

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/137652 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 29/10 (2006.01) C04B 35/56 (2006.01)
A01K 87/04 (2006.01) C22C 1/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059001
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 27 日(27.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-127291 2009 年 5 月 27 日(27.05.2009) JP
特願 2009-149381 2009 年 6 月 24 日(24.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION)
[JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽
殿町 6 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 四方 邦英
(SHIKATA, Kunihide) [JP/JP]; 〒8950292 鹿児島県
薩摩川内市高城町 1 8 1 0 番地 京セラ株式

会社鹿児島川内工場内 Kagoshima (JP). 草野 一
英(KUSANO, Kazuhide) [JP/JP]; 〒8950292 鹿児島
県薩摩川内市高城町 1 8 1 0 番地 京セラ株
式会社鹿児島川内工場内 Kagoshima (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

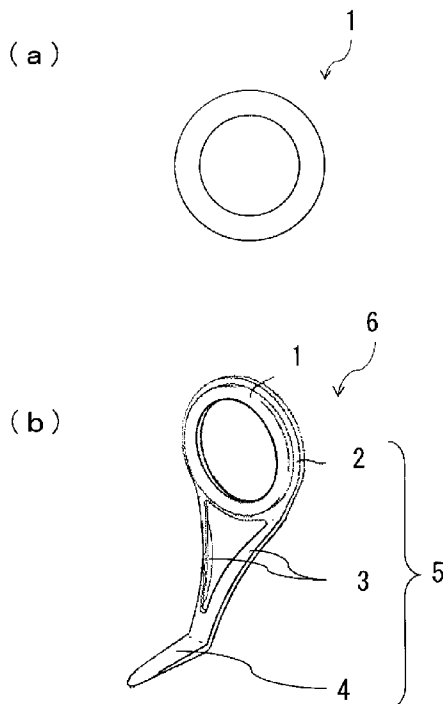
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC FOR DECORATIVE PARTS, AND DECORATIVE PARTS

(54) 発明の名称: 装飾部品用セラミックスおよび装飾部品

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a ceramic for decorative parts which has a silver color tone and can impart a sense of luxury, a feeling of aesthetic satisfaction and spiritual comfort, and which has excellent mechanical characteristics such as a high hardness and a high toughness and shows little color difference. Specifically disclosed is a ceramic for decorative parts comprising sintered titanium carbide, which contains 9 to 30 mass% inclusive of zirconia, 5 to 25 mass% inclusive of at least one of cobalt and nickel and 1 to 10 mass% inclusive of chromium, and in which the sum of the contents of zirconia, cobalt, nickel and chromium is less than 50 mass%, characterized in that chromium is dissolved together with cobalt or nickel to form a solid solution. Since zirconia inhibits the oxidation and abrasion of titanium carbide, it is possible to easily provide a sintered body having a high stability and a favorable silver color which can be used, even in sliding parts, over a long period of time without causing marked abrasion flaws.

(57) 要約: 【課題】 銀色の色調を有し、高級感、美的満足感および精神的安らぎが得られるとともに、硬度、靱性等の機械的特性が高く、しかも色差の小さい装飾部品用セラミックスを提供する。【解決手段】 炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、ジルコニアが9質量%以上30質量%以下、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が5質量%以上25質量%以下、クロムが1質量%以上10質量%以下、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計が50質量%未満の含有量で含まれており、クロムがコバルトまたはニッケルと固溶していることを特徴とする装飾部品用セラミックスである。ジルコニアが炭化チタンの酸化や磨耗を抑制するため、摺動部品に用いても磨耗痕が目立たず長期間使用することができ安定して好ましい銀色の焼結体が提供し易くなる。

WO 2010/137652 A1



NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, 添付公開書類:

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 装飾部品用セラミックスおよび装飾部品

技術分野

[0001] 本発明は、装飾部品用セラミックスおよびこれを用いた装飾部品に関する。

背景技術

[0002] 従来、銀色を呈する装飾部品用としてセラミック材料を用いたものが知られている。

[0003] しかしながら、銀やその合金、あるいは銀色を呈するメッキを施した金属材料は、いずれも硬度が低いことから、硬質物質との接触により、表面に傷が生じたり変形したりするという問題があった。最近では、このような問題を解決するために、種々の装飾部品用セラミックスが提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1では、炭窒化チタンと4a, 5a, 6a族の炭化物、窒化物、炭窒化物からなる硬質相が70～95%、鉄族金属からなる結合相が5～30%および結合相中に分散・固溶する4a, 5a, 6a族元素1～5%（以上、重量パーセント）および不可避不純物からなる超硬質合金が開示されている。

[0005] また、特許文献2では、炭化タングステン、炭化タンタルおよび炭化チタンのうち1種または2種以上を主成分とし、これに、NiおよびCoのうち1種もしくは2種を5～30%と、CrおよびCrの炭化物のうち1種もしくは2種以上をCr換算で2～15%（以上、重量%）とを含有させてなる超硬合金において、NiおよびCoのうち1種もしくは2種を主成分とした結合相のX線回折における（111）面のピーク強度をI（111）、（200）面のピーク強度をI（200）としたときに、次式

$$I_A = I(111) / I(200)$$

で表されるI_A値が5.0以上である装飾用超硬合金が開示されている。

[0006] また、特許文献3では、炭化チタンを主体とする硬質相とCoおよびNi

の 1 種または 2 種を主体とする結合相とからなる炭化チタン基サーメット合金であって、結合相中の Ti および Mo 含有量が $0.85 \leq Mo \text{ (wt. \%)} / Ti \text{ (wt. \%)}$ 、 $6 \text{ wt. \%} \leq Ti + Mo$ の条件を満足する炭化チタン基サーメット合金が開示されている。

[0007] さらに、特許文献 4 では、炭化チタンを分散粒子相とし、クロム、モリブデン、ニッケルを結合相とする銀色焼結合金であって、前記チタンを全量中炭化物に換算して 58.1～90 重量%、前記クロムを全量中炭化物に換算して 1～15 重量%、前記モリブデンを全量中炭化物に換算して 3～32 重量%、前記ニッケルを全量中 1～20 重量%からなるとともに、ANSI/ASTM B276-54 で規定される有孔度が A-2 クラス以上である銀色焼結合金や、この銀色焼結合金が W 、 Nb 、 Co の 1 種又は 2 種以上を含むとともに、 W が全量中炭化物に換算して 1 重量%以下、 Nb が全量中炭化物に換算して 1.7 重量%以下、 Co が全量中 1 重量%以下であるものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献 1：特開平 7-173568 号公報
特許文献 2：特開平 5-287432 号公報
特許文献 3：特開平 6-172914 号公報
特許文献 4：特許第 3231873 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献 1 に記載された超硬質合金では、その組成は非常に広範囲に示されているため、銀色以外の色調を有する材料になる場合がある。さらに、実施例に示された組成は硬質相が $TiCN$ と WC とであり、結合相が Co と Ni との場合のみであるため、黒色を呈する WC の影響で黒みがかかった色調となり、美しい銀色の色調ではないという問題があった。

[0010] また、特許文献 2 に記載された超硬合金では、炭化チタンを主成分とする

実施例は1種類しか示されていないため、美しい銀色の色調を有するセラミックスの組成の範囲が不明確であるという問題があった。

[0011] また、特許文献3に記載された炭化チタン基サーメット合金では、実施例に示された組成は硬質相がTiCとWCからなるため、黒色を呈するWCの影響で黒みがかった色調となり、美しい銀色の色調を有するセラミックスにはならないという問題があった。

[0012] さらに、特許文献4に記載された銀色焼結合金では、近年の海洋での大物釣りブームによって、より優れた耐摩耗特性を有する釣り具に用いることができる銀色焼結合金が求められているという問題があった。

[0013] 本発明は、上記課題を解決すべく案出されたものであり、銀色の色調を有し、高級感、美的満足感および精神的安らぎが得られるとともに、耐食性に優れる装飾部品用セラミックスおよびこれを用いた釣糸案内用装飾部品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の装飾部品用セラミックスは、炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、ジルコニアが9質量%以上30質量%以下、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が5質量%以上25質量%以下、クロムが1質量%以上10質量%以下、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計が50質量%未満の含有量で含まれており、クロムがコバルトまたはニッケルと固溶していることを特徴とするものである。

[0015] 本発明の装飾部品用セラミックスは、炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、コバルトを5質量%以上25質量%以下、クロムを1質量%以上10質量%以下、ニオブを2質量%以上10質量%以下の含有量で含み、クロムおよびニオブがコバルトと固溶していることを特徴とするものである。

[0016] また、本発明の釣糸案内用装飾部品は、上記いずれかの構成の本発明の装飾部品用セラミックスからなることを特徴とするものである。

発明の効果

[0017] 本発明の装飾部品用セラミックスによれば、炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、ジルコニアが9質量%以上30質量%以下、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が5質量%以上25質量%以下、クロムが1質量%以上10質量%以下、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計が50質量%未満の含有量で含まれており、クロムがコバルトまたはニッケルと固溶していることから、ジルコニアが炭化チタンの酸化や磨耗を抑制するため、摺動部品に用いても磨耗痕が目立たず長期間使用することができ安定して好ましい銀色の焼結体が提供し易くなる。

[0018] 本発明の装飾部品用セラミックスによれば、炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、コバルトを5質量%以上25質量%以下、クロムを1質量%以上10質量%以下、ニオブを2質量%以上10質量%以下の含有量で含み、クロムおよびニオブがコバルトと固溶していることから、結合相と炭化チタンとの濡れ性が改善されて焼結性が向上するため、セラミックスの加工時に脱粒やチッピングが発生しにくくなる。

[0019] また、本発明の釣糸案内用装飾部品によれば、本発明の装飾部品用セラミックスからなるときには、高級感や美的満足感といった視覚を通じた精神的安らぎを得ることができる。さらに、釣糸を案内する釣糸用ガイドリングに用いた場合に、釣糸に付着した細かい砂等に擦られても、高い硬度を有しているので表面に傷が付きにくく、銀色の色調を維持しつつ、長期間の使用に耐え易くなる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本実施形態の釣糸案内用装飾部品である釣糸用ガイドリングおよびこの釣糸用ガイドリングを備えた釣糸用ガイドの一例を示し、(a)は釣糸用ガイドリングの平面図であり、(b)は(a)の釣糸用ガイドリングを備えた釣糸用ガイドの斜視図である。

[図2]本実施形態の装飾部品用セラミックスの耐磨耗性の評価に用いる耐磨耗性評価装置の概略構成図である。

[図3]本実施形態の時計用装飾部品である時計用ケースの一例を示す、(a)

は時計用ケースを表側から見た斜視図であり、（b）は（a）の時計用ケースを裏側からみた斜視図である。

[図4]本実施形態の時計用装飾部品である時計用バンドの構成の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の装飾部品用セラミックスの実施の形態について説明する。

[第1の実施形態]

第1の実施形態の装飾部品用セラミックスは、炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、ジルコニアが9質量%以上30質量%以下、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が5質量%以上25質量%以下、クロムが1質量%以上10質量%以下、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計が50質量%未満の含有量で含まれており、クロムがコバルトまたはニッケルと固溶している。

[0022] 第1の実施形態において、炭化チタン質焼結体とは、炭化チタン（TiC）を主成分とする焼結体であり、ここでいう主成分とは、装飾部品用セラミックスを構成する全成分100質量%に対して、50質量%以上を占める成分である。この主成分である炭化チタンは、装飾品として良好な銀色を呈するとともに、強度や硬度等の機械的特性が高いという特徴を有していることから、第1の実施形態の炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスにおいては、炭化チタンを70質量%以上の含有量で含有させることが好適である。

[0023] また、ジルコニアは、釣糸などがセラミックスの表面に接触しながら移動したとき接触部の炭化チタンや結合相が酸化されて体積膨張しクラックや磨耗が進行するという問題を抑制しやすくなる。

[0024] 第1の実施形態の装飾部品用セラミックスにおいて、ジルコニアの含有量を9質量%以上30質量%以下としたのは、釣糸などがセラミックスの表面に接触しながら移動すると摩擦により接触面の温度が上昇する場合があります、そこに水分が介在すると、接触面の炭化チタンや結合相が徐々に酸化して体積

膨張し周囲の組織とクラックを生じて磨耗が進行するという問題を抑制するためである。鈎糸などがセラミックスの表面を接触しながら移動して炭化チタンや結合相が磨耗しても、ジルコニアの結晶粒子は表面に突起状に残り、これが鈎糸と接触することから、炭化チタンや結合相の酸化は進行が遅くなり磨耗も抑制される。ジルコニアが9質量%未満になると、セラミックスの表面に存在するジルコニアの結晶粒子の数が少なくなり、炭化チタンや結合相の酸化や磨耗を抑える効果が低下する傾向がある。一方、30質量%を超えると、焼結時のジルコニアの相変態に伴う体積膨張や体積収縮の変化量のセラミックス全体の体積に対する比率が大きくなり、焼結後のセラミックスにクラックが残留しやすくなるという傾向がある。

