



WINTec

和歌山県工業技術センター

<http://www.wakayama-kg.go.jp/>

新年のご挨拶	1
凍結粉碎法を用いた粉体試料の調製とその利用	2
電子部品接続部の強度評価方法	3
梅果実の健康機能性を活かした新規飲料素材の開発	4
新しい窒素除去技術 ～ Anammox 反応～	5
ダイヤモンドライクカーボンについて	6
「知財ビジネスマッチングフェア 2008」に出展	7
「わかやまテクノ・ビジネスフェア '08」開催	8
「紀のくにマッチングプラザ」への出展予定	8

新年のご挨拶

所長 請川孝治

新年明けましておめでとうございます。

旧年中は県および工業技術センターの活動に対して、ご指導、ご支援を賜りましたことを、ここに改めて厚く御礼申し上げます。



昨年後半より、リーマン・ブラザーズに端を発した世界経済不況は我が国経済にも大きな影を落とし、多くの企業が苦境に立たされております。その波は和歌山県内の中小企業にも少なからず影響を与えており、今後ますます予断を許さぬ状況になっております。

世界経済の好不況は避けられないことではありますが、そのマイナスの影響を少しでも緩和するためには、中小企業それぞれが技術基盤を企業経営の基盤とすべきであり、常に時代のニーズに合致した製品、部品、サービス等の付加価値の創生を行うことが重要と考えております。

工業技術センターは、仁坂知事の指導のもと、技術の側面から県内中小企業の皆様の仕事がやりやすくなるように、また、新たな付加価値を創生してより多くの収益が得られるよう、中小企業の皆様に協力し、共に頑張っていきたいと存じます。

具体的には、第一に、受託試験や技術相談を通して「中小企業の皆様が今、困っていること」に対して技術的なお手伝いをする。これが私どもの最も重要な仕事であります。できることなら工業技術センターの研究者が常時皆様のところへお伺いして皆様が抱えている課題・問題についてご相談させていただければ良いのですが、常にといいわけにもまいりません。是非、なんでもお困りのことがあればお気軽にご連絡くださるようお願い申し上げます。

第二の仕事は、「中小企業の将来の発展」のために、企業の技術者、研究者の皆様と一緒に、新製品や新サービスの開発を行うことです。これには多少の時間とお金(研究費)が掛かりますが、和歌山県の将来の発展のためには絶対に必要なことであります。できるだけ外部から研究費を獲得したいと存じます。和歌山県の明るい未来を切り開くためにも皆様のご支援、ご協力をお願い申し上げます。

最後に、本年が、県民、企業の皆様にとってより良い年になることを祈念申し上げ、年頭の挨拶とさせて頂きます。

凍結粉碎法を用いた粉体試料の調製とその利用

材料技術部 高分子材料担当 橘 熊野

「氷点下40℃の世界では、バナナで釘が打てます。バラがバラバラに割れます」というCMを記憶している方は多いのではないのでしょうか？物質は温度を下げると硬く脆くなるために、室温では柔らかい物でも、極低温にすることで割れやすくなります。このような極低温での物質の性質を用いた試料調製法に、試料を極低温下で凍結し粉碎する凍結粉碎法があります。本稿では、凍結粉碎法を用いた試料調製方法と、凍結粉碎法の利点・利用例について解説します。

一般的に試料の粉碎にはブレンダーや遊星型ボールミルなどが用いられています。しかしながら、これらの装置ではゴム、プラスチック、繊維のような柔軟性のある高分子材料は粉碎することが容易ではありませんし、植物・生体試料などの油分・水分を大量に含んでいる試料は油分・水分の分離が起こり、目的とするような試料の粉体を得ることは困難です。また、粉碎時には摩擦による熱が必ず発生します。この熱により、高分子材料では結晶化や物性変化、植物・生体試料ではタンパク質の熱変性が起こります。その結果、粉体化前後で性質が異なるという問題が避けられません。そこで、開発されたのが凍結粉碎法です。凍結粉碎法では試料を極低温で凍結することで、柔軟性のある試料も硬くなり、粉碎されやすくなります。油分・水分が含まれる試料も凍結することで、粉体内に凍結された油分・水分が内包された状態で粉碎することが可能です。さらに、極低温で粉碎することで、摩擦熱による悪影響を試料に与えることなく粉体試料の調製が可能になります。

このように凍結粉碎機を用いることで、試料をありのままの状態に粉体に加工調製することができます。この凍結粉碎法で調製した試料を用いることで、精度の高い分析方法や、これまでは困難であった分析方法が可能になります。また、粉体試料となることで新たな材料・素材として活かすことも可能です。以下にその一例を紹介します。

【成分抽出】高分子材料中の添加剤成分の分析や植物・生体試料からの有用成分の抽出は、ますます重要な技術となっています。凍結粉碎により微粉体に調製することで、試料の表面積が大幅に増加すると共に、粉碎過程での目的成分の流出を防ぐことができ、効率的抽出や定量的抽出に威力を発揮します。

