

(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
2015年6月25日(25.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/093531 A1

- (51) 国際特許分類:
B65H 57/24 (2006.01) D01D 11/04 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083413
- (22) 国際出願日: 2014年12月17日(17.12.2014)
- (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 2013-260274 2013年12月17日(17.12.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 犬飼 成宗 (INUKAI, Shigemune); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 遠矢 祐大 (TOYA, Yuuki); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto

(JP). 中須賀 実 (NAKASUGA, Minoru); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).

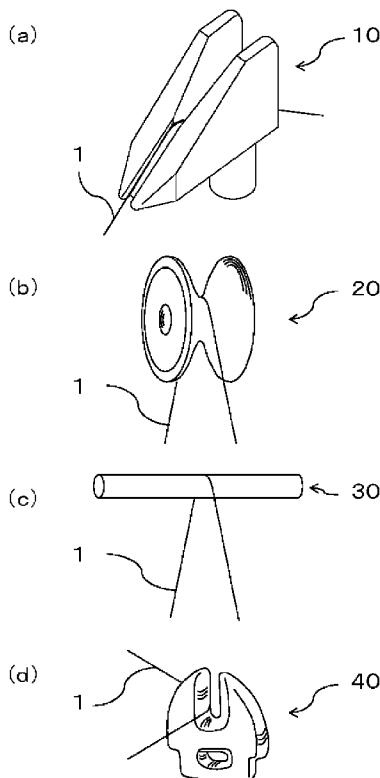
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

[続葉有]

(54) Title: FIBER GUIDE

(54) 発明の名称: 繊維ガイド



(57) Abstract: [Problem] To provide a fiber guide having excellent wear resistance against high-performance chemical fibers. [Solution] This fiber guide comprises a ceramic material containing at least zirconium oxide crystal particles, the average crystal grain size of the crystal particles constituting the ceramic material being 1 μ m or less. Because this fiber guide, which complies with the above configuration, has excellent wear resistance against high-performance chemical fibers, the fiber guide replacement frequency can be reduced and production efficiency can be improved.

(57) 要約: 【課題】 高機能化学繊維に対し、優れた耐磨耗性を有する繊維ガイドを提供する。【解決手段】 本発明の繊維ガイドは、少なくとも酸化ジルコニウムの結晶粒子を含むセラミックスからなり、該セラミックスを構成する結晶粒子の平均結晶粒径が1 μ m以下である。このような構成を満たす本発明の繊維ガイドは、高機能化学繊維に対し、優れた耐磨耗性を有していることから、繊維ガイドの交換頻度が少なくなり、生産効率の向上を図ることができる。



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 繊維ガイド

技術分野

[0001] 本発明は、繊維ガイドに関するものである。

背景技術

[0002] 繊維の製造工程における繊維の案内においては、オイリングノズル、ローラガイド、ロッドガイドおよびトラバースガイドと呼ばれる様々な形状の繊維ガイドが繊維機械に取り付けられて使用されており、繊維ガイドの材質としては、耐磨耗性に優れたセラミックスが用いられている。

[0003] そして、このような繊維ガイドとして、例えば、特許文献1には、ビッカース硬さHVが1900以上のセラミックスが提案されており、具体的な材質として、酸化アルミニウムや炭化珪素が好ましい旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-213522号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 今般においては、吸湿・吸水・吸汗・速乾・撥水・防水などの水分特性や遠赤外線放射・蓄熱保温・吸湿発熱などの熱特性、また、ストレッチ素材や形状安定化素材など様々な特性や機能を持たせた繊維が開発されている。また、これまで目的の色調を有する繊維とするには、白い繊維を染料に漬けて着色（染色）することが行なわれていたが、このような方法においては、用いる染料やそれを濯いだ水が廃液として出てしまい環境負荷が大きいという問題があるとともに、染料によって着色された繊維は、退色したり色落ちしたりしやすいという問題があった。