[0025] またコバルトおよびニッケルの少なくとも1種の含有量を5質量%以上25質量%以下としたのは、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が炭化チタンの結晶粒子の間で結合剤として均一に存在してセラミックスの強度を保つことができるとともに、硬度を保ち傷が付きにくいものとすることができる。コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が5質量%未満になると、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が炭化チタンの結晶粒子の間で不足して組織が不均一となって強度が低下しやすくなり、他方で25質量%を超えると、セラミックスの硬度が低下して傷が付きやすくなる。

[0026] 特に、コバルトは耐食性が高いことに加えて、近年ヨーロッパなどの諸外国では金属アレルギー対策として特にニッケルの溶出が少ない材料が要望されていることから、その動向にも対応することができる。

[0027] また、クロムの含有量を1質量%以上10質量%以下としたのは、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種と炭化チタンとの濡れ性が高まり、焼結性が改善されるとともに、結合相の表面では空気中の酸素と結合して酸化クロムの皮膜が形成されて耐食性が増加し、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種に適度に固溶して強度を保つことができるためである。クロムが1質量%未満になると、コバルトと炭化チタンとの濡れ性が低下して焼結性が悪くなることからボイドが発生しやすくなり、結合相の表面に酸化クロムの皮

膜が形成されにくいため耐食性が低下する傾向があり、10質量%を超えると、結合相が硬くなりすぎるため強度が低下する傾向がある。クロムは、主に結合相の中でコバルトおよびニッケルの少なくとも1種に固溶しているが、一部が炭化物として存在してもよい。

[0028] また、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの含有量の合計を50質量%未満としたのは、残部の炭化チタンの含有量が50質量%以上となり、高硬度を保つことができ、表面が傷付きにくいためである。ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの含有量の合計が50質量%以上になると、残部の炭化チタンの含有量が少なくなり硬度を保つことができずに表面が傷付きやすくなるという傾向がある。

[0029] また、クロムは、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種と固溶していると、結合相の表面で酸化クロムの被膜を形成して、セラミックスの表面が腐食したり変色したりするという問題を抑制することができる。また、クロムは、一部が炭化クロムや窒化クロムなど他の化合物の状態で存在しても構わない。そして、クロムがコバルトおよびニッケルの少なくとも1種と固溶している状態は、試料をX線回折で分析して、コバルトおよびニッケルのピーク位置がクロムのピークの方にシフトしていることを分析結果の画像にて、あるいはチャート紙に印刷して確認すればよい。

[0030] なお、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスにおける装飾面とは、装飾部品の装飾的価値が要求される面を指し、全ての面を指すものではない。例えば、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスを時計用ケースに用いる場合では、この時計用ケースの外側の面は、鑑賞の対象となるものでもあり装飾的価値が要求されるので装飾面である。

[0031] チタン、ジルコニウム、コバルト、ニッケルおよびクロムの含有量は、蛍光X線分析(XRF)法を用いて測定することができる。具体的には、予め炭化チタン、ジルコニウム、コバルト、ニッケルおよびクロムの各元素の濃度の異なる混合粉末を少なくとも2種類以上用意して、それぞれプレス法により成形して標準試料とする。次に、これら各標準試料にX線を照射して、

蛍光X線の強度と既知の濃度との関係から最小二乗法を用いて検量線を作成する。そして、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスを粉砕して粉末とし、プレス法により成形して測定試料とする。この測定試料にX線を照射して、蛍光X線の強度を測定し、検量線より濃度である含有率を求める。また、チタン、コバルト、ニッケル、ジルコニウムおよびクロムの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法を用いて測定することもできる。具体的には、作製したセラミックスを放電プラズマで蒸発気化して励起し、励起した原子が低いエネルギー順位に戻るとき発する固有のスペクトルを測定することで原子の種類を特定し、その発光強度から各原子の定量分析をする。さらに、窒素については酸素・窒素分析装置で測定することができ、炭素は炭素分析装置で測定することができる。

[0032] また、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスは、モリブデンをコバルトに対して35質量%以下の含有量で含むことが好ましい。モリブデンがコバルトに対して35質量%以下の含有量で含まれると、焼成温度を下げることで結晶粒の成長を抑制するため、加工時には脱粒やチッピングが生じにくくなり、美しい表面を有する装飾部材を作製することができる。また、モリブデンはコバルトおよびニッケルの少なくとも1種と共晶合金を形成するが、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種に対して35質量%以上の含有量になると、結合相にモリブデンリッチな相が析出して製品を加工する時に脱粒やチッピングが生じやすくなり、表面が荒れて色調ばらつきの原因となる場合もある。

[0033] また、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスは、チタンを除く金属元素中にクロムを10質量%以上40質量%未満の含有量で含むときには、クロムはコバルトと炭化チタンとの結晶粒界に固溶して、結合相と炭化チタンとの濡れ性を改善して焼結性を向上する。クロムが10質量%未満であると、濡れ性を改善する効果が小さくなって焼結性が低下する傾向があり、40質量%を超えるとクロムリッチな相が現れて脱粒しやすくなり、ボイドが発生してセラミックスの表面を均一に美しく形成することが困難となりやすい。

[第2の実施形態]

第2の実施形態の装飾部品用セラミックスは、炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、コバルトを5質量%以上25質量%以下、クロムを1質量%以上10質量%以下、ニオブを2質量%以上10質量%以下の含有量で含み、クロムおよびニオブがコバルトと固溶していることを特徴とするものである。

[0034] 第2の実施形態において、炭化チタン質焼結体とは、炭化チタン（TiC）を主成分とする焼結体であり、ここでいう主成分とは、装飾部品用セラミックスを構成する全成分100質量%に対して、50質量%以上を占める成分である。この主成分である炭化チタンは、装飾品として良好な銀色を呈するとともに、強度や硬度等の機械的特性が高いという特徴を有していることから、第2の実施形態の炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスにおいては、炭化チタンを70質量%以上の含有量で含有させることが好適である。

[0035] またコバルトの含有量を5質量%以上25質量%以下としたのは、コバルトが炭化チタンの結晶粒子の間で結合剤として均一に存在してセラミックスの強度を保つことができるとともに、硬度を保ち傷が付きにくいものとしてすることができる。コバルトが5質量%未満になると、コバルトが炭化チタンの結晶粒子の間で不足して組織が不均一となって強度が低下しやすくなり、他方で25質量%を超えると、セラミックスの硬度が低下して傷が付きやすくなる。

[0036] 特に、コバルトは耐食性が高いことに加えて、近年ヨーロッパなどの諸外国では金属アレルギー対策として特にニッケルの溶出が少ない材料が要望されていることから、その動向にも対応することができる。

[0037] また、クロムの含有量を1質量%以上10質量%以下としたのは、コバルトと炭化チタンとの濡れ性が高まり、焼結性が改善されるとともに、結合相の表面では空気中の酸素と結合して酸化クロムの皮膜が形成されて耐食性が増加し、コバルトに適度に固溶して強度を保つことができるためである。クロ

ムが1質量%未満になると、コバルトと炭化チタンとの濡れ性が低下して焼結性が悪くなることからボイドが発生しやすくなり、結合相の表面に酸化クロムの皮膜が形成されにくいため耐食性が低下し、10質量%を超えると、結合相が硬くなりすぎるため強度が低下しやすくなる。クロムは、主に結合相の中でコバルトに固溶しているが、一部が炭化物として存在してもよい。

[0038] また、クロムは、コバルトと固溶していると、結合相の表面で酸化クロムの被膜を形成して、セラミックスの表面が腐食したり変色したりするという問題を抑制することができる。また、クロムは、一部が炭化クロムや窒化クロムなど他の化合物の状態で存在しても構わない。そして、クロムがコバルトと固溶している状態は、試料をX線回折で分析して、コバルトのピーク位置がクロムのピークの方にシフトしていることを分析結果の画像にて、あるいはチャート紙に印刷して確認すればよい。

[0039] また、ニオブは、色調調整剤として作用する。また濡れ性を高める作用をするものであって、金属ニオブ以外に組成式が例えばNbC_{0.3}あるいはNbCで示されるニオブ化合物として存在するものも含む。

[0040] また、ニオブの含有量を2質量%以上10質量%以下としたのは、ニオブが主にコバルトに固溶することによって、色調調整剤としての作用や炭化チタンとコバルトとの濡れ性を改善する作用がある反面、ニオブの含有量が多いと結合相の液相温度が高くなるため焼結性が低下するおそれがあるからである。

[0041] また、ニオブの含有量は4質量%以上8質量%以下であることがより望ましい。これは、ニオブは粒成長を抑制するように働くので、結晶粒界は増加し、入射した光は装飾面を形成する結晶による鏡面反射と併せて結晶粒界による拡散反射の影響を強く受ける結果、装飾面の色調は光沢のある色調感が増し、さらに高級感、美的満足感を得ることができる。その結果、視覚を通じて精神的安らぎが得られるからである。

[0042] さらに、ニオブが主に結合相のコバルトの中に存在することにより、結合相が汗や唾液などに対する腐食に対して強くなるため、セラミックスの表面

が安定した状態に維持されて色調も安定し、製品間の色むらを少なくすることができる。

[0043] また、ニオブはタンタルに置換することも可能であり、その場合、タンタルの添加量は3質量%以上20質量%以下である。タンタルもニオブと同様の効果を有しており、結合相は腐食に対して強くなるが、材料が高価であることからコストに応じて用いることが好ましい。

[0044] さらに、ニオブはコバルトと化合してコバルトニオブ、例えば NbCo_3 として析出していることが好適で、 NbCo_3 の析出により、気品漂う明るさが醸し出される。この NbCo_3 等のコバルトニオブは、X線回折法で検出することができる。

[0045] なお、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスにおける装飾面とは、装飾部品の装飾的価値が要求される面を指し、全ての面を指すものではない。例えば、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスを時計用ケースに用いる場合では、この時計用ケースの外側の面は、鑑賞の対象となるものでもあり装飾的価値が要求されるので装飾面である。

[0046] また、チタン、コバルト、クロムおよびニオブの含有量は、蛍光X線分析（XRF）法を用いて測定することができる。具体的には、予めチタン、コバルト、クロムおよびニオブの各元素の濃度の異なる混合粉末を少なくとも2種類以上用意して、それぞれプレス法により成形して標準試料とする。次に、これら各標準試料にX線を照射して、蛍光X線の強度と既知の濃度との関係から最小二乗法を用いて検量線を作成する。そして、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスを粉砕して粉末とし、プレス法により成形して測定試料とする。この測定試料にX線を照射して、蛍光X線の強度を測定し、検量線より濃度である含有率を求める。また、チタン、コバルト、クロムおよびニオブの含有量は、ICP（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析法を用いて測定することもできる。具体的には、作製したセラミックスを放電プラズマで蒸発気化して励起し、励起した原子が低いエネルギー順位に戻るとき発する固有のスペクトルを測定することで原子の種類を特定し、その

発光強度から各原子の定量分析をする。さらに、炭素は炭素分析装置で測定することができる。

[0047] また、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスは、モリブデンをコバルトに対して35質量%以下の含有量で含むことが好ましい。モリブデンがコバルトに対して35質量%以下の含有量で含まれると、焼成温度を下げることで結晶粒の成長を抑制するため、加工時には脱粒やチッピングが生じにくくなり、美しい表面を有する装飾部材を作製することができる。また、モリブデンはコバルトおよびニッケルの少なくとも1種と共晶合金を形成するが、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種に対して35質量%以上の含有量になると、結合相にモリブデンリッチな相が析出して製品を加工する時に脱粒やチッピングが生じやすくなり、表面が荒れて色調ばらつきの原因となる場合もある。

[0048] また、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスは、チタンを除く金属元素中にクロムを10質量%以上40質量%未満の含有量で含むときには、クロムはコバルトと炭化チタンとの結晶粒界に固溶して、結合相と炭化チタンとの濡れ性を改善して焼結性を向上する。クロムが10質量%未満であると、濡れ性を改善する効果が小さくなって焼結性が低下し、40質量%を超えるとクロムリッチな相が現れて脱粒しやすくなり、ポイドが発生してセラミックスの表面を均一に美しく形成することが困難となりやすい。

