 1]

[0096] FA(1) 30질량부, BA(1) 70질량부를 배합했다. 본 시료는, 상기 선행 시험에서 사용한 시료 3과 동일 조성의 것이다. 본 시료의 성분비는, [S]+[A]: 60질량%, [A]/([S]+[A]): 0.20, [F]: 16질량%, [C]: 17질량%이다(표 6).

[0097] 용융 방사 시험의 결과, 로 내 온도가 1350℃에 도달한 후의 5시간 이내에, 지름 50㎛ 이하의 극세의 섬유(미네랄 파이버)가 얻어졌다. 얻어진 섬유는 손으로 잡아당겨 보아도 용이하게는 끊어지지 않는 강도를 구비하고 있었다. 본 섬유 시료를 하기의 조건으로 방사선 조사했다.

[0098] <고방사선 조사 시험>

[0099] 상기의 섬유 시료를 벨기에국 몰연구소에 설치된 원자로(열중성자로, BR2)를 사용하여, 초고선량의 방사선 조사 시험을 실시했다. 감마선 조사량은 5.85GGy였다. 이 조사량은, 일반의 고레벨 방사성 폐기물이 약 1000년간에 방출하는 방사선량에 필적하는 것이다.

[0100] 방사선 조사 후의 섬유 시료를, 방사선 조사를 하고 있지 않은 섬유 시료와 함께, 하기의 XRD 해석과 비커스 경도 시험을 실시했다.

[0101] <XRD 해석>

[0102] 방사선 조사 전 및 후의 섬유 시료의 XRD 스펙트럼을 도 2에 나타낸다(조사 전: 좌측 도면, 조사 후: 우측 도면, 세로축은 회절 강도를 임의 단위(arbitrary unit, a.u.)로 표시). 또한, 방사선 조사 후의 샘플은 방사선을 발할 가능성이 있기 때문에, 그 경우에 한하여, 개구부를 제한한 돔형 실드 커버를 시료 지지대에 마련했다. 방사선 조사 후 샘플의 스펙트럼 데이터(도 2 우측 도면)의 측정 입사각의 범위가 좁아져 있는 것은 이 때문이다.

[0103] 방사선 조사 전의 섬유 시료와 방사선 조사 후의 섬유 시료의 XRD 스펙트럼은 모두, 비정질 할로만이 확인되고, 결정상의 피크가 확인되지 않았다. 즉, 방사선 조사 전후 모두 실질적으로 비정질상만으로 이루어져 있고, 방사선 조사에 의해서도, 비정성이 유지되어 있는 것을 알았다.

[0104] <비커스 경도 시험>

[0105] 방사선 조사 전의 섬유 시료와 방사선 조사 후의 섬유 시료에 대해, 비커스 경도 시험을 행했다.

[0106] 사용 시험 기기는, Reichert-Jung Microduromat 4000E와 Leica Telatom 3광학 현미경이다. 섬유 시료의 폭이 20㎛ 전후인 것을 고려하여, 시료 표면에 가하는 힘을 10gF(0.098N)로 했다.

[0107] 방사선 조사 전후의 시료 각각에 대해서 17점의 측정을 행한 결과, 방사선 조사 전은 723±24kgF/㎟, 방사선 조사 후는 647±19kgF/㎟였다. 조사 후의 비커스 경도 유지율은 89%가 되고, 감마선 조사량이 5.85GGy인 것을 고려하면 매우 높은 값이라고 말할 수 있다. 이상, 재료는 내방사선성이 매우 우수하다. 비교를 위해, 본 시험에 의한 유지율(89%)의 값을 앞서 나타낸 도 3에 플롯했다. 강도 유지율의 측정 방법이 상이하지만, 산화철 함량 16%의 시료가 앞서 서술한 선행 시험의 약 10만배의 초고선량의 조사를 받아도, 여전히, 강도 유지율로서 90% 가까운 유지율을 유지한다는 것은 주목할 가치가 있다.

[0108] [실시예 2]

[0109] 표 6 중 실시예 2로서 나타내는 원료 배합비로 시료를 조정했다. 본 시료의 성분비는, [S]+[A]: 60질량%, [A]/([S]+[A]): 0.25, [F]: 19질량%, [C]: 13질량%이다(표 6).