[0006] そのため、近年においては、このような問題を解決すべく、予め目的の色調を有する顔料を含むマスターチップを混合したベースポリマーチップを用

いて、紡糸前に着色することが行なわれている。このようにして得られる繊維は、原着糸と呼ばれ、この原着糸は、摩擦や日光による退色や色落ちが少なく染色の手間が無い、少ないエネルギーで作ることができる糸として注目されている。

[0007] そして、様々な特性や機能を持たせた繊維や原着糸等の繊維（以下、これらを総称する場合、高機能化学繊維と言う。）の生産にあたっては、効率向上のため、送りスピードが極めて速くなってきている。このように、高速化が進む高機能化学繊維において、酸化アルミニウムからなる繊維ガイドでは、様々な特性や機能が付加されていない従来の繊維の1/10から1/50にまで寿命が短くなり、繊維ガイドの交換頻度が多くなって生産効率が悪化するという問題があった。

[0008] このような問題に対し、本発明者らは、高速化が進む高機能化学繊維に用いられる繊維ガイドには、高硬度の材質が好適と考え、炭化珪素、窒化珪素やサーメットからなる繊維ガイドを作製し、磨耗評価を行なったが、好ましい結果を得ることが出来なかった。

[0009] 本発明は、高機能化学繊維に対し、優れた耐磨耗性を有する繊維ガイドを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の繊維ガイドは、少なくとも酸化ジルコニウムの結晶粒子を含むセラミックスからなり、該セラミックスを構成する結晶粒子の平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とするものである。

発明の効果

[0011] 本発明の繊維ガイドによれば、高機能化学繊維に対し、優れた耐磨耗性を有していることから、繊維ガイドの交換頻度が少なくなり、生産効率の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態の繊維ガイドの一例を示す、（a）はオイリングノズルの斜視図であり、（b）はローラガイドの斜視図であり、（c）はロッドガイド

の斜視図であり、(d)はトラバースガイドの斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係る実施形態の一例について詳細に説明する。

[0014] 図1は、本実施形態の繊維ガイドの一例を示す、(a)はオイリングノズルの斜視図であり、(b)はローラガイドの斜視図であり、(c)はロッドガイドの斜視図であり、(d)はトラバースガイドの斜視図である。

[0015] ここで、オイリングノズル10は、紡糸後の繊維1を摺接させることによって、繊維1にオイルを付着させることに用いられるものであり、ローラガイド20は、回転しながらV溝状部分で繊維1を案内するために用いられるものである。また、ロッドガイド30は、繊維1を収束したり分離したりするために用いられるものであり、トラバースガイド40は、繊維1を円筒状のパッケージの外周に巻き取るときの案内に用いられるものである。さらに、繊維1とは、吸湿・吸水・吸汗・速乾・撥水・防水などの水分特性や遠赤外線放射・蓄熱保温・吸湿発熱などの熱特性、また、ストレッチ素材や形状安定化素材など様々な特性や機能を持たせた繊維や紡糸前に着色された原着糸等の繊維である高機能化学繊維である。なお、以下の記載において、これらを総称して繊維ガイドと記載する場合には、繊維ガイドに「10～40」の符号を付して説明する。

[0016] 本実施形態の繊維ガイド10～40は、少なくとも酸化ジルコニウムの結晶粒子を含むセラミックスからなり、このセラミックスを構成する結晶粒子の平均結晶粒径が1 μ m以下である。

[0017] このような構成を満たしていることにより、本実施形態の繊維ガイド10～40は、高機能化学繊維からなる繊維1の高速摺動に対し、優れた耐磨耗性を有する。そして、このような優れた耐磨耗性を有していることにより、繊維ガイド10～40の交換頻度が少なくなるため、生産効率の向上を図ることができる。