[0049] また、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスは、ジルコニアを9質量%以上30質量%以下の含有量で含み、ジルコニア、コバルト、クロム、ニオブおよびモリブデンの合計が50質量%未満であることが好ましい。ジルコニアは、釣糸などがセラミックスの表面に接触しながら移動したとき、接触部の炭化チタンや結合相が酸化されて体積膨張してクラックや磨耗が進行するという問題を抑制する。

[0050] 第2の実施形態の装飾部品用セラミックスにおいて、ジルコニアの含有量を9質量%以上30質量%以下としたのは、釣糸などがセラミックスの表面に接触しながら移動すると摩擦により接触面の温度が上昇する場合があります、そ

ここに水分が介在すると、接触面の炭化チタンや結合相が徐々に酸化して体積膨張し、周囲の組織とクラックを生じて磨耗が進行するという問題を抑制するためである。釣糸などがセラミックスの表面を接触しながら移動して炭化チタンや結合相が磨耗しても、ジルコニアの結晶粒子は表面に突起状に残り、これが釣糸と接触することから、炭化チタンや結合相の酸化は進行が遅くなり、磨耗も抑制される。ジルコニアが9質量%未満になると、セラミックスの表面に存在するジルコニアの結晶粒子の数が少なくなり、炭化チタンや結合相の酸化や磨耗を抑える効果が低下する傾向がある。一方、30質量%を超えると、焼結時のジルコニアの相変態に伴う体積膨張や体積収縮の変化量のセラミックス全体の体積に対する比率が大きくなり、焼結後のセラミックスにクラックが残留しやすくなる。

[0051] また、ジルコニア、コバルト、クロム、ニオブおよびモリブデンの含有量の合計を50質量%未満としたのは、残部の炭化チタンの含有量を多くすることができことから、高硬度を保つことができ、表面が傷付きにくいためである。ジルコニア、コバルト、クロム、ニオブおよびモリブデンの含有量の合計が50質量%以上になると、残部の炭化チタンの含有量が少なくなり、硬度を保つことができずに表面が傷付きやすくなるという問題がある。

[0052] 次に、第1、第2の実施形態を用いた釣糸案内用装飾部品について説明する。

[0053] 第1、第2の実施形態の釣糸案内用装飾部品は、上記構成の第1、第2の実施形態の装飾品用セラミックスからなることを特徴とし、その具体的な例としては、釣糸用ガイドリングおよびこの釣糸用ガイドリングを備えた釣糸用ガイドがある。

[0054] 第1、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスは、釣糸用ガイドリングおよびこの釣糸用ガイドリングを備えた釣糸用ガイドに用いると、釣竿に釣糸用ガイドとして組み付けたときガイド間の色調バラツキによって美観を損ねることがなく、色調に統一感を有しており、釣竿としての高級感、美的満足感を十分に得ることができ、視覚を通じて精神的安らぎを得ることができ

る。

[0055] さらに、第 1 の実施形態の釣糸案内用装飾部品は、セラミックスの結合相の主成分がジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムであることから、耐食性も高いため、長期間釣竿に使用しても製品が変色して高級感が低下することはない。また、第 2 の実施形態の釣糸案内用装飾部品は、セラミックスの結合相の主成分がコバルト、クロム、ニオブ、モリブデンおよびジルコニアであることから、耐食性も高いため、長期間釣竿に使用しても製品が変色して高級感が低下することはない。特に、第 1、第 2 の実施形態の装飾部品用セラミックスがジルコニアを含有するときには、ジルコニアが、釣糸とセラミックスとの接触部で炭化チタンや結合相が酸化されて体積膨張し、クラックや磨耗が進行するという問題を抑制する。

[0056] 図 1 は第 1、第 2 の実施形態の釣糸案内用装飾部品である釣糸用ガイドリングおよびこの釣糸用ガイドリングを備えた釣糸用ガイドの一例を示し、(a) は釣糸用ガイドリングの平面図であり、(b) は (a) の釣糸用ガイドリングを備えた釣糸用ガイドの斜視図である。

[0057] 図 1 に示す例の釣糸用ガイドリング 1 は、その内周側に釣糸（図示しない）を挿通して案内するものであり、釣糸用ガイド 6 は、釣糸用ガイドリング 1 を保持する保持部 2 を備え、この保持部 2 の支持部 3 および釣竿（図示しない）に固定する固定部 4 が一体的に形成された枠体 5 に釣糸用ガイドリング 1 を備えたものである。この釣糸用ガイドリング 1 を第 1、第 2 の実施形態の装飾部品用セラミックスで形成することにより、需要者に高級感、美的満足感および精神的安らぎを与えることができる。

[0058] また、銀色の色調の釣糸用ガイドリング 1 と、釣糸用ガイド 6 や釣竿の色調との調和がよいので釣具に好適に用いることができる。特に、銀色の色調を呈することから、嗜好品に高級感を求める人の好む釣具とすることができる。なお、釣糸用ガイドリング 1 の表面を透明な耐磨耗性の高い膜、例えば、非晶質硬質炭素からなる膜で被覆して、耐磨耗性をさらに向上させてもよい。

[0059] また、第 1, 第 2 の実施形態の装飾部品用セラミックスの耐磨耗性は、以下に示す構成の耐磨耗性評価装置を作製し、これを用いることにより評価することができる。

[0060] 図 2 は、第 1, 第 2 の実施形態の装飾部品用セラミックスの耐磨耗性の評価に用いる耐磨耗性評価装置の概略構成図である。この耐磨耗性評価装置 10 は、ナイロン製の糸 12 と、所定位置で糸 12 に張力を与える複数のプーリー 13 と、プーリー 13 の 1 つであるプーリー 13 a に連結して糸 12 を矢印の向きに走行させるモーター（図示しない）と、糸 12 に泥水を付着させる水槽 14 とからなり、おもり 15 の質量分の荷重が与えられ、水槽 14 を通って泥水が付着した糸 12 が、所定位置に治具（図示しない）等で固定された円柱状の装飾部品用セラミックス 11 の外周面を摺動する構造となっており、ナイロン製の糸 12 の号数は、例えば 3 号とすればよい。

[0061] この耐磨耗性評価装置 10 を用いて装飾部品用セラミックス 11 の耐磨耗性を評価する際の条件は、例えば、おもり 15 の質量を 500 g とし、糸 12 が円柱状の装飾部品用セラミックス 11 の外周を摺動する速度を 60 m / 分とし、糸 12 の走行距離が 3000 m 以上になるように設定すればよい。そして、モーターを駆動し糸 12 を摺動させた後に、円柱状の装飾部品用セラミックス 11 が磨耗して生じた傷の最も深い部分を表面形状測定顕微鏡（キーエンス製 測定部 V F - 7510 / コントローラ V F - 7500）を用いて測定し、この測定値を比較することにより耐磨耗性を評価することができる。

[0062] また、実施形態の装飾部品用セラミックスは、第 1, 第 2 の実施形態の装飾部品用セラミックスからなることを特徴とし、その例としては、時計用ケースや時計用バンド駒がある。

[0063] 次に、第 1, 第 2 の実施形態を用いた時計用ケースや時計用バンド駒について説明する。

[0064] 第 1, 第 2 の実施形態の装飾部品用セラミックスは、製品間の色差が小さいため、時計用ケースや時計用バンド駒に用いると、個々の部品を組み付けたとき部品間の色調バラツキによって美観を損ねることがなく、色調に統一

感を有しており、時計としての高級感、美的満足感を十分に得ることができ、視覚を通じて精神的安らぎを得ることができる。さらに、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスの場合には、セラミックスの結合相の主成分がジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムであることから、耐食性も高いため長期間身につけて使用しても製品が変色して高級感が低下することはない。また、結合相にニッケルを含まない場合には、ニッケルアレルギーが生じにくくなる。第2の実施形態の装飾部品用セラミックスの場合には、セラミックスの結合相の主成分がコバルト、クロム、ニオブ、モリブデンおよびジルコニアであることから、耐食性も高いため、長期間身につけて使用しても製品が変色して高級感が低下することはない。

[0065] 図3は、第1、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスである時計用ケースの一例を示しており、(a)は時計用ケースを表側から見た斜視図であり、(b)は(a)の時計用ケースを裏側から見た斜視図である。また、図4は本発明の時計用装飾部品である時計用バンドの構成の一例を示す模式図である。なお、これらの図において同じ部位を示す場合は同じ符号を付してある。

[0066] 図3に示す時計用ケース20Aは、図示しないムーブメント（駆動機構）を收容する凹部21と、腕に時計を装着するための時計用バンド（図示しない）を固定する足部22とを備えており、凹部21は厚みの薄い底部23と厚みの厚い胴部24とからなる。

[0067] そして、図4に示す時計用バンド50を構成するバンド駒は、ピン40が挿入される貫通孔31を有する中駒30と、中駒30を挟むようにして配置され、ピン40の両端が差し込まれるピン穴32を有する外駒33とから構成されており、中駒30の貫通孔31にピン40が挿入され、挿入されたピン40の両端が外駒33のピン穴32に差し込まれることにより、中駒30と外駒33とが順次連結されて時計用バンド50が構成されている。

[0068] これら、時計用ケース20A、20Bおよび時計用バンド50を構成するバンド駒として用いられる本発明の時計用装飾部品は、本発明の装飾部品用セラミ

ックスからなるものであることから、時計としての高級感、美的満足感を十分に得ることができ、視覚を通じて精神的安らぎを得ることができる。

[0069] 次に、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスの製造方法について説明する。

[0070] 第1の実施形態の装飾部品用セラミックスを得るには、まず、焼結体中で主成分となる炭化チタンと、ジルコニウム、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種ならびにクロムの各粉末とを所定量秤量し、粉碎・混合して調合原料とする。より具体的には、平均粒径が $10\sim 30\mu\text{m}$ の炭化チタンの粉末と、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の酸化ジルコニウム（ジルコニア）の粉末と、平均粒径が $1\sim 20\mu\text{m}$ のコバルトおよびニッケルの少なくとも1種の粉末と、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のクロムの粉末または組成式が Cr_3C_2 として表される平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下の炭化クロムの粉末とを準備し、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種の粉末が5～25質量%、クロムまたは炭化クロムの粉末が1～10質量%、ジルコニアの粉末が9～30質量%、残部が炭化チタンの粉末、そして、コバルト、ニッケル、クロムおよびジルコニアの合計が50質量%未満の含有量となるように秤量して粉碎・混合すればよい。

[0071] なお、粉碎・混合時間は50時間以上にすればよい。このとき、この調合原料における不可避不純物としては珪素、リン、イオウ、マンガン、鉄等が挙げられるが、これらは装飾面の色調に悪影響を及ぼすおそれがあるので、各々0.5質量%未満であることが好適である。

[0072] また、炭化チタンの粉末は化学量論的組成の TiC であっても、あるいは非化学量論的組成の $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ ($0\leq x\leq 0.2$)であってもいいが、耐磨耗性および装飾的価値が高い色調という観点からは、各粉末の純度は99%以上であることが好ましく、炭化チタンの粉末が一部コバルトの粉末と反応して Co_3Ti などの化合物を微量生成しても何等差し支えない。特に、装飾部品用セラミックスを成す炭化チタン質焼結体について組成式を $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ としたときに $0\leq x\leq 0.2$ とするには、炭化チタンの粉末は組成式を TiC_{1-x}

N_x としたときに $0 \leq x \leq 0.3$ のものを用いればよい。

- [0073] 次いで、調合原料に有機溶媒として、例えばイソプロパノールを加え、ミルを用いて混合粉碎した後、結合剤としてパラフィンワックスを所定量添加し、所望の成形法、例えば、乾式加圧成形法、冷間静水圧加圧成形法、押し出し成形法等により円板、平板、円環体等の所望形状に成形する。
- [0074] また、成形法として乾式加圧を選択した場合は、成形圧力は装飾面における開気孔率およびビッカース硬度（HV）に影響を与えることから、成形圧力を49～196MPaとすることが好適である。成形圧力を49～196MPaとするのは、相対密度が95%以上で開気孔率が2.5%以下の焼結体を得ることができるとともに、ビッカース硬度（HV）を8GPa以上にすることができるからである。また、金型の寿命を長くすることもできる。
- [0075] そして、得られた成形体を必要に応じて真空雰囲気または不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気中で脱脂した後、不活性ガス雰囲気または真空中で焼成し、理論密度に対する相対密度が95%以上の焼結体を得る。なお、不活性ガス雰囲気中または真空中で焼成するのは、酸化性雰囲気中で焼成すると、炭化チタンが酸化してそのほとんどが組成式 TiO_2 で表される酸化チタンとなり、この酸化チタンが本質的に備えている白色の色調の影響を受けてしまい、装飾部品用セラミックスの全体の色調が白っぽくかすむからである。
- [0076] また、真空中で焼成して装飾部品用セラミックスを得る場合は、その真空度が5Pa以下であることが好適である。真空度を5Pa以下とするのは、炭化チタンが焼成中に酸化することがなく、銀色の装飾部品用セラミックスを得るためである。さらに、焼成温度を1200～1600℃とすることが好適である。これにより、相対密度が95%以上で開気孔率が2.5%以下の焼結体を得ることができるとともに、焼成コストも下げられるからである。
- [0077] そして得られた焼結体の装飾的価値が求められる面に、研削盤を用いて研削加工を行なった後、バレル研磨を行なうことにより、焼結体のその表面は銀色の色調を有する装飾面となって、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスを得ることができる。なお、このような装飾面に現れる気孔は、その開