【固体NMR】固体NMRは溶媒に溶解しない試料のNMRスペクトルが得られるだけではなく、固体構造の情報を得ることができます。固体NMRを測定するためには、粉末状の試料などに調製する必要があります。凍結粉碎法が利用されます。熱が加えられていない凍結粉碎法で調製された試料を測定することで、固体状態の詳細な情報を得ることができます。

【熱分析】高分子材料の示差走査熱量分析や熱重量分析の測定では、試料形状や熱履歴などで測定データに差異が生じます。凍結粉碎試料を用いて試料を粉末に調製することで、その差異を防ぐことが可能です。

【食品加工】食品素材の本来の持ち味を活かすためには、有効成分をそのままの形で粉体内に閉じこめて加工する必要があります。凍結粉碎法で粉碎することで、揮発性の香味成分や熱変性する有用成分を失わずに粉体にすることができます。

和歌山県工業技術センターでは液体窒素を用いた凍結粉碎機（日本分析工業株式会社製 JFC-300）を設置しました。本装置はステンレス製の容器に粉碎する試料と鋼球を入れ、液体窒素（-196℃）で凍結し、上下往復運動させることで、鋼球により試料を凍結粉碎します。試料によって異なりますが、一度に約1～3gの試料の粉碎が可能です。粉碎時間によって粒度などを制御することもできます。下図に様々な試料を粉碎した写真を示しています。ペットボトルのような硬い高分子材料から植物の葉なども粉碎が可能です。このように、凍結粉碎は分析だけではなくラボレベルの加工へも利用可能であり、汎用性に富んだ試料調製方法であります。

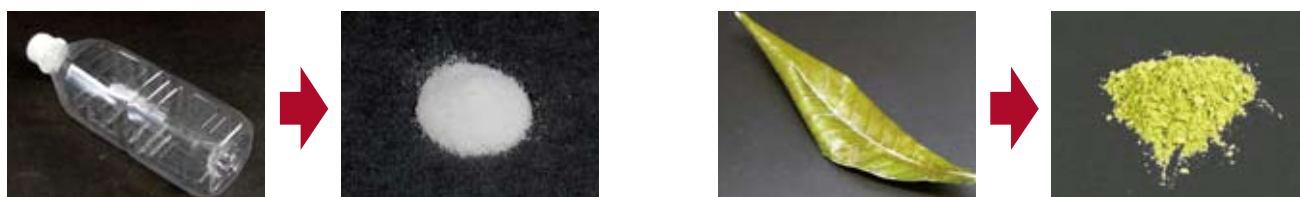


図 凍結粉碎による試料調製（左：ペットボトル、右：びわの葉）

電子部品接続部の強度評価方法

材料技術部 高分子材料担当 山下 宗 哲

実装された回路基板に対して様々な評価方法があります。実装後の回路基板の機能が十分であることはもちろん、熱疲労や高温高湿放置などの環境試験を行った後の特性を評価して十分な耐久性を示さなければなりません。環境試験後の主な評価方法として電気的および機械的特性評価、外観および各種観察があります。電気的特性評価は、製品の性能そのものであり、劣化が起こればその場で不良となります。機械的特性評価は、主に電子部品の接続部分の強度を破壊試験で測定し、少しの欠陥や割れで数値は異なります。従って、電気的な劣化が起こる前段階での接続部位の変化を調べることができます。本項では、はんだ付け等による電子部品接続部分の強度測定法と考察例を紹介いたします。

JIS C60068(旧:C0051)やJIS Z3198に準じた電子部品接続部分のせん断試験の例を図1に示します。図1 (a)のボンドテスターを用いて、はんだによりプリント配線板へ表面実装された2010セラミックチップ部品(大きさ:2mm×1mm)に対して、図1 (d)のようにせん断ツールによりセラミックチップ部品の水平方向へ力をかけ荷重を測定しながら、図1 (e)のようにせん断方向へ破壊することで、せん断試験を行うことができます。図2にせん断試験後の断面の走査型電子顕微鏡像(SEM像)を示します。このような観察を行うことで破断位置を確認し、測定

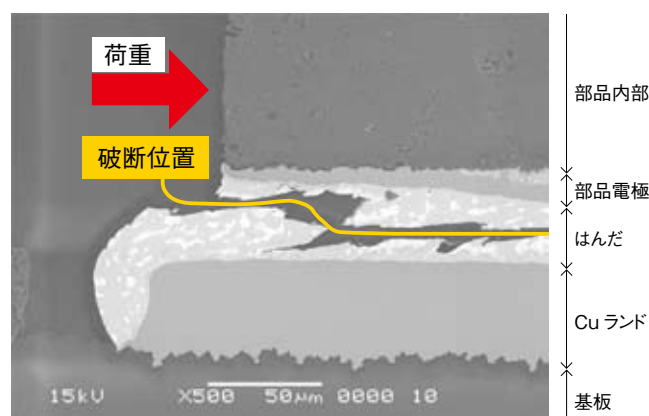


図2 試験後の断面 SEM 像
(はんだ内部で破断したことがわかる)