[0018] なお、このように、優れた耐磨耗性を有することができるのは、酸化ジルコニウムの結晶粒子を含んでいることにより、セラミックスの靱性が高まっ

て結晶粒子の脱落（以下、単に脱粒という場合もある。）が抑制されるとともに、セラミックスを構成する結晶粒子の平均結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることによって、仮に結晶粒子が脱粒したとしても、繊維 1 の太さよりも脱粒部分の開口部面積が小さく、脱粒部分からの磨耗が進みにくいからであると考えられる。これに対し、酸化ジルコニウムの結晶粒子を含んでいないときには、結晶粒子の脱粒が抑制できず、磨耗の進行が早くなる。また、セラミックスを構成する結晶粒子の平均結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ を超えるときには、脱粒部分の開口部に繊維 1 が入り込みやすくなり、磨耗の進行が早くなる。

[0019] ここで、酸化ジルコニウム以外の結晶粒子としては、セラミックスを形成する上での焼成温度や得られる機械的特性の観点から、酸化アルミニウムであることが好適である。なお、酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムの質量比としては、Zr を ZrO_2 換算した値と Al を Al_2O_3 換算した値との合計を 100 質量%としたとき、Zr を ZrO_2 換算した値が 60 質量%以上であることが好適である。

[0020] ここで、酸化ジルコニウムの結晶粒子および酸化アルミニウムの結晶粒子の存在の有無については、X線回折装置（XRD）を用いて測定し、得られたX線チャートから、JCPDSカードを用いた同定により確認することができる。また、セラミックスを鏡面加工し、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて5000～10000倍の倍率で観察し、SEMに付設のエネルギー分散型X線分析（EDS）することによっても確認することができる。なお、酸化ジルコニウムの結晶粒子と、酸化アルミニウムの結晶粒子は、色調差があるため識別は可能であり、EDSによって、ある結晶粒子に、ジルコニウム（Zr）と酸素（O）が検出されれば、酸化ジルコニウムの結晶粒子が存在しているとみなすことができ、ある結晶に、アルミニウム（Al）と、酸素（O）とが検出されれば、酸化アルミニウムの結晶粒子が存在しているとみなすことができる。

[0021] また、平均結晶粒径については、セラミックスを鏡面加工し、焼成温度から50～100℃低い温度の範囲でサーマルエッチングをした面を測定面と

し、SEMを用いて5000～10000倍の倍率で撮影した後、撮影画像を画像解析ソフト（例えば、プラネترون製 Image-Pro Plus）に取り込み、結晶粒子の輪郭をトレースしてスキャンし、グレースケール300dpiの条件で解析することによって求めることができる。

[0022] 次に、本実施形態の繊維ガイド10～40は、結晶粒子における円相当径の最大値が1 μ m未満であることが好適である。このような構成を満たしているときには、結晶粒子の大きさの違いによる結晶粒子間に掛かる圧縮応力差が小さくなるため脱粒しにくくなるとともに、脱粒部分の開口部面積がより小さくなるため、高機能化学繊維に対し、さらに優れた耐摩耗性を有するものとなる。なお、結晶粒子における円相当径の最大値は、上述した結晶粒子の平均結晶粒径の求め方と同様の方法により求めることができる。

[0023] 次に、本実施形態の繊維ガイド10～40において、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化ジルコニウムと、酸化ハフニウムと、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物との含有量の合計が98質量%以上であることが好適である。

[0024] このように、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化ジルコニウムと、酸化ハフニウムと、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物との含有量の合計が98質量%以上であるときには、言い換えれば、セラミックス中に存在する結晶粒子の殆どが、酸化ジルコニウムの結晶粒子であることから、上述した構成を満たすセラミックスは、上述した構成を満たしていないセラミックスよりも、高い靱性を有するものとなるため、結晶粒子がより脱落しにくくなり、高機能化学繊維に対し、優れた耐摩耗性を有するものとなる。

[0025] なお、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化ジルコニウムと、酸化ハフニウムと、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物との含有量の合計は、99質量%以上であることがより好適である。

[0026] ここで、酸化ハフニウムとは、ハフニウムの酸化物であり、ハフニウムは、ジルコニウムと同じIVa族であり、ジルコニウムと化学的性質が類似して

おり、ジルコニウムと分離することが困難であることから、酸化ジルコニウム原料に含まれやすいものである。例えば、酸化ハフニウムは、 Zr を ZrO_2 換算した値と Hf を HfO_2 換算した値との合計を100質量%としたとき、 Hf を HfO_2 換算した値で2質量%程度含まれるものである。