[0110] 용융 방사 시험의 결과, 로 내 온도가 1350℃에 도달한 후의 5시간 이내에 시료는 용융 낙하하여, 지름 50㎛ 이하의 극세의 섬유(미네랄 파이버)가 얻어졌다.

[0111] 얻어진 섬유 시료는, 실시예 1과 마찬가지로, 실질적으로 비정질상만으로 이루어져 있고, 손으로 잡아당겨 보아도 용이하게는 끊어지지 않았다. 그리고, 방사선 조사에 의해서도 그 비정성은 유지되고, 비커스 경도 유지율도 실시예 1과 동일한 수준이다. 이상, 본 재료는 내방사선성이 매우 우수하다.

[0112] [실시예 3]

[0113] 표 6 중 실시예 3으로서 나타내는 원료 배합비로 시료를 조정했다. 본 시료의 성분비는, [S]+[A]: 56질량%, [A]/([S]+[A]): 0.20, [F]: 18질량%, [C]: 25질량%이다(표 6).

[0114] 용융 방사 시험의 결과, 로 내 온도가 1350℃에 도달한 후의 5시간 이내에 시료는 용융 낙하하여, 지름 50㎛ 이하의 극세 섬유(미네랄 파이버)가 얻어졌다.

[0115] 얻어진 섬유 시료는, 실시예 1과 마찬가지로, 실질적으로 비정질상만으로 이루어져 있고, 손으로 잡아당겨 보아도 용이하게는 끊어지지 않았다. 방사선 조사에 의해서도 그 비정성은 유지되고, 비커스 경도 유지율도 실시예 1과 동일한 수준이다. 이상, 본 재료는 내방사선성이 매우 우수하다.

[0116] [비교예 1~비교예 8]

[0117] 표 6 중 비교예 1~8로서 나타내는 원료 배합비로 시료를 조정했다. 모두, 「조성에 따른 본 발명의 4요건」 중 어느 하나가 결여되는 것이다. 그 결과, 어느 시료든, 로 내 온도가 1350℃에 도달한 후의 5시간 이내에, 섬유화하지 않았다(표 6).

표 6

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
원료 배합비	질량%											
FA(1)		30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FA(2)		-	-	-	-	-	-	-	-	53	11	-
FA(3)		-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
FA(4)		-	-	62	-	-	-	-	67	-	-	-
FA(5)		-	46	-	-	-	-	-	-	-	-	40
FA(6)		-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
BA(1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
BA(2)		70	46	-	-	-	100	-	-	-	-	-
SiO_2 (시약)		-	-	-	-	-	-	67	17	27	33	-
Al_2O_3 (시약)		-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	10
Fe_2O_3 (시약)		-	6	12	-	30	-	17	17	20	22	15
CaO (시약)		-	-	23	-	-	-	-	-	-	-	25
조성물 성분비												
[S]+[A]	질량%	60	60	56	84	53	35	78	72	73	76	43
[A]/([S]+[A])	질량비	0.2	0.25	0.2	0.3	0.24	0.29	0.02	0.1	0.55	0.47	0.42
[P]		16	19	18	14	34	18	19	23	23	23	21
[C]	질량%	17	13	25	1	2	3	3	2	0	0	32
평가 항목												
내방사선 성		매우 우수하다	매우 우수하다	매우 우수하다	뒤떨어진다							
용융 방사성		A	A	A	C	C	C	B	C	C	C	C

[0118]

[0119] [실시예 4~11]

[0120] 실리카 알루미나원으로서 플라이애쉬 FA(7)를 선택하고, 「조성에 따른 본 발명의 4요건」을 충족하도록, 필요에 따라 시약 SiO_2(S), Al_2O_3(A), Fe_2O_3(F), CaO(C)를 추가 배합하여, 시험을 행했다(표 7, 실시예 4 내지 11). 모두, 용융 방사성이 우수했다. 내방사선성도 실시예 1과 마찬가지로 매우 우수한 것이다.