口部の最大径を $30\mu\text{m}$ 以下にすることが好適で、この範囲にすることで、気孔内への雑菌、異物や汚染物等の凝着を低減することができる。

[0078] 装飾部品用セラミックスからなる製品の形状が複雑な形状の場合には、予め乾式加圧成形法、冷間静水圧加圧成形法、押し出し成形法、射出成形法等によってブロック形状または製品形状に近い形状に成形し、焼結した後に、製品形状になるように研削加工を施した後、バレル研磨を行なってもよく、あるいは最初から射出成形法によって製品形状とし、焼成後にバレル研磨を行なってもよい。

[0079] また、バレル研磨では、回転バレル研磨機を用い、メディアとしてアルミナやグリーンカーボランダム（GC）などを適量の水とともに回転バレル研磨機に投入し、湿式で24～150時間行なえばよい。

[0080] 次に、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスの製造方法について説明する。

[0081] 第2の実施形態の装飾部品用セラミックスを得るには、まず、焼結体中で主成分となる炭化チタンと、コバルト、クロムおよびニオブの各粉末とを所定量秤量し、粉碎・混合して調合原料とする。より具体的には、平均粒径が $10\sim 30\mu\text{m}$ の炭化チタンの粉末と、平均粒径が $1\sim 20\mu\text{m}$ のコバルトの粉末と、平均粒径が $3\sim 70\mu\text{m}$ のクロムの粉末または組成式が Cr_3C_2 として表される平均粒径が $3\sim 60\mu\text{m}$ の炭化クロムの粉末と、平均粒径が $20\sim 50\mu\text{m}$ のニオブの粉末とを準備し、コバルトの粉末が5～25質量%、クロムまたは炭化クロムの粉末が1～10質量%、ニオブの粉末が2～10質量%、残部が炭化チタンの粉末となるように秤量して粉碎・混合すればよい。

[0082] なお、粉碎・混合時間は50時間以上にすればよい。このとき、この調合原料における不可避不純物としては珪素、リン、イオウ、マンガン、鉄等が挙げられるが、これらは装飾面の色調に悪影響を及ぼすおそれがあるので、各々0.5質量%未満であることが好適である。

[0083] また、炭化チタンの粉末は化学量論的組成の TiC であっても、あるいは非化学量論的組成の $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ （ $0\leq x\leq 0.2$ ）であってもいいが、耐磨耗

性および装飾的価値が高い色調という観点からは、各粉末の純度は99%以上であることが好ましく、炭化チタンの粉末が一部コバルトの粉末と反応して Co_3Ti などの化合物を微量生成しても何等差し支えない。特に、装飾部品用セラミックスを成す炭化チタン質焼結体について組成式を $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ としたときに $0 \leq x \leq 0.2$ とするには、炭化チタンの粉末は組成式を $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ としたときに $0 \leq x \leq 0.3$ のものをを用いればよい。

- [0084] 次いで、調合原料に有機溶媒として、例えばイソプロパノールを加え、ミルを用いて混合粉碎した後、結合剤としてパラフィンワックスを所定量添加し、所望の成形法、例えば、乾式加圧成形法、冷間静水圧加圧成形法、押し出し成形法等により円板、平板、円環体等の所望形状に成形する。
- [0085] また、成形法として乾式加圧を選択した場合は、成形圧力は装飾面における開気孔率およびビッカース硬度（HV）に影響を与えることから、成形圧力を49～196MPaとすることが好適である。成形圧力を49～196MPaとするのは、相対密度が95%以上で開気孔率が2.5%以下の焼結体を得ることができるとともに、ビッカース硬度（HV）を8GPa以上にすることができるからである。また、金型の寿命を長くすることもできる。
- [0086] そして、得られた成形体を必要に応じて真空雰囲気または不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気中で脱脂した後、不活性ガス雰囲気または真空中で焼成し、理論密度に対する相対密度が95%以上の焼結体を得る。なお、不活性ガス雰囲気中または真空中で焼成するのは、酸化性雰囲気中で焼成すると、炭化チタンが酸化してそのほとんどが組成式 TiO_2 で表される酸化チタンとなり、この酸化チタンが本質的に備えている白色の色調の影響を受けてしまい、装飾部品用セラミックスの全体の色調が白っぽくかすむからである。
- [0087] また、真空中で焼成して装飾部品用セラミックスを得る場合は、その真空度が5Pa以下であることが好適である。真空度を5Pa以下とするのは、炭化チタンが焼成中に酸化することがなく、銀色の装飾部品用セラミックスを得るためである。さらに、焼成温度を1200～1600℃とすることが好適である。これにより、相対密度が95%以上で開気孔率が2.5%以下の焼結体を得る

ことができるとともに、焼成コストも下げられるからである。

[0088] そして得られた焼結体の装飾的価値が求められる面に、研削盤を用いて研削加工を行なった後、バレル研磨を行なうことにより、焼結体のその表面は銀色の色調を有する装飾面となって、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスを得ることができる。なお、このような装飾面に現れる気孔は、その開口部の最大径を $30\mu\text{m}$ 以下にすることが好適で、この範囲にすることで、気孔内への雑菌、異物や汚染物等の凝着を低減することができる。

[0089] 装飾部品用セラミックスからなる製品の形状が複雑な形状の場合には、予め乾式加圧成形法、冷間静水圧加圧成形法、押し出し成形法、射出成形法等によってブロック形状または製品形状に近い形状に成形し、焼結した後に、製品形状になるように研削加工を施した後、バレル研磨を行なってもよく、あるいは最初から射出成形法によって製品形状とし、焼成後にバレル研磨を行なってもよい。

[0090] また、バレル研磨では、回転バレル研磨機を用い、メディアとしてアルミナやグリーンカーボランダム（GC）などを適量の水とともに回転バレル研磨機に投入し、湿式で24～150時間行なえばよい。

[0091] さらに、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスがモリブデンを含有する場合は、平均粒径が $10\sim 30\mu\text{m}$ の炭化チタンの粉末と、平均粒径が $1\sim 20\mu\text{m}$ のコバルトの粉末と、平均粒径が $3\sim 70\mu\text{m}$ のクロムの粉末または組成式が Cr_3C_2 として表される平均粒径が $3\sim 60\mu\text{m}$ の炭化クロムの粉末と、平均粒径が $20\sim 50\mu\text{m}$ のニオブの粉末と、平均粒径が $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のモリブデンの粉末とを準備し、コバルトの粉末が5～25質量%、クロムまたは炭化クロムの粉末が1～10質量%、ニオブの粉末が2～10質量%、モリブデンのコバルトに対する割合が35%以下、残部が炭化チタンの粉末となるように秤量して粉碎・混合すればよい。そして、成形、焼成、加工は上記と同様に行なえばよい。

[0092] さらに、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスがジルコニアを含有する場合は、平均粒径が $10\sim 30\mu\text{m}$ の炭化チタンの粉末と、平均粒径が $1\sim 20$

μm のコバルトの粉末と、平均粒径が $3\sim 70\mu\text{m}$ のクロムの粉末または組成式が Cr_3C_2 として表される平均粒径が $3\sim 60\mu\text{m}$ の炭化クロムの粉末と、平均粒径が $20\sim 50\mu\text{m}$ のニオブの粉末と、平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ のモリブデンの粉末と、平均粒径が $0.2\sim 2\mu\text{m}$ のジルコニアの粉末とを準備し、コバルトの粉末が $5\sim 25$ 質量%、クロムまたは炭化クロムの粉末が $1\sim 10$ 質量%、ニオブの粉末が $2\sim 10$ 質量%、モリブデンのコバルトに対する割合が 35% 以下、ジルコニアの粉末が $9\sim 30$ 質量%、残部が炭化チタンの粉末、そして、コバルト、クロム、ニオブ、ジルコニアおよびモリブデンの合計が 50 質量%未満の含有量となるように秤量して粉砕・混合すればよい。このとき、モリブデンは含有しなくてもよい。そして、成形、焼成、加工は上記と同様に行なえばよい。

[0093] 以上のようにして得られる第1、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスは、特に美しい色調として評価の高い銀色を呈し、高級感があって、美的満足感を得ることができ、その結果、視覚を通じて精神的安らぎを得ることができるので、時計ケース、バンド駒、バックルなどの時計用装飾部品や、釣糸用ガイド等の釣糸案内用装飾部品、ナンバーキー、各種入力キー等の操作ボタン、ケース、ディスプレイを固定する枠状部品等の携帯端末機用装飾部品や、浴室または洗面室の蛇口や洗面具、スプーン、フォーク、バターナイフ、万年筆ステーションナリー、印材、名刺、火葬用副葬品などの生活用品用装飾部品や、ブローチ、ネックレス、イヤリング、リング、ネクタイピン、タイタック、ボタン、イニシャルロゴ、バッグ等の止め金具などの装身具用装飾部品や、ナンバーキー、各種入力キー等の操作ボタン、ケース、ディスプレイを固定する枠状部品等のPDA（Personal Digital Assistants：個人用情報機器）用装飾部品や、ナンバーキー、各種入力キー等の操作ボタン、ケース、ディスプレイを固定する枠状部品等の携帯音楽再生装置用装飾部品や、携帯型データ記憶装置の筐体用装飾部品や、タイル、取っ手、庭石、表示板、道路用誘導マーカーなどの建材用装飾部品や、釣り具用品、ゴルフクラブ、ポーカーチップ、将棋の駒、基石などのスポーツ用品または娯楽用

品等の装飾部品や、弦楽器用駒、ギター用保護板、バイオリン用弓取っ手、イヤホン、スピーカボックスなどの楽器部品または音響機器部品等の装飾部品や、歯冠、楽器用マウスピースなどの口を含む部品や、ディスクブレーキパッド、取っ手、エンブレムなどの自動車用装飾部品などに用いられる、美しい銀色の色調を醸し出す装飾部品用セラミックスとしても好適に用いることができる。

実施例

[0094] 以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0095] 第1の実施形態についての実施例

(実施例1)

まず、炭化チタン粉末（純度99%、平均粒径 $22.3\mu\text{m}$ ）、ジルコニア粉末（純度99%以上、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）、コバルト粉末（純度99%以上、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ ）またはニッケル粉末（純度99%以上、平均粒径 $12.8\mu\text{m}$ ）、クロム粉末（純度99%、平均粒径 $55\mu\text{m}$ ）を焼結体での比率（含有量）が表1に示す比率になるように秤量し、粉碎・混合して調合原料とした。

[0096] 次に、得られた各調合原料にイソプロパノール溶液を加えて、振動ミルを用いて72～96時間粉碎・混合した後、バインダとしてパラフィンワックスを調合原料に対し3質量部添加して、噴霧乾燥法により乾燥させて顆粒とした。そして、得られた顆粒を98MPaの圧力で加圧成形して、成形体を作製した。次に、この成形体を真空雰囲気中にて400℃で脱脂した後、1300～1600℃で2時間保持して焼成して、直径が10mmで高さが10mmの円柱状の焼結体を得た。

[0097] そして、錫製のラップ盤に平均粒径が $1\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒を供給して焼結体の端面をラップ加工した。引き続き、回転バレル研磨機を用いて、水と主成分がアルミナのメディアとグリーンカーボランダム（GC）とを入れて、70時間バレル研磨を行ない端面および外周面を鏡面に仕上げ、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスである試料No. 3～6, 9～12, 15～18

, 21~24, 27~30, 32および33の試料と、比較例として、1, 2, 7, 8, 13, 14, 19, 20, 25, 26, 31および34の炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスを得た。