[0027] また、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物とは、例えば、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化ディスプロシウム、酸化珪素、酸化チタン等が挙げられる。含有量としては、例えば、酸化イットリウムであれば、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの合計100モル%のうち、酸化イットリウムが2.0モル%以上3.0モル%以下程度である。

[0028] また、本実施形態の繊維ガイド10～40は、結晶粒子の円相当径の大きさの標準偏差が0.1以下であることが好適である。このような構成を満たしているときには、結晶粒子の大きさの違いによる結晶粒子間に掛かる圧縮応力差がさらに小さくなるため、より脱粒しにくくなり、高機能化学繊維に対し、さらに優れた耐磨耗性を有するものとなる。なお、結晶粒子における円相当径の標準偏差は、上述した結晶粒子の平均結晶粒径の求め方と同様の方法により求めることができる。

[0029] 次に、本実施形態の繊維ガイド10～40において、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化珪素の含有量が SiO_2 換算で0.05質量%以上0.5質量%以下であることが好適である。

[0030] 上述した構成を満たしているときには、セラミックスの形成にあたり、粒界に形成される酸化珪素を含むガラス相は少ないものであることから、耐磨耗性を低下させることなく、焼結の促進作用により機械的特性を高めることができる。

[0031] なお、セラミックスを構成する各成分の含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析装置 (ICP) または蛍光X線装置 (XRF) を用いて、例えば、 Zr 、 Al 、 Si の含有量を求め、それぞれ ZrO_2 、 Al_2O_3 および SiO_2 に換算することにより求めることができる。

[0032] 次に、本実施形態の繊維ガイドの製造方法の一例について説明する。

[0033] まず、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムのマトリックスセラミックスであれば、主原料として、酸化ジルコニウムの粉末および酸化アルミニウムの粉末を用意し、酸化ジルコニウム質セラミックスであれば、主原料として、酸化ジルコニウムの粉末を用意する。なお、酸化ジルコニウムの粉末には、酸化ハフニウムおよび酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物を含むものであってもよい。また、焼結助剤や添加剤である副原料として、酸化アルミニウムの粉末や酸化珪素の粉末等を用意する。

[0034] そして、主原料、副原料を所定量秤量したものを出発原料とし、溶媒およびボールとともにミルに入れて所望の平均結晶粒径が得られる平均粒度となるまで粉碎し、スラリーを得る。次に、得られたスラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤーを用いて、噴霧乾燥して顆粒とする。なお、平均粒度は、粒度分布測定装置を用いることにより、求めることができる。

[0035] 次に、この顆粒をメカプレスに投入して、圧力を加えて所定形状とし、その後切削加工等を行なうことにより、所望形状の成形体とする。なお、同じ出発原料から作製したペレットを用いてインジェクション成形法で成形体を作製しても構わない。

[0036] そして、得られた成形体を、例えば、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムのマトリックスセラミックスが主原料である場合には、結晶粒子が粒成長しすぎない温度、例えば、 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の最高温度で大気雰囲気中において焼成する。また、酸化ジルコニウムが主原料である場合には、結晶粒子が粒成長しすぎない温度、例えば、 $1380\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の最高温度で大気雰囲気中において焼成する。なお、最高温度での保持時間はそれぞれ $0.5\sim 8$ 時間とすればよい。

[0037] また、上述した焼成後において、熱間等方圧加圧（HIP）を行なうことが好適である。そして、得られた焼結体をバレル研磨して仕上げ処理することにより本実施形態の繊維ガイドを得ることができる。

[0038] なお、結晶粒子における円相当径の最大値を $1\mu\text{m}$ 未満とするには、ミル

に入れて粉碎した後に、焼成時における結晶粒子の粒成長を考慮して、10%程度の粒成長が見込まれるのであれば、フィルターを用いて $0.9\mu\text{m}$ を超える粒子を除けばよい。