표 7

	단위	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
원료 배합비									
FA(7)	질량%	44	72	53	64	62	57	72	53
FA(8)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(9)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(10)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(11)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(12)		-	-	-	-	-	-	-	-
BA(1)		-	-	-	-	-	-	-	-
BA(2)		-	-	-	-	-	-	-	-
SiO_2 (시약)		6	9	14	-	8	7	9	7
Al_2O_3 (시약)		-	-	-	5	-	-	-	-
Fe_2O_3 (시약)		15	12	14	13	12	18	13	11
CaO (시약)		15	5	15	15	15	15	4	26
조성물 성분비									
[S]+[A]	질량%	42	68	58	58	59	54	68	50
[A]/([S]+[A])	질량비	0.2	0.2	0.17	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
[F]	질량%	19	18	19	19	18	23	19	16
[C]		17	7	17	17	17	17	7	28
평가 항목									
내방사선성 용융 방사성		매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A

[0121]

[0122] 실리카 알루미나원으로서 플라이애쉬 FA(7)를 선택하고, 시약 SiO_2(S), Al_2O_3(A), Fe_2O_3(F), CaO(C)를 추가 배합하여, 시험을 행했다(표 8, 비교예 9~16). 비교예 9~16은, 모두, 「조성에 따른 본 발명의 4요건」 중, 어느 하나가 결여되는 것이다.

[0123] [S]+[A]의 값이 요건 i)의 하한에 충족하지 않으면 용융물의 점성이 지나치게 낮은 결과, 실을 형성할 수 없다(비교예 9). 다른 한편, [S]+[A]의 값이 요건 i)의 상한을 초과하면 용융물의 점성이 지나치게 높기 때문에, 실 형성의 전제 조건인, 중력에 의한 낙하 거동을 나타내지 않아, 실을 형성할 수 없다(비교예 10).

[0124] [A]/([S]+[A])의 값이 요건 ii)의 하한에 충족하지 않는 경우도, 용융물의 점성이 지나치게 낮은 결과, 실을 형성할 수 없다(비교예 11). 다른 한편, [A]/([S]+[A])의 값이 요건 ii)의 상한을 초과하는 경우도, 용융물의 점성이 지나치게 높기 때문에, 실 형성의 전제 조건인, 중력에 의한 낙하 거동을 나타내지 않는다(비교예 12).

[0125] X선 회절(XRD) 스펙트럼의 결과, 비교예 12에 있어서는, Al_2O_3 리치상에 기인한다고 생각되는 결정상의 형성이 확인되었다(도 4).

[0126] [F]의 값이 요건 iii)의 하한에 충족하지 않는 경우, 내방사선성이 뒤떨어진다(비교예 13). 다른 한편, [F]의 값이 요건 iii)의 상한을 초과하면, 용융물의 점성이 지나치게 낮은 결과, 실을 형성할 수 없다(비교예 14).

[0127] [C]의 값이 요건 iv)의 하한에 충족하지 않는 경우, 용융물의 점성이 지나치게 낮은 결과, 실을 형성할 수 없다

(비교예 15). 다른 한편, [C]의 값이 요건 iv)의 상한을 초과하면 용융물의 점성이 지나치게 높기 때문에, 실을 형성할 수 없다(비교예 16).

표 8

		비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16
원료 배합비	단위								
FA(7)	질량%	40	76	32	53	66	53	74	49
FA(8)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(9)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(10)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(11)		-	-	-	-	-	-	-	-
FA(12)		-	-	-	-	-	-	-	-
BA(1)		-	-	-	-	-	-	-	-
BA(2)		-	-	-	-	-	-	-	-
SiO_2 (시약)		5	10	19	-	9	7	10	6
Al_2O_3 (시약)		-	-	-	14	-	-	-	-
Fe_2O_3 (시약)		15	9	20	14	8	22	12	12
CaO (시약)		15	3	25	15	15	15	0	30
조성물 성분비									
[S]+[A]	질량%	38	72	44	58	63	50	70	46
[A]/([S]+[A])	질량비	0.2	0.2	0.13	0.12	0.2	0.2	0.2	0.2
[F]	질량%	19	16	23	19	14	27	19	16
[C]		17	5	26	17	17	17	3	32
평가 항목									
내방사선성 용융 방사성		D	B	D	B	튀면 어진다 A	D	B	D

[0128]

[0129] 다음으로, 실리카 알루미나원, 산철원, 및 산화칼슘원의 대부분을 화력 발전 폐기물(플라이애쉬, 클링커애쉬)이나 금속 정련 폐기물(철강 슬래그, 구리 슬래그), 또는 천연 자원인 화산암으로 구성하는 처방을 시도했다(표 9, 실시예 12~18).