[0098] その後、各試料を構成するチタン、ジルコニウム、コバルト、ニッケルおよびクロムの含有量はICP発光分光分析装置を用いて測定した。

[0099] そして、20歳代~50歳代の各年代について男女5名ずつ計40名のモニターに、試料を黒色の台に並べて色むらを感じるかのアンケート調査を実施し、色むらを感じる人数が3名以下の場合は◎とし、色むらを感じる人数が4~10名の場合は○として、使用可能で合格と判定し、色むらを感じる人数が11名以上の場合は×として、使用不可能で不合格とした。

[0100] また、チップングについては、各試料10個のラップ加工が終了した時点で表裏の端部に長さが0.5mm以上のチップングが試料1個につき計2個以下である場合は◎とし、計2個以上4個以下の場合は○として、それぞれ使用可能であり合格と判定し、計5個以上である場合は×として、使用不可能であり不合格とした。

[0101] また、耐傷性については、図1に示す時計用ケースに図3に示す時計用バンドを組み付けたものを製作して、20歳代~50歳代の各年代について男女5名ずつ計40名のモニターが300時間（約30日間）身に付けた後、時計用ケースおよび時計用バンドを目から30~40cm離れた位置に置き、蛍光灯で照らして5人以下のモニターが目視で傷を見つけた場合は◎とし、6人以上10人以下のモニターが目視で傷を見つけた場合は○として、それぞれ使用可能であり合格と判定し、11以上のモニターが目視で傷を見つけた場合は×として、使用不可能であり不合格とした。

[0102] また、耐磨耗性の評価については、図2に示す例の耐磨耗性評価装置を用いて、試料No. 1~24の円柱状の装飾部品用セラミックスを所定位置（図2において、装飾部品用セラミックス11の位置）に治具で固定した後、水0.001m³に対して半磁器土（粘土の中に磁器土を配合した粘土）を10g投入し混合して水槽14中に泥水を準備した。そして、おもり15の質量を500gに、糸12

が円柱状の装飾部品用セラミックスの外周側を摺動する速度を60m／分に、糸12の走行距離を3000mとなるように設定し、泥水が付着したナイロン製（東レ製 銀鱗Σ 3号）の糸12を、円柱状の装飾部品用セラミックスの外周側で摺動させた。その後、表面形状測定顕微鏡（キーエンス製 測定部VF-7510／コントローラVF-7500）を用いて、糸12を摺動させることによって円柱状の装飾部品用セラミックスが磨耗して生じた傷の最も深い部分を測定し、各試料6個の平均値を磨耗深さとして算出した。そして、磨耗深さが10 μ m以下の場合は磨耗痕が目立たないため○として使用可能で合格と判定し、磨耗深さが10 μ mを超える場合は磨耗痕が目立つため×として使用不可能で不合格とした。結果を表1に示す。

[0103]

[表1]

試料 No.	TiC	Co (質量%)	Ni (質量%)	Cr (質量%)	ZrO ₂ (質量%)	色むら	チッピング	耐傷性	耐摩耗性
1	残部	3	0	6	10	×	×	×	×
2	残部	4	0	6	10	×	×	×	○
3	残部	5	0	6	10	◎	○	○	○
4	残部	9	0	6	10	◎	◎	◎	○
5	残部	18	0	6	10	◎	◎	◎	○
6	残部	25	0	6	10	◎	◎	◎	○
7	残部	27	0	6	10	×	○	×	×
8	残部	9	0	0.5	10	×	○	○	○
9	残部	9	0	1	10	○	◎	◎	○
10	残部	9	0	4	10	◎	◎	◎	○
11	残部	9	0	7	10	◎	◎	◎	○
12	残部	9	0	10	10	◎	○	◎	○
13	残部	9	0	12	10	×	×	×	○
14	残部	9	0	6	7	◎	◎	◎	×
15	残部	9	0	6	9	◎	◎	◎	○
16	残部	9	0	6	15	◎	◎	◎	○
17	残部	9	0	6	22	◎	○	◎	○
18	残部	9	0	6	30	○	○	○	○
19	残部	9	0	6	32	×	×	×	×
20	残部	0	4	6	10	×	×	×	○
21	残部	0	5	6	10	○	○	○	○
22	残部	0	9	6	10	◎	◎	○	○
23	残部	0	18	6	10	◎	◎	◎	○
24	残部	0	25	6	10	◎	◎	◎	○
25	残部	0	27	6	10	×	○	×	×
26	残部	3	1	6	10	×	×	×	×
27	残部	4	1	6	10	○	○	○	○
28	残部	7	2	6	10	◎	◎	○	○
29	残部	15	3	6	10	◎	◎	◎	○
30	残部	20	5	6	10	◎	◎	◎	○
31	残部	20	7	6	10	×	○	×	×
32	残部	20	5	6	14	◎	◎	◎	○
33	残部	20	5	6	18	○	○	○	○
34	残部	20	5	6	21	×	○	×	×

[0104] 表1に示す通り、比較例である試料No. 1, 2, 7, 8, 13, 14, 19, 20, 25, 26, 31および34は、色むら、チッピング、耐傷性、耐摩耗性について各評価が×のものもあり、高級感、美的満足感および精神的安らぎを得られるような美しい銀色の装飾面を形成することができなかった。それに比べて、第1の実施形態の範囲内の試料である試料No. 3~6, 9~12, 15~18

, 21~24, 27~30, 32, 33は、色むら, チIPPING, 耐傷性, 耐磨耗性について○または◎となり、高級感, 美的満足感および精神的安らぎを得られるような美しい銀色の装飾面を形成することができた。

[0105] まず、コバルトについて、比較例である試料N o. 1, 2は、コバルトの含有量が5質量%未満と少なく、焼結時には炭化チタン結晶粒子の表面を均一に濡らすことが困難なため、緻密化が進まず、加工時に炭化チタンの結晶粒子が脱粒して鏡面が荒れた状態となったために色むらが大きくなったことが分かる。また、炭化チタンの結晶粒子が脱粒しやすいため試料の角部は脆くなりチIPPINGが発生しやすくなったために、試料の平面部でも脱粒痕が筋状に残って耐傷性と耐磨耗性が低下したことが分かる。また、試料N o. 7はコバルトの含有量が25質量%を超えていることから、セラミックスの表面で結合相の占める割合が大きくなって耐傷性が低下したため、鏡面が荒れた状態となり、色むらが大きくなったことが分かる。

[0106] これに対して、第1の実施形態の実施例である試料N o. 3~6は、コバルトの含有量が5~25質量%の範囲であることから、炭化チタンが脱粒しにくく、試料の角部の強度が保たれてチIPPINGが生じにくいため、試料の平面部では脱粒痕が残らず、耐傷性と耐磨耗性に優れたセラミックスになったことが分かる。従って、炭化チタンの脱粒や傷跡などの機械的な因子により、色差が大きくなったり色むらが悪化したりすることを抑制できたことが分かる。

[0107] 次に、クロムについて、比較例である試料N o. 8は、クロムの含有量が1質量%未満と少ないことから、セラミックスの表面に酸化クロムの被膜を十分に形成できず耐食性が低下し、そのために試料の表面が研削液や洗浄液などと反応したり乾燥時に水垢が付着しやすくなったりして、色むらが大きくなったと考えられる。また、試料N o. 13は、クロムの含有量が10質量%を超えているため、結合相が硬くなり過ぎて炭化チタンの結晶粒子が脱粒しやすくなり、鏡面が荒れた状態となって色むらが大きく、さらに試料の角部は脆くなりチIPPINGが発生しやすく、試料の平面部でも脱粒痕が筋状に残

って耐傷性が低下したことが分かる。

[0108] これに対して、第1の実施形態の試料である試料N o. 9～12は、クロムの含有量が1～10質量%の範囲であることから、セラミックスの表面に酸化クロムの被膜が形成されて色調が安定したことが分かる。また、結合相が適度な硬さに保たれるため、炭化チタンの脱粒が抑制されて、チップングや耐傷性は良好な評価となったことが分かる。

[0109] 次に、ジルコニアについて比較例である試料N o. 14は、ジルコニアの含有量が9質量%未満と少ないことから、セラミックスの表面にジルコニアの粒子が十分に存在せず、釣糸が摺動したときに炭化チタンや結合相の酸化や磨耗を抑える効果が低下し、そのために磨耗量が増加したと考えられる。また、試料N o. 19は、ジルコニアの含有量が30質量%を超えているため、焼結時のジルコニアの相変態に伴う体積膨張や体積収縮の変化量のセラミックス全体の体積に対する比率が大きくなり、焼結後のセラミックスにクラックが残留して、チップング、耐傷性、耐磨耗性が低下したことが分かる。

[0110] また、表1には記載していないが、特許文献4に記載されたジルコニアを含有しない組成でセラミックスを作製し、同じ方法で耐摩耗性の評価を行なったところ、第1の実施形態の実施例のうちでジルコニアの一番少ない試料N o. 15よりも磨耗量が増加しており、第1の実施形態の装飾部品用セラミックスの方が耐磨耗性について改善されていることが分かった。

[0111] これに対して、第1の実施形態の試料である試料N o. 15～18は、ジルコニアの含有量が9～30質量%の範囲であることから、釣糸が摺動したときに炭化チタンや結合相が磨耗しても、ジルコニアの結晶粒子が表面に突起状に残り、これが釣糸と接触することから炭化チタンや結合相の酸化は進行が遅くなり、磨耗が抑制されたことが分かる。

[0112] 次に、ニッケルについて、比較例である試料N o. 20は、ニッケルの含有量が5質量%未満と少なく、焼結時には炭化チタン結晶粒子の表面を均一に濡らすことが困難なため、緻密化が進まず、加工時に炭化チタンの結晶粒子が脱粒して鏡面が荒れた状態となったために、色むらが大きくなったことが

分かる。また、炭化チタンの結晶粒子が脱粒しやすいため、試料の角部は脆くなり、チッピングが発生しやすくなったために、試料の平面部でも脱粒痕が筋状に残って耐傷性と耐磨耗性が低下したことが分かる。また、試料N o. 25は、ニッケルの含有量が25質量%を超えていることから、セラミックスの表面で結合相の占める割合が大きくなって耐傷性が低下したため、鏡面が荒れた状態となり、色むらが大きくなったことが分かる。

[0113] これに対して、第1の実施形態の実施例である試料N o. 21~24は、ニッケルの含有量が5~25質量%の範囲であることから、炭化チタンが脱粒しにくく、試料の角部の強度が保たれてチッピングが生じにくいため、試料の平面部では脱粒痕が残らず、耐傷性と耐磨耗性に優れたセラミックスになったことが分かる。従って、炭化チタンの脱粒や傷跡などの機械的な因子により、色差が大きくなったり色むらが悪化したりすることを抑制できたことが分かる。

[0114] 次に、コバルトとニッケルについて、比較例である試料N o. 26は、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種の合計の含有量が5質量%未満と少なく、焼結時には炭化チタン結晶粒子の表面を均一に濡らすことが困難なため、緻密化が進まず、加工時に炭化チタンの結晶粒子が脱粒して鏡面が荒れた状態となったために色むらが大きくなったことが分かる。また、炭化チタンの結晶粒子が脱粒しやすいことから試料の角部が脆くなりチッピングが発生しやすくなったために、試料の平面部でも脱粒痕が筋状に残って、耐傷性と耐磨耗性が低下したことが分かる。また、試料N o. 31はコバルトおよびニッケルの合計の含有量が25質量%を超えていることから、セラミックスの表面で結合相の占める割合が大きくなって耐傷性が低下したため、鏡面が荒れた状態となり色むらが大きくなったことが分かる。

[0115] これに対して、第1の実施形態の実施例である試料N o. 27~30は、コバルトおよびニッケルの合計の含有量が5~25質量%の範囲であることから、炭化チタンが脱粒しにくく、試料の角部の強度が保たれてチッピングが生じにくいため、試料の平面部では脱粒痕が残らず、耐傷性と耐磨耗性に優れ

たセラミックスになったことが分かる。従って、炭化チタンの脱粒や傷跡などの機械的な因子により、色差が大きくなったり色むらが悪化したりすることを抑制できたことが分かる。

[0116] 次に、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計の含有量について、比較例である試料N o. 34は、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計の含有量が50質量%以上であることから、表面の炭化チタンの量が少なくなり、表面が傷付きやすく、耐摩耗性も低下したことが分かる。

[0117] これに対して、第1の実施形態の実施例である試料N o. 32, 33は、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計の含有量が50質量%未満であることから、炭化チタンの含有量が50質量%以上となり、硬度が保たれて、耐傷性および耐摩耗性に優れたセラミックスになったことが分かる。

[0118] (実施例2)