[0039] また、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化ジルコニウムと、酸化ハフニウムと、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物との含有量の合計を98質量%以上とするには、主原料である酸化ジルコニウムの粉末が、酸化ハフニウムと、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物とを含むものである場合には、副原料を2質量%未満とし、残部を酸化ジルコニウムの粉末とすればよい。このような、酸化ジルコニウムの粉末の具体例としては、酸化ハフニウムが、0.5～2.5質量%であり、酸化ジルコニウムを安定化させる成分がイットリウム（Y）であるとき、 Y_2O_3 換算で3.5～6.0質量%であり、残部が酸化ジルコニウムである。

[0040] さらに、結晶粒子の円相当径の大きさの標準偏差を0.1以下とするには、ミルに入れて粉碎した後の平均粒度の測定において、粒度分布を確認した後にフィルターを用いて選別すればよい。具体的には、平均粒度+ $0.25\mu\text{m}$ を超える粒子を除けばよい。そして、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化ジルコニウムと、酸化ハフニウムと、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物との含有量の合計を98質量%以上の酸化ジルコニウム質セラミックスであり、平均粒度+ $0.25\mu\text{m}$ を超える粒子を除かれたものであるときには、粒成長しすぎることのない、 1400°C 未満の最高温度で焼成すれば、粉碎後の粒径が、セラミックスにおける結晶粒子の大きさと略同じとなり、セラミックスの存在する結晶粒子間に均等に圧縮応力が掛かることとなることから、脱粒しにくいセラミックスを形成することができる。

[0041] また、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化珪素の含有量を0.05質量%以上0.5質量%以下とするには、出発原料100質量%のうち、酸化珪素の粉末の含有量を0.05質量%以上0.5質量%以下の範囲とすればよい。

[0042] このようにして得られた繊維ガイドは、高機能化学繊維の高速摺動に対し、優れた耐磨耗性を発揮する。また、優れた耐磨耗性により、繊維ガイドの交換頻度は少なくなるため、生産効率の向上を図ることができる。

[0043] 以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

[0044] 表 1 に示す組成および平均結晶粒径を有する酸化ジルコニウム質セラミックスを作製し、耐磨耗試験を行なった。

[0045] まず、主原料として酸化ジルコニウムの粉末を用意した。なお、この酸化ジルコニウム粉末は、Zr を ZrO_2 換算した値と Hf を HfO_2 換算した値との合計を 100 質量%としたとき、Hf を HfO_2 換算した値で 2 質量%の酸化ハフニウムと、安定化剤として 3 モル%の酸化イットリウムを含むものを用いた。また、酸化アルミニウムの粉末を用意した。

[0046] そして、酸化ジルコニウム質セラミックスを構成する各成分の含有量が表 1 に示すものとなるように秤量した出発原料を、溶媒およびボールとともにミルに入れて、所望の平均粒度となるまで粉砕し、スラリーを得た。次に、得られたスラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤーを用いて、噴霧乾燥して顆粒とした。なお、平均粒度の測定は、粒度分布測定装置を用いて行なった。

[0047] 次に、この顆粒をメカプレスに投入して、圧力を加えて所定形状とし、その後切削加工等を行なうことにより、所望形状の成形体を得た。

[0048] そして、得られた成形体を、表 1 に示す焼成温度（最高温度）で大気雰囲気中において 2 時間保持することにより焼成した。その後、バレル研磨処理を行なうことにより試料 No. 1～10 の繊維ガイドを得た。

[0049] 次に、得られた各試料につき、XRF で定性分析を行ない、検出された成分につき、ICP で定量分析を行なった。そして、それぞれ酸化物に換算した値を表 1 に示した。なお、表 1 における他の成分の合計の含有量の欄には、Zr, Hf, Y, Al 以外の成分の酸化物換算した値の合計を記載した。