[0130] 모두, 「조성에 따른 본 발명의 4요건」을 충족하고 있고, 용융 방사성이 우수했다. 내방사선성도 매우 우수하다.

표 9

	단위	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
원료 배합비	질량%							
FA(7)		-	-	50	-	-	30	45
FA(8)		50	-	-	-	-	-	-
FA(9)		-	33	-	-	-	-	-
FA(10)		-	-	30	-	40	30	25
FA(11)		-	-	-	33	-	-	-
FA(12)		-	-	-	-	50	-	-
FA(13)		-	-	-	-	-	18	10
FA(14)		-	-	-	-	-	-	-
BA(1)		50	67	7.5	67	2.5	22	20
BA(2)		-	-	-	-	-	-	-
SiO_2 (시약)		-	-	-	-	-	-	-
Al_2O_3 (시약)		-	-	-	-	-	-	-
Fe_2O_3 (시약)		-	-	-	-	-	-	-
CaO (시약)		-	-	12.5	-	7.5	-	-
조성물 성분비	질량%	62	61	56	48	65	56	61
[A]/([S]+[A])	질량비	0.2	0.2	0.2	0.19	0.21	0.21	0.22
[F]		16	18	22	17	23	21	22
[C]	질량%	14	14	16	17	9	16	11
평가 항목								
내방사선성 용융 평가		매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A	매우 우수하다 A

[0131]

[0132] 도 4에, 일련의 용융 시료의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

[0133] [A]/([S]+[A])의 값이 본 발명의 요건 ii)의 상한을 초과하지 않는 시료(비교예 11, 실시예 6)는, 비정질이지만, 요건 ii)의 상한을 초과하는 비교예 12에 있어서는, Al_2O_3 리치상에 기인한다고 생각되는 결정상의 형성이 확인된다.

[0134] 또한, [F]의 값이 본 발명의 요건 iii)의 상한 근방의 범위까지 변화해도, 재료는 비정질이었다(비교예 13, 실시예 8, 9, 비교예 14).

[0135] 도 5에 일련의 시험에서 얻어진 무기 섬유의 시차 열분석에 의한 서모 그램(DTA 곡선)을 나타낸다.

[0136] 본 발명의 무기 섬유는, 약 800℃까지(적어도 700℃ 가까운 온도)에서도, 열적으로 안정적이며, 용융 온도는 1200℃ 이상이다.

[0137] (산업상 이용가능성)

[0138] 본 발명의 무기 재료는 내방사선성이 우수하기 때문에, 원자력 분야, 우주 항공 분야, 의료 분야에 이용할 수 있다.

[0139] 이들의 분야에서의 설비·기기·부재의 방사선 피조사부에 사용함으로써, 상기 방사선 피조사부의 방사선 열화

를 억지할 수 있다.

[0140] 원자력 분야의 설비·기기·부재로서,

[0141] ·원자력 발전용의 설비·기기·부재,

[0142] ·우라늄 광석의 채굴·처리용의 설비·기기·부재,

[0143] ·핵연료의 2차 가공 처리(동 연료의 전환·농축·재전환·성형 가공·MOX 제조를 포함한다)용의 설비·기기·부재,

[0144] 사용 완료 핵연료의 저장·처리·재처리용의 설비·기기·부재,

[0145] ·방사선 폐기물의 저장·처리·처분용의 설비·기기·부재,

[0146] ·우라늄 광석, 핵연료2차 가공품, 사용 완료 핵연료, 또는 방사선 폐기물의 수송 기기·부재,

[0147] ·그 외의 핵 관련의 설비·기기·부재를 들 수 있다.

[0148] 상기 원자력 발전용의 설비·기기·부재의 보다 구체적인 예로서는, 원자로 건물(연구로 및 시험로를 포함한다), 원자로 격납 용기, 원자로 시설 내 배관, 폐로 처리용 로봇을 들 수 있다.

[0149] 우주 항공 분야의 설비·기기·부재로서,

[0150] ·우주 기지 건물, 우주 스테이션, 인공위성, 혹성 탐사위성, 우주복 등을 들 수 있다.