モリブデンのコバルトに対する割合を変化させることによる特性の変化を確認する試験を行なった。

[0119] まず、炭化チタン粉末（純度99%，平均粒径 $22.3\mu\text{m}$ ），ジルコニア粉末（純度99%以上，平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ），コバルト粉末（純度99%以上，平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ ）およびニッケル粉末（純度99%以上，平均粒径 $12.8\mu\text{m}$ ），クロム粉末（純度99%，平均粒径 $55\mu\text{m}$ ）およびモリブデン粉末（純度99%以上，平均粒径 $3.3\mu\text{m}$ ）を焼結体での比率（含有量）が表2に示す比率になるように秤量し、粉碎・混合して調合原料とした。

[0120] 次に、実施例1と同様の製造方法にて試料N o. 35~50の炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスを得た。

[0121] その後、実施例1と同様に各試料を構成するチタン，コバルト，ニッケル，クロム，ジルコニウムおよびモリブデンの含有量はICP発光分光分析装置を用いて測定した。

[0122] その後、実施例1と同様に、色むら，チップングおよび耐傷性のテストを行なった。結果を表2に示す。

[0123] [表2]

試料 No.	TiC	Co (質量%)	Ni (質量%)	Cr (質量%)	ZrO ₂ (質量%)	Mo (質量%)	MoのCo に対する割合 (質量%)	色むら	チッピング	耐傷性
35	残部	9	0	6	10	0.7	8	◎	◎	◎
36	残部	9	0	6	10	0.9	10	◎	◎	◎
37	残部	9	0	6	10	1.8	20	◎	◎	◎
38	残部	9	0	6	10	2.7	30	◎	◎	◎
39	残部	9	0	6	10	3.2	35	◎	○	○
40	残部	9	0	6	10	3.6	40	○	○	○
41	残部	0	9	6	10	0.7	8	◎	◎	◎
42	残部	0	9	6	10	0.9	10	◎	◎	◎
43	残部	0	9	6	10	1.8	20	◎	◎	◎
44	残部	0	9	6	10	3.2	35	◎	○	○
45	残部	0	9	6	10	3.6	40	○	○	○
46	残部	7	2	6	10	0.7	8	◎	◎	◎
47	残部	7	2	6	10	0.9	10	◎	◎	◎
48	残部	7	2	6	10	1.8	20	◎	◎	◎
49	残部	7	2	6	10	3.2	35	◎	○	○
50	残部	7	2	6	10	3.6	40	○	○	○

[0124] 表2に示す通り、試料No. 40, 45, 50は、モリブデンのコバルトおよびニッケルの少なくとも1種に対する割合が35%を超えているため、結合相にモリブデンリッチな相が析出して組織が部分的に不均一な状態となり、セラミックスを全体的に均一に加工することが難しくなって、脱粒やチッピングが増加したことが分かる。これに対して、第1の実施形態の実施例である試料No. 35~39, 41~44, 46~49は、モリブデンのコバルトに対する含有量の割合が35%以下であることから、色むらが小さいことに加えて、焼成温度が下がって結晶粒の粒成長を抑制し、加工時には脱粒やチッピングが生じにくくなったことが分かる。このことから、モリブデンのコバルトに対する割合が35%以下であれば、より高級感、美的満足感および精神的安らぎを得られるような美しい銀色の装飾面を形成することができるとともに、色むらも少なく、機械的加工時の脱粒やチッピングが抑制され、機械的強度が保たれたことが分かる。

[0125] 第2の実施形態についての実施例

(実施例3)

まず、炭化チタン粉末（純度99%、平均粒径22.3 μ m）、コバルト粉末（

純度99%以上、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ ）、クロム粉末（純度99%、平均粒径 $55\mu\text{m}$ ）、ニオブ粉末（純度99.5%、平均粒径 $33\mu\text{m}$ ）を焼結体での比率（含有量）が表1に示す比率になるように秤量し、粉碎・混合して調合原料とした。

[0126] 次に、得られた各調合原料にイソプロパノール溶液を加えて、振動ミルを用いて72～96時間粉碎・混合した後、バインダとしてパラフィンワックスを調合原料に対し3質量部添加して、噴霧乾燥法により乾燥させて顆粒とした。そして、得られた顆粒を98MPaの圧力で加圧成形して、成形体を作製した。次に、この成形体を真空雰囲気中にて400℃で脱脂した後、1300～1600℃で2時間保持して焼成して、直径が10mmで高さが10mmの円柱状の焼結体を得た。

[0127] そして、錫製のラップ盤に平均粒径が $1\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒を供給して焼結体の端面をラップ加工した。引き続き、回転バレル研磨機を用いて、水と主成分がアルミナのメディアとグリーンカーボランダム（GC）とを入れて、70時間バレル研磨を行ない端面および外周面を鏡面に仕上げ、第2の実施形態の装飾部品用セラミックスである試料No. 53～56, 59～62および65～68の試料と、比較例として、51, 52, 57, 58, 63, 64および69の炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスを得た。

[0128] その後、各試料を構成するチタン、コバルト、クロムおよびニオブの含有量はICP発光分光分析装置を用いて測定した。また、チタンは炭化物として換算した。

[0129] そして、20歳代～50歳代の各年代について男女5名ずつ計40名のモニターに、試料を黒色の台に並べて色むらを感じるかのアンケート調査を実施し、色むらを感じる人数が3名以下の場合は◎とし、色むらを感じる人数が4～10名の場合は○として、使用可能で合格と判定し、色むらを感じる人数が11名以上の場合は×として、使用不可能で不合格とした。

[0130] また、チップングについては、各試料10個のラップ加工が終了した時点で表裏の端部に長さが0.5mm以上のチップングが試料1個につき計2個以下である場合は◎とし、計2個以上4個以下の場合は○として、それぞれ使用可

能であり合格と判定し、計5個以上である場合は×として、使用不可能であり不合格とした。

[0131] また、耐傷性については、図1に示す時計用ケースに図3に示す時計用バンドを組み付けたものを製作して、20歳代～50歳代の各年代について男女5名ずつ計40名のモニターが300時間（約30日間）身に付けた後、時計用ケースおよび時計用バンドを目から30～40cm離れた位置に置き、蛍光灯で照らして5人以下のモニターが目視で傷を見つけた場合は◎とし、6人以上10人以下のモニターが目視で傷を見つけた場合は○として、それぞれ使用可能であり合格と判定し、11人以上のモニターが目視で傷を見つけた場合は×として、使用不可能であり不合格とした。結果を表3に示す。

[0132] [表3]

試料 No	TiC	Co (質量%)	Cr (質量%)	Nb (質量%)	色むら	チッピング	耐傷性
5 1	残部	3	5	3	×	×	×
5 2	残部	4	5	3	×	×	×
5 3	残部	5	5	3	◎	○	○
5 4	残部	9	5	3	◎	◎	◎
5 5	残部	1 8	5	3	◎	◎	◎
5 6	残部	2 5	5	3	◎	◎	◎
5 7	残部	2 7	5	3	×	○	×
5 8	残部	9	0. 5	3	×	○	○
5 9	残部	9	1	3	○	◎	◎
6 0	残部	9	4	3	◎	◎	◎
6 1	残部	9	7	3	◎	◎	◎
6 2	残部	9	1 0	3	◎	○	◎
6 3	残部	9	1 2	3	×	×	×
6 4	残部	9	5	1	×	◎	◎
6 5	残部	9	5	2	◎	◎	◎
6 6	残部	9	5	4	◎	◎	◎
6 7	残部	9	5	7	◎	○	◎
6 8	残部	9	5	1 0	○	○	○
6 9	残部	9	5	1 2	×	×	×

[0133] 表3に示す通り、比較例である試料No. 51, 52, 57, 58, 63, 64および6

9は、色むら、チッピングおよび耐傷性について各評価が×のものもあり、高級感、美的満足感および精神的安らぎを得られるような美しい銀色の装飾面を形成することができなかった。それに比べて、第2の実施形態の範囲内の試料である試料N o. 3～6, 9～12, 15～18は、色むら、チッピングおよび耐傷性について○または◎となり、高級感、美的満足感および精神的安らぎを得られるような美しい銀色の装飾面を形成することができた。

[0134] まず、コバルトについて、比較例である試料N o. 51, 52は、コバルトの含有量が5質量%未満と少なく、焼結時には炭化チタン結晶粒子の表面を均一に濡らすことが困難なため、緻密化が進まず、加工時に炭化チタンの結晶粒子が脱粒して鏡面が荒れた状態となったために、色むらが大きくなったことが分かる。また、炭化チタンの結晶粒子が脱粒しやすいため、試料の角部は脆くなりチッピングが発生しやすくなったために、試料の平面部でも脱粒痕が筋状に残って、耐傷性が低下したことが分かる。また、試料N o. 7はコバルトの含有量が25質量%を超えていることから、セラミックスの表面で結合相の占める割合が大きくなって耐傷性が低下したため、鏡面が荒れた状態となり、色むらが大きくなったことが分かる。

[0135] これに対して、第2の実施形態の実施例である試料N o. 3～6は、コバルトの含有量が5～25質量%の範囲であることから、炭化チタンが脱粒しにくく、試料の角部の強度が保たれてチッピングが生じにくいため、試料の平面部では脱粒痕が残らず、耐傷性に優れたセラミックスになったことが分かる。従って、炭化チタンの脱粒や傷跡などの機械的な因子により、色むらが悪化したりすることを抑制できたことが分かる。

[0136] 次に、クロムについて、比較例である試料N o. 58は、クロムの含有量が1質量%未満と少ないことから、セラミックスの表面に酸化クロムの被膜を十分に形成できず耐食性が低下し、そのために試料の表面が研削液や洗浄液などと反応したり乾燥時に水垢が付着しやすくなったりして、色むらが大きくなったと考えられる。また、試料N o. 63は、クロムの含有量が10質量%を超えているため、結合相が硬くなり過ぎて炭化チタンの結晶粒子が脱粒し

やすくなり、鏡面が荒れた状態となって色むらが大きく、さらに試料の角部は脆くなりチッピングが発生しやすく、試料の平面部でも脱粒痕が筋状に残って耐傷性が低下したことが分かる。

[0137] これに対して、第2の実施形態の試料である試料N o. 59～62は、クロムの含有量が1～10質量%の範囲であることから、セラミックスの表面に酸化クロムの被膜が形成されて色調が安定したことが分かる。また、結合相が適度な硬さに保たれるため、炭化チタンの脱粒が抑制されて、チッピングや耐傷性は良好な評価となったことが分かる。

[0138] 次に、ニオブについて、比較例である試料N o. 64は、ニオブの含有量が2質量%未満と少なく、結合相の表面の化学的安定性が低下して変色しやすくなり、セラミックスの色調がばらついて色むらが大きくなったと考えられる。また、試料N o. 19は、ニオブの含有量が10質量%を超えているため、結合相の液相温度が高くなり、焼結性が低下して炭化チタンの結晶粒が脱粒しやすくなったことから、セラミックスの表面が荒れた状態となり、色むらが発生したことが分かる。

[0139] これに対して、第2の実施形態の試料である試料N o. 65～68は、ニオブの含有量が2～10質量%の範囲であるため、ニオブが主に結合相のコバルトに固溶することにより、結合相はセラミックスの表面で安定した状態に維持され、色調も安定して色むらが発生しなかった。また、コバルトと炭化チタンとの結合力が強く保たれると考えられ、炭化チタンの脱粒が抑制されて、チッピングや耐傷性は良好な評価となったことが分かる。

[0140] (実施例4)

モリブデンのコバルトに対する割合を変化させることによる特性の変化を確認する試験を行なった。

[0141] まず、炭化チタン粉末（純度99%，平均粒径 $22.3\mu\text{m}$ ），コバルト粉末（純度99%以上，平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ ），クロム粉末（純度99%，平均粒径 $55\mu\text{m}$ ），ニオブ粉末（純度99.5%，平均粒径 $33\mu\text{m}$ ）およびモリブデン粉末（純度99%以上，平均粒径 $3.3\mu\text{m}$ ）を焼結体での比率（含有量）が表2に示す比

率になるように秤量し、粉碎・混合して調合原料とした。

[0142] 次に、実施例 3 と同様の製造方法にて試料 N o. 70~75 の炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスを得た。

[0143] その後、実施例 3 と同様に各試料を構成するチタン、コバルト、クロムおよびモリブデンの含有量は I C P 発光分光分析装置を用いて測定した。また、チタンは炭化物として換算した。

[0144] その後、実施例 1 と同様に、色むら、チップングおよび耐傷性のテストを行なった。結果を表 4 に示す。

[0145] [表4]