[0050] また、得られた各試料につき鏡面加工を施し、焼成温度から50℃低い温度でサーマルエッチングをした面を測定面とし、SEMを用いて10000倍の倍率で撮影した後、撮影画像を画像解析ソフト（プラネترون製 Image-Pro Plus）に取り込み、結晶粒子の輪郭をトレースしてスキャンし、グレースケール300dpiの条件で解析することにより円相当径の平均結晶粒径および最大値を求めた。

[0051] また、各試料につき、XRDを用いて測定し、得られたX線チャートから、JCPDSカードを用いた同定を行ない、試料No. 2～10に酸化ジルコニウムの結晶粒子が存在し、試料No. 1に酸化ジルコニウムの結晶粒子が存在していないことを確認した。

[0052] 次に、各試料を用いて、原着糸を1分間あたり、800mの速度で摺動させる耐磨耗試験を7日にわたって行ない、磨耗痕の幅および深さの確認することにより、評価し順位付けを行なった。なお、耐磨耗性が良好であった方が評価順位の値が小さい。結果を表1に示す。

[0053] [表1]

試料 No.	焼成温度 (°C)	ZrO ₂ 、HfO ₂ 、Y ₂ O ₃ の含有量の合計 (質量%)	Al ₂ O ₃ の含有量 (質量%)	他の成分の合計 の含有量 (質量%)	平均結晶粒径 (μm)	円相当径の 最大値 (μm)	耐磨耗試験 評価順位
1	1500	0	99.5	0.5	1.00	2.00	10
2	1540	50	49.5	0.5	1.20	2.00	9
3	1520	50	49.5	0.5	1.00	2.00	8
4	1520	60	39.5	0.5	0.60	1.50	7
5	1520	70	29.5	0.5	0.50	1.20	6
6	1500	80	19.5	0.5	0.45	1.10	5
7	1450	95	4.5	0.5	0.43	1.00	4
8	1420	95	4.5	0.5	0.40	0.90	3
9	1400	98	1.5	0.5	0.35	0.75	2
10	1380	99	0.5	0.5	0.25	0.60	1

[0054] 表1より、試料No. 1は、最も磨耗痕の幅が広く、深さが深かった。また、試料No. 2は、試料No. 1程ではないものの、試料No. 3～10よりも、磨耗痕の幅が広く、深さが深いものであった。これに対し、試料No. 3～10は、磨耗痕の幅が狭く、深さが浅いものであった。また、試料No. 7, 8においては、試料No. 8の方が、磨耗痕の幅が狭く、深さが

浅かった。さらに、特に試料N o. 9, 10は、磨耗痕の幅が狭く、深さが浅いものであった。

[0055] この結果より、少なくとも酸化ジルコニウムの結晶粒子を含むセラミックスからなり、セラミックスを構成する結晶粒子の平均結晶粒径が1 μ m以下であることにより、優れた耐磨耗性を有する繊維ガイドとなることがわかった。また、結晶粒子における円相当径の最大値が1 μ m未満であることが好適であることがわかった。さらに、優れた耐磨耗性を有する繊維ガイドとなることがわかった。また、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化ジルコニウムと、酸化ハフニウムと、酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物との含有量の合計が98質量%以上であることが、より好適であることがわかった。

実施例 2

[0056] 次に、実施例1に示す試料N o. 9と同様の出発原料を用いて、平均粒度と、焼成温度（最高温度）を異ならせた試料を作製し、耐磨耗性試験を行なった。なお、試料N o. 11は、実施例1の試料N o. 9と同様のものである。

[0057] まず、出発原料と溶媒とボールとをミルに入れ、所定の平均粒度となるまで粉碎した。次に、フィルターを用いて、試料N o. 12, 13については、0.5 μ mを超える粒子を除いた。そして、試料N o. 11については粉碎後の平均粒度、試料N o. 12, 13についてはフィルターパス後の平均粒度を粒度分布測定装置を用いて測定した。

[0058] 次に、スラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤーを用いて、噴霧乾燥して顆粒とした。その後、この顆粒をメカプレスに投入して、圧力を加えて所定形状とし、その後切削加工等を行なうことにより、所望形状の成形体を得た。