[0151] 의료 분야의 설비·기기·부재로서는,

[0152] ·입자선 이용의 의료 장치를 들 수 있다.

[0153] 본 발명의 무기 재료는, 용융 방사성이 우수하기 때문에, 섬유 강화 복합 재료용의 무기 섬유에 적합하다. 용도에 따라, 추가로 로빙, 촙 스트랜드, 직물, 프리프레그, 부직포 등에 가공할 수 있다. 상기 복합 재료의 기체 재료(섬유 강화되는 재료)로서는, 수지, 시멘트를 들 수 있다. 수지로서, 공지의 열가소성 수지, 열경화성 수지를 사용할 수 있다.

[0154] 본 발명의 무기 재료의 다른 사용예로서는, 삼차원 인쇄용 재료로서의 사용이다. 즉, 본 발명의 무기 재료의 분말과, 왁스, 수지 그 외의 캐리어와의 혼련물을 삼차원 인쇄용 재료로서 사용하면, 내방사선성이 우수한 부재를, 형상의 제약을 받는 일 없이 작성하는 것이 가능해진다.

[0155] 이상의 사용예는 본 발명의 유용성을 나타내는 목적으로 예시하는 것이며, 본 발명의 범위를 제약하는 것은 아니다.

부호의 설명

[0156] 1 전기로

2 탐만관

3 매닮 막대

4 개구부

5 섬유

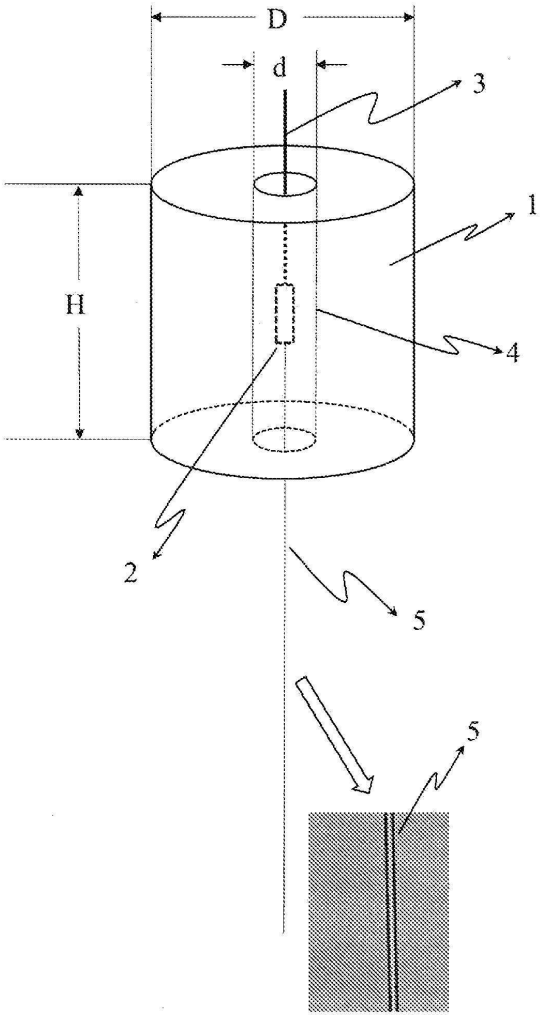
D 전기로 외경

H 전기로 높이

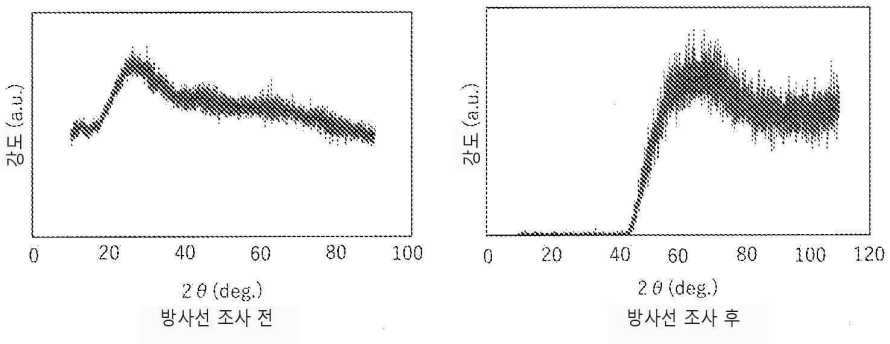
d 전기로 개구부 지름

도면

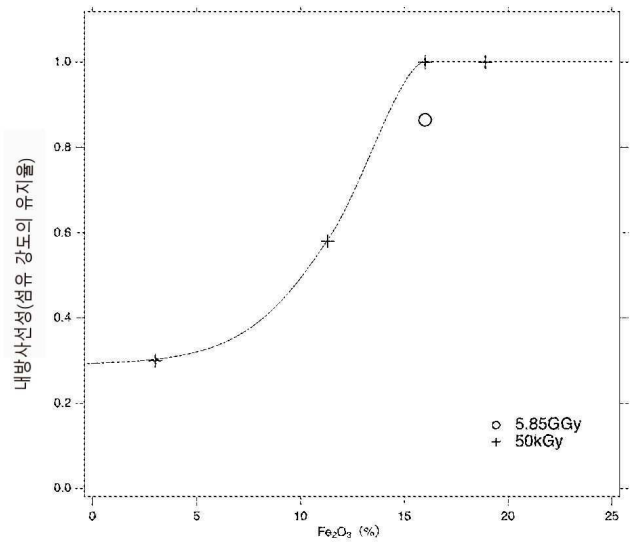
도면1


D
d
3
1
H
4
2
5
5

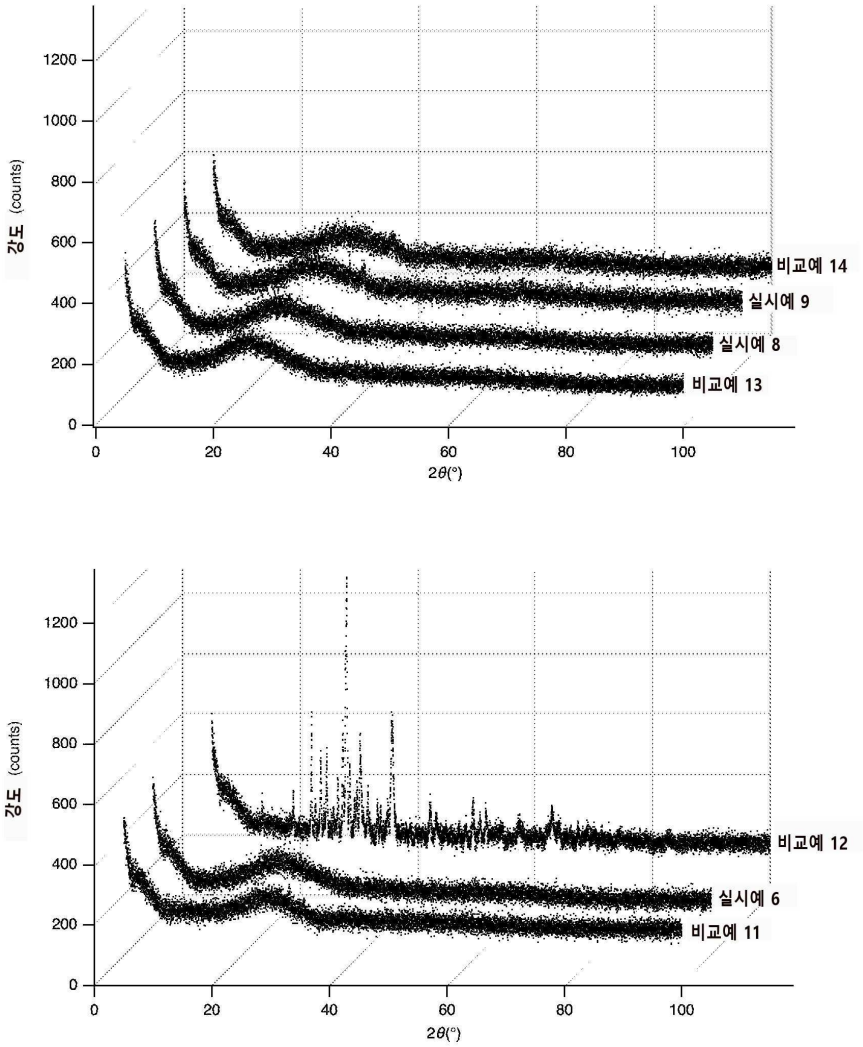
도면2


강도 (a.u.)
0
20
40
60
80
100
2θ (deg.)
방사선 조사 전
강도 (a.u.)
0
20
40
60
80
100
120
2θ (deg.)
방사선 조사 후