試料 No.	TiC	Co (質量%)	Cr (質量%)	Nb (質量%)	Mo (質量%)	MoのCo に対する割合 (%)	色むら	チップング	耐傷性
70	残部	9	5	3	0.7	8	◎	◎	◎
71	残部	9	5	3	0.9	10	◎	◎	◎
72	残部	9	5	3	1.8	20	◎	◎	◎
73	残部	9	5	3	2.7	30	◎	◎	◎
74	残部	9	5	3	3.2	35	◎	○	○
75	残部	9	5	3	3.6	40	○	○	○

[0146] 表 4 に示す通り、第 2 の実施形態の実施例のうちで試料 N o. 75 においては、モリブデンのコバルトに対する割合が 35% を超えているため、結合相にモリブデンリッチな相が析出して組織が部分的に不均一な状態となり、セラミックスを全体的に均一に加工することが難しくなって、脱粒やチップングが増加したことが分かる。これに対して、第 2 の実施形態の実施例である試料 N o. 70~74 においては、モリブデンのコバルトに対する含有量の割合が 35% 以下であることから、色むらが小さいことに加えて、焼成温度が下がって結晶粒の粒成長を抑制し、加工時には脱粒やチップングが生じにくくなったことが分かる。このことから、モリブデンのコバルトに対する割合が 35% 以下であれば、より高級感、美的満足感および精神的安らぎを得られるような美しい銀色の装飾面を形成することができるとともに、色むらも少なく、機械的加工時の脱粒やチップングが抑制され、機械的強度が保たれたことが分かる。

[0147] (実施例 5)

ジルコニアを含有することによる特性の変化を確認する試験を行なった。

[0148] まず、炭化チタン粉末（純度99%，平均粒径 $22.3\mu\text{m}$ ），ジルコニア粉末（純度99%以上，平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ），コバルト粉末（純度99%以上，平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ ），クロム粉末（純度99%，平均粒径 $55\mu\text{m}$ ），ニオブ粉末（純度99.5%，平均粒径 $33\mu\text{m}$ ）およびモリブデン粉末（純度99%以上，平均粒径 $3.3\mu\text{m}$ ）を焼結体での比率（含有量）が表3に示す比率になるように秤量し、粉碎・混合して調合原料とした。

[0149] 次に、実施例3と同様の製造方法にて試料No. 76~88の炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスを得た。

[0150] その後、実施例1と同様に各試料を構成するチタン，ジルコニウム，コバルト，クロム，ニオブおよびモリブデンの含有量はICP発光分光分析装置を用いて測定した。また、チタンは炭化物として換算し、ジルコニウムはジルコニア（酸化ジルコニウム）として換算した。

[0151] その後、実施例3と同様に、色むら，チップングおよび耐傷性のテストとを行なった。

[0152] そして、新たに耐磨耗性の評価も行なった。耐磨耗性の評価については、図2に示す例の耐磨耗性評価装置を用いて、試料No. 76~88の円柱状の装飾部品用セラミックスを所定位置（図2において、装飾部品用セラミックス11の位置）に治具で固定した後、水 0.001m^3 に対して半磁器土（粘土の中に磁器土を配合した粘土）を10g投入し混合して水槽14中に泥水を準備した。そして、おもり15の質量を500gに、糸12が円柱状の装飾部品用セラミックスの外周側を摺動する速度を60m/分に、糸12の走行距離を3000mとなるように設定し、泥水が付着したナイロン製（東レ製 銀鱗Σ3号）の糸12を、円柱状の装飾部品用セラミックスの外周側で摺動させた。その後、表面形状測定顕微鏡（キーエンス製 測定部VF-7510/コントローラVF-7500）を用いて、糸12を摺動させることによって円柱状の装飾部品用セラミックスが磨耗して生じた傷の最も深い部分を測定し、各試料6個の平均値を磨耗深さと

して算出した。そして、磨耗深さが $10\mu\text{m}$ 以下の場合は磨耗痕が目立たないため○として使用可能で合格と判定し、磨耗深さが $10\mu\text{m}$ を超える場合は磨耗痕が目立つため×として使用不可能で不合格とした。結果を表5に示す。

[0153] [表5]

試料 No.	TiC	Co (質量%)	Cr (質量%)	Nb (質量%)	Mo (質量%)	Zr (質量%)	色むら	チッピング	耐傷性	耐摩耗性
76	残部	9	5	3	0	4	○	○	○	×
77	残部	9	5	3	0	7	○	○	○	○
78	残部	9	5	3	0	9	◎	○	○	○
79	残部	9	5	3	0	15	◎	◎	◎	○
80	残部	9	5	3	0	22	◎	◎	◎	○
81	残部	9	5	3	0	30	◎	◎	◎	○
82	残部	9	5	3	0	32	○	×	×	×
83	残部	9	5	3	0	34	×	×	×	×
84	残部	9	5	3	2	4	○	◎	◎	○
85	残部	9	5	3	2	9	◎	◎	◎	○
86	残部	9	5	3	2	22	◎	◎	◎	○
87	残部	9	5	3	2	30	◎	○	◎	○
88	残部	9	5	3	2	32	×	×	×	○

[0154] 表5に示す通り、第2の実施形態の実施例のうちで試料No. 76, 77および84においては、ジルコニアの含有量が9質量%未満と少ないことから、セラミックスの表面にジルコニアの粒子が十分に存在せず、釣糸が摺動したときに炭化チタンや結合相の酸化や磨耗を抑える効果が低下し、そのために磨耗量が増加したと考えられる。また、第2の実施形態の実施例のうちで試料No. 82においては、ジルコニアの含有量が30質量%を超えているため、焼結時のジルコニアの相変態に伴う体積膨張や体積収縮の変化量のセラミックス全体の体積に対する比率が大きくなり、焼結後のセラミックスにクラックが残留して、チッピング、耐傷性、耐摩耗性が低下したと考えられる。また、第2の実施形態の実施例のうちで試料No. 83および88においては、ジルコニアの含有量が30質量%を超え、ジルコニア、コバルト、クロム、ニオブおよびモリブデンの合計が50質量%以上であるため、チッピング、耐傷性および耐摩耗性がさらに低下して色むらが目立つようになったことが分かる。

[0155] また、表3には記載していないが、特許文献4に記載されたジルコニアを含有しない組成でセラミックスを作製し、同じ方法で耐摩耗性の評価を行な

ったところ、第2の実施形態の実施例のうちでジルコニアの一番少ない試料N o. 76よりも磨耗量が増加しており、第2の実施形態品の方が耐磨耗性について改善されていることが分かった。

[0156] これに対して、第2の実施形態の実施例である試料N o. 78～81および85～87は、ジルコニアの含有量が9～30質量%の範囲であることから、釣糸が摺動したときに炭化チタンや結合相が磨耗しても、ジルコニアの結晶粒子が表面に突起状に残り、これが釣糸と接触することから炭化チタンや結合相の酸化は進行が遅くなり、磨耗が抑制されたことが分かる。

[0157] (実施例6)

また、第1、第2の実施形態を用いた装飾部品用セラミックスを用いて、釣糸案内用装飾部品である釣糸用ガイドリングおよびこの釣糸用ガイドリングを備えた釣糸用ガイドおよび時計用装飾部品である時計用ケースや時計バンド駒を作製したところ、耐磨耗性に優れ高い硬度を有していることから表面に傷が付きにくく、銀色の色調を長期にわたり維持することができるので、これらの装飾部品を用いれば、高級感、美的満足感および精神的安らぎを長期間与え続ける魅力的な商品を構成することができることが分かった。

[0158] 以上説明したような第1、第2の実施形態を用いた装飾部品用セラミックスを用いて、釣糸案内用装飾部品および時計用装飾部品として用いれば、美しい色調として評価の高い銀色を呈し、高級感があって、美的満足感を得ることができ、その結果、視覚を通じて精神的安らぎを得ることができて好適である。