[0059] そして、得られた成形体を、大気雰囲気中において、表2に示す焼成温度で2時間保持することにより焼成した。その後、バレル研磨処理を行なうことにより試料N o. 11～13の繊維ガイドを得た。

[0060] 次に、得られた各試料につき、XRFで定性分析を行ない、検出された成分につき、ICPで定量分析を行なった。その結果、試料No. 11～13ともに、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 の含有量の合計値が98質量%であり、 Al_2O_3 の含有量が1.5質量%であり、他の成分の合計の含有量が0.5質量%であった。

[0061] また、実施例1において、円相当径の平均結晶粒径を求めたときと同様の方法により、円相当径の平均結晶粒径および円相当径の大きさの標準偏差を求めた。さらに、実施例1と同様の方法により、耐摩耗性試験を行ない評価の順位付けを行なった。結果を表2に示す。

[0062] [表2]

試料 No.	平均粒度 (μm)	焼成温度 ($^{\circ}C$)	平均結晶粒径 (μm)	円相当径の 大きさの 標準偏差	耐摩耗試験 評価順位
11	0.30	1400	0.35	0.11	3
12	0.25	1400	0.35	0.09	2
13	0.25	1380	0.25	0.09	1

[0063] 表2より、耐摩耗性に関し、結晶粒子の円相当径の大きさの標準偏差が0.1以下であることが好適であることがわかった。

実施例 3

[0064] 次に、表3に示す組成の試料を作製し、機械的特性の評価として密度を測定するとともに、耐摩耗性試験を行なった。なお、組成以外の作製方法については、実施例1の試料No. 10と同様とし、試料No. 14～18の繊維ガイドを得た。

[0065] 次に、得られた各試料につき、XRFで定性分析を行ない、検出された成分につき、ICPで定量分析を行なった。そして、それぞれ酸化物に換算した値を表3に示した。

[0066] また、JIS R1634-1998に準拠して、密度の測定を行ない、密度の値の高い方から順位付けを行なった。さらに、実施例1と同様の方法により、耐摩耗性試験を行ない評価の順位付けを行なった。結果を表3に示す。

[0067] [表3]

試料 No.	ZrO ₂ 、HfO ₂ 、Y ₂ O ₃ の含有量の合計 (質量%)	Al ₂ O ₃ の含有量 (質量%)	SiO ₂ の含有量 (質量%)	他の成分の合計 の含有量 (質量%)	密度 順位	耐摩耗試験 評価順位
14	99	0.4	0.6	0	5	5
15	99	0.5	0.5	0	2	3
16	99	0.5	0.3	0.2	1	1
17	99	0.5	0.05	0.45	3	2
18	99	0.5	0.03	0.47	4	5

[0068] 表3より、セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化珪素の含有量がSiO₂換算で0.05質量%以上0.5質量%以下であれば、耐摩耗性を低下させることなく、焼結の促進作用により機械的特性が高まることがわかった。