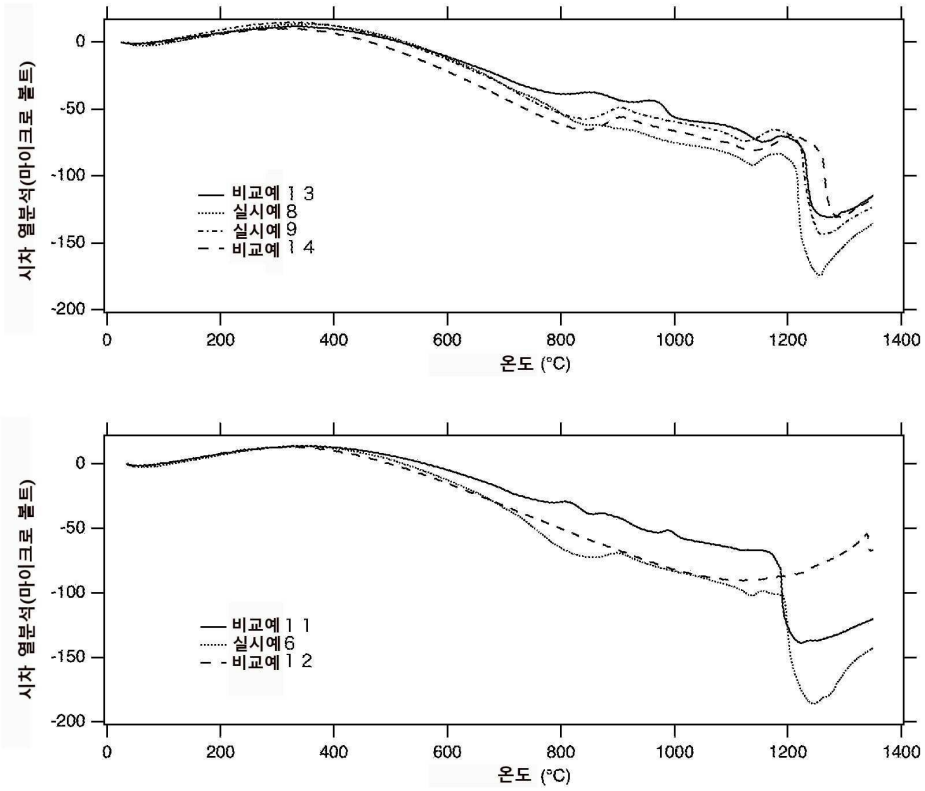
도면3


내방사선성(섬유 강도의 유지율)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
5
10
15
20
25
Fe_2O_3 (%)
5.85GGy
50kGy

도면4


강도 (counts)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
2θ(°)
비교예 14
실시예 9
실시예 8
비교예 13
강도 (counts)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
2θ(°)
비교예 12
실시예 6
비교예 11

도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 무기 재료로서,

상기 무기 재료 중의 상기 성분의 산화물 환산에서의 질량 백분율이,

i) SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하이며,

ii) $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$(질량비)는 0.15~0.40의 범위이며,

iii) Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하이며,

iv) CaO의 함유량은 5~300질량%인 내방사선성의 무기 재료.

【변경후】

SiO_2, Al_2O_3, CaO, 및 Fe_2O_3을 성분으로서 포함하는 무기 재료로서,

상기 무기 재료 중의 상기 성분의 산화물 환산에서의 질량 백분율이,

i) SiO_2 및 Al_2O_3의 합계의 함유량은 40질량% 이상 70질량% 이하이며,

ii) $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$(질량비)는 0.15~0.40의 범위이며,

iii) Fe_2O_3의 함유량은 16질량% 이상 25질량% 이하이며,

iv) CaO의 함유량은 5~30질량%인 내방사선성의 무기 재료.