符号の説明

[0159] 1 : 釣糸用ガイドリング
10 : 耐磨耗性評価装置
20 : 時計用ケース
21 : 凹部
22 : 足部
23 : 底部

24 : 胴部

30 : 中駒

31 : 貫通孔

32 : ピン穴

33 : 外駒

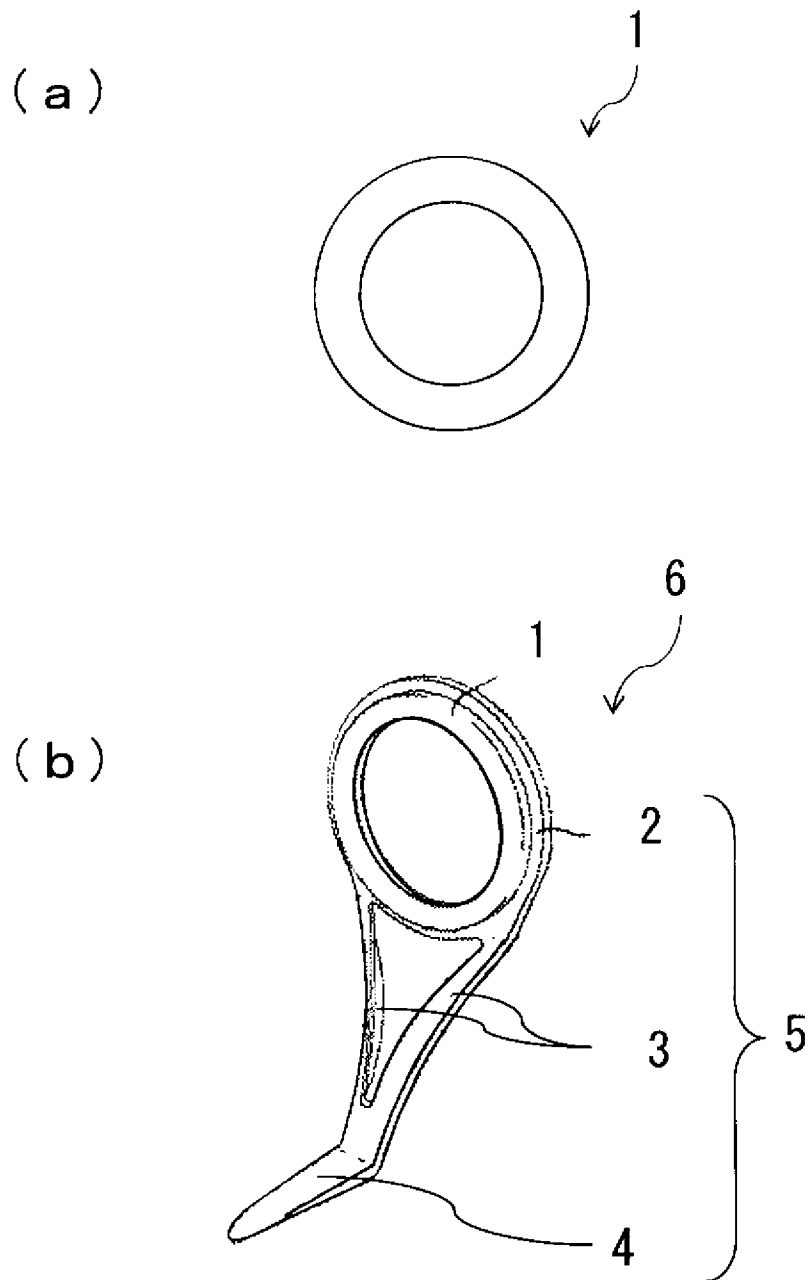
40 : ピン

50 : 時計用バンド

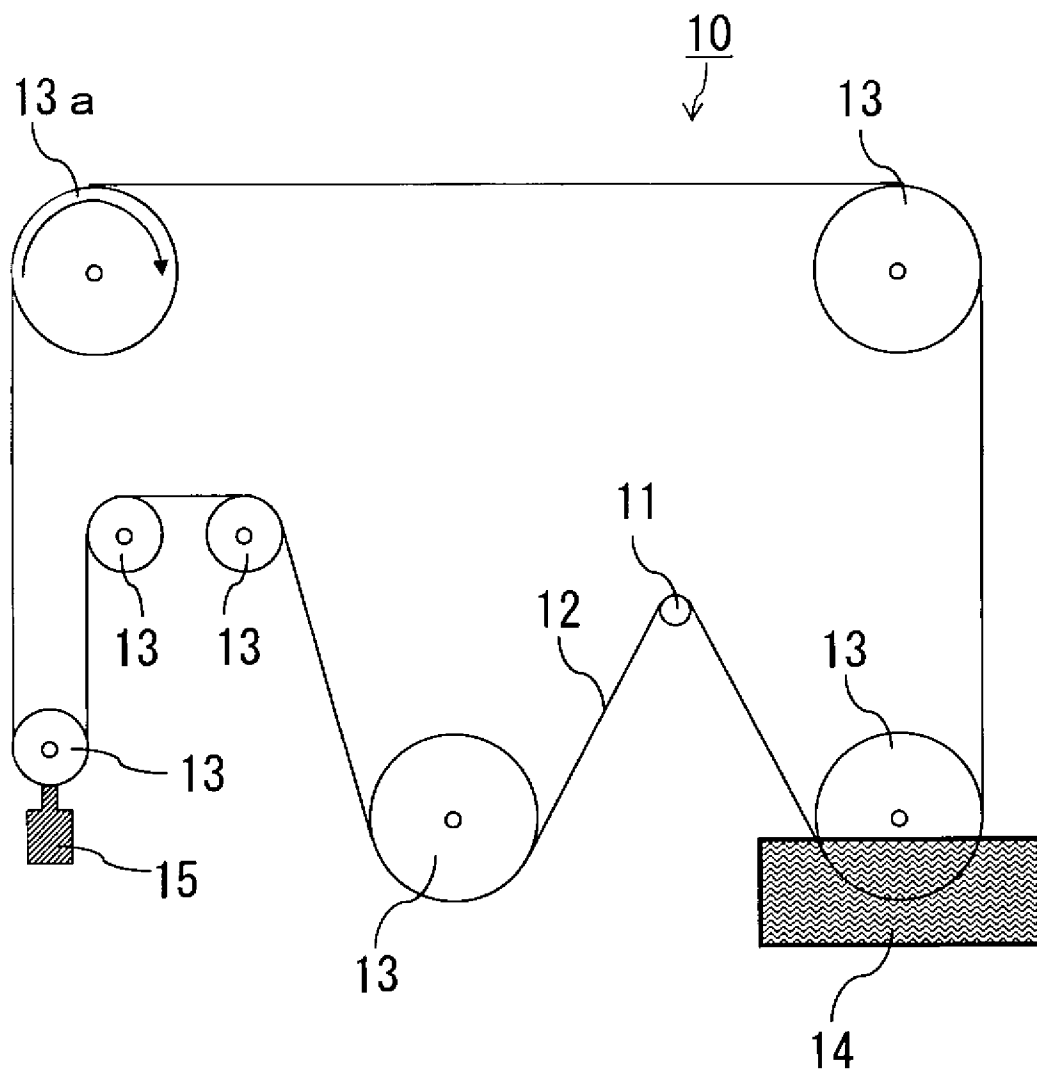
請求の範囲

- [請求項1] 炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、ジルコニアが9質量%以上30質量%以下、コバルトおよびニッケルの少なくとも1種が5質量%以上25質量%以下、クロムが1質量%以上10質量%以下、ジルコニア、コバルト、ニッケルおよびクロムの合計が50質量%未満の含有量で含まれており、クロムがコバルトまたはニッケルと固溶していることを特徴とする装飾部品用セラミックス。
- [請求項2] 炭化チタン質焼結体からなる装飾部品用セラミックスであって、コバルトを5質量%以上25質量%以下、クロムを1質量%以上10質量%以下、ニオブを2質量%以上10質量%以下の含有量で含み、クロムおよびニオブがコバルトと固溶していることを特徴とする装飾部品用セラミックス。
- [請求項3] モリブデンをコバルトに対して35質量%以下の含有量で含むことを特徴とする請求項1または2に記載の装飾部品用セラミックス。
- [請求項4] ジルコニアを9質量%以上30質量%以下の含有量で含み、ジルコニア、コバルト、クロム、ニオブおよびモリブデンの合計が50質量%未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の装飾部品用セラミックス。
- [請求項5] 請求項1～5のいずれかに記載の装飾部品用セラミックスからなることを特徴とする釣糸案内用装飾部品。

[図1]

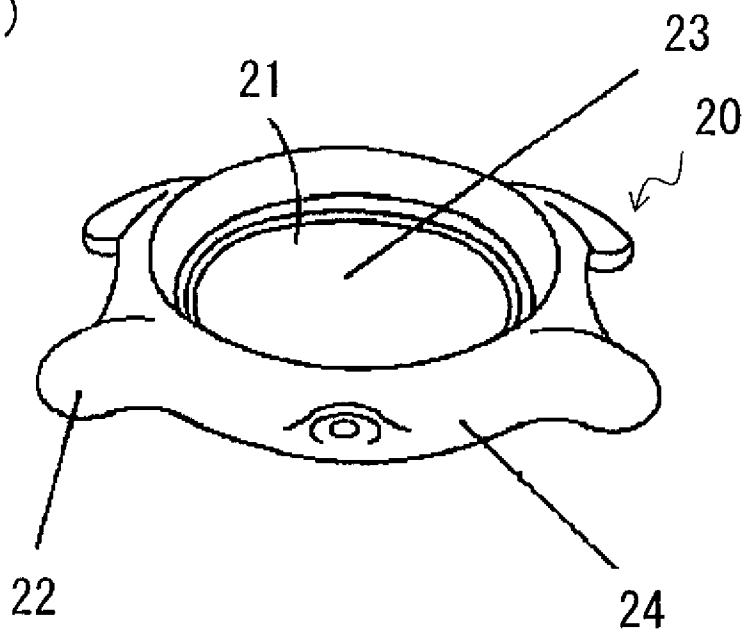


[図2]

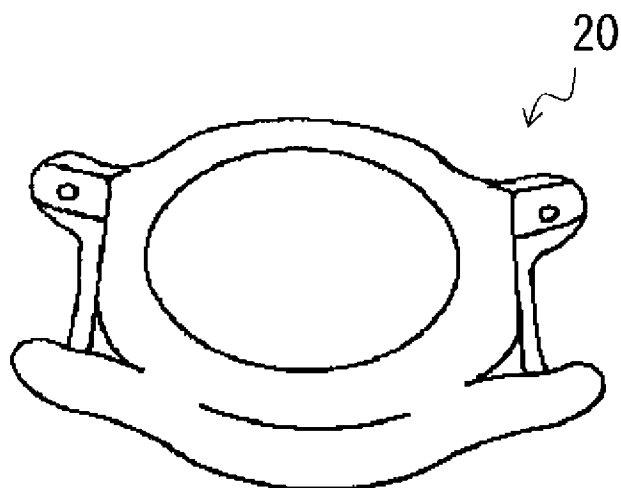


[図3]

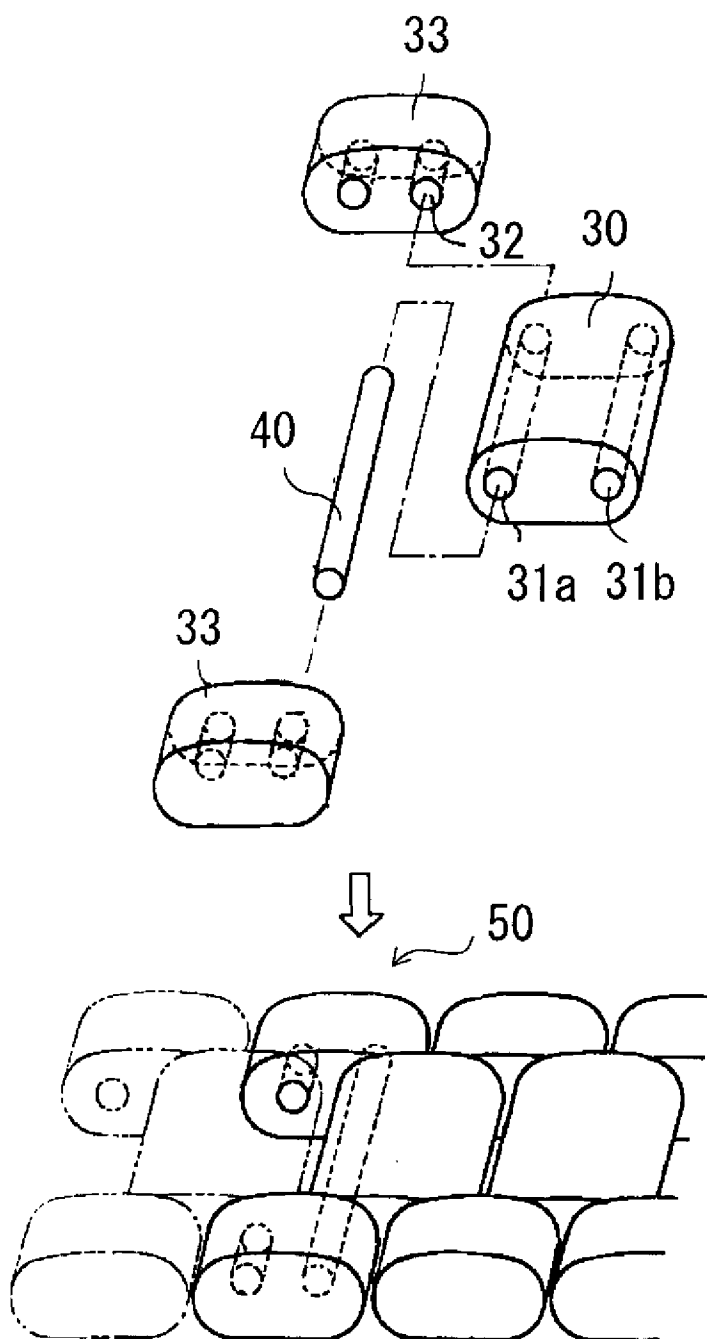
(a)



(b)



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C29/10(2006.01)i, A01K87/04(2006.01)i, C04B35/56(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C29/02-29/10, A01K87/04, C04B35/56, C22C1/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-105577 A (Kyocera Corp.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; paragraphs [0007], [0021], [0026], [0041] (Family: none)	1-5
Y	JP 5-287432 A (Mitsubishi Materials Corp.), 02 November 1993 (02.11.1993), claims; paragraphs [0001], [0003], [0011], [0012] (Family: none)	1-5
Y	WO 2005/093110 A1 (Kyocera Corp.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraphs [0001], [0054] & US 2007/0044588 A1 & KR 10-2007-0007121 A	1, 3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August, 2010 (16.08.10)Date of mailing of the international search report
31 August, 2010 (31.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059001

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-284779 A (Kyocera Corp.), 01 November 2007 (01.11.2007), claims; paragraph [0032] & EP 1767661 A1	2
A	JP 4-271739 A (Kyocera Corp.), 28 September 1992 (28.09.1992), claims; paragraph [0016]; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 58-204149 A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 28 November 1983 (28.11.1983), claims; page 2, lower right column, lines 2 to 9 & US 4702769 A & CH 656146 A	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059001

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 and the invention in claim 2 have a common technical feature "a ceramic for decorative parts which comprises sintered titanium carbide and contains 1 to 10 mass% inclusive of chromium". However, this technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the disclosure by document 1. Thus, this technical feature cannot be considered as a special technical feature. These inventions have neither the same nor corresponding special technical feature, other than the aforesaid one and, therefore, do not comply with the requirement of unity of invention *ex post facto*.

The main inventions are the inventions in (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059001

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

the following claims.

Claims 1, 3 and 5

Document 1: JP 2002-105577 A (Kyocera Corp.), 10 April 2002 (10.04.2002),
claims; paragraphs [0007], [0021], [0026], [0041]

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C29/10(2006.01)i, A01K87/04(2006.01)i, C04B35/56(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C29/02-29/10, A01K87/04, C04B35/56, C22C1/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-105577 A (京セラ株式会社) 2002.04.10, 特許請求の範囲、 【0007】、【0021】、【0026】、【0041】 (ファミリー なし)	1-5
Y	JP 5-287432 A (三菱マテリアル株式会社) 1993.11.02, 特許請求の 範囲、【0001】、【0003】、【0011】、【0012】 (ファミ リーなし)	1-5
Y	WO 2005/093110 A1 (京セラ株式会社) 2005.10.06, 特許請求の範囲、 【0001】、【0054】 & US 2007/0044588 A1 & KR 10-2007-0007121 A	1, 3-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4 T

9 2 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-284779 A (京セラ株式会社) 2007. 11. 01, 特許請求の範囲、 【 0 0 3 2 】 & EP 1767661 A1	2
A	JP 4-271739 A (京セラ株式会社) 1992. 09. 28, 特許請求の範囲、【 0 0 1 6 】、図 1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 58-204149 A (東芝タンガロイ株式会社) 1983. 11. 28, 特許請求 の範囲、2 頁右下欄 2 - 9 行 & US 4702769 A & CH 656146 A	1-5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明、請求項2に係る発明は、「炭化チタン質焼結体からなり、クロムが1質量%以上10質量%以下とする装飾部品用セラミックス」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1、3、5

文献1：JP 2002-105577 A（京セラ株式会社）2002.04.10、特許請求の範囲、【0007】、【0021】、【0026】、【0041】

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。