符号の説明

[0069] 1 : 繊維

10 : オイリングノズル

20 : ローラガイド

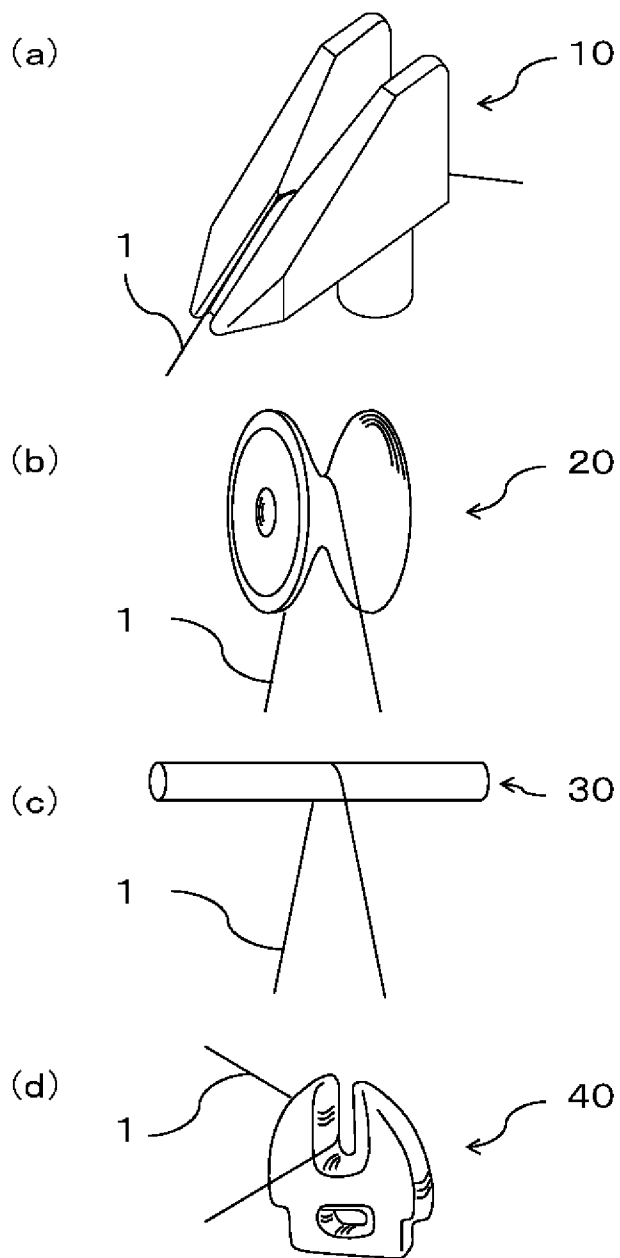
30 : ロッドガイド

40 : トラバースガイド

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも酸化ジルコニウムの結晶粒子を含むセラミックスからなり、該セラミックスを構成する結晶粒子の平均結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする繊維ガイド。
- [請求項2] 前記結晶粒子における円相当径の最大値が $1\ \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項1に記載の繊維ガイド。
- [請求項3] 前記セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、前記酸化ジルコニウムと、酸化ハフニウムと、前記酸化ジルコニウムを安定化させる成分の酸化物との含有量の合計が98質量%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の繊維ガイド。
- [請求項4] 前記結晶粒子の円相当径の大きさの標準偏差が0.1以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の繊維ガイド。
- [請求項5] 前記セラミックスを構成する全成分100質量%のうち、酸化珪素の含有量が0.05質量%以上0.5質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の繊維ガイド。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65H57/24(2006.01)i, C04B35/48(2006.01)i, D01D11/04(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)

B65H57/24, C04B35/48, D01D11/04

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 2010-229570 A (Kyocera Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraphs [0048] to [0091]; tables 1 to 4 (Family: none)	1-2, 5 4
X	JP 59-138571 A (Kyocera Corp.), 09 August 1984 (09.08.1984), page 2, upper right column, line 15 to lower right column, line 3 (Family: none)	1, 3
Y	JP 2003-192452 A (Toray Industries, Inc.), 09 July 2003 (09.07.2003), paragraph [0021] (Family: none)	4

☐ 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 March 2015 (16.03.15)

Date of mailing of the international search report
24 March 2015 (24.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B65H57/24(2006.01)i, C04B35/48(2006.01)i, D01D11/04(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. B65H57/24, C04B35/48, D01D11/04

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X Y	JP 2010-229570 A（京セラ株式会社）2010.10.14, 段落[0048]-[0091], [表 1]-[表 4]（ファミリーなし）	1-2, 5 4
X	JP 59-138571 A（京セラ株式会社）1984.08.09, 第 2 ページ右上欄第 15 行-右下欄第 3 行（ファミリーなし）	1, 3
Y	JP 2003-192452 A（東レ株式会社）2003.07.09, 段落[0021]（ファミリーなし）	4

☐ 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 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 3 . 2 0 1 5

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）

3 B

9 8 2 3

▲高▼辻 将人

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 2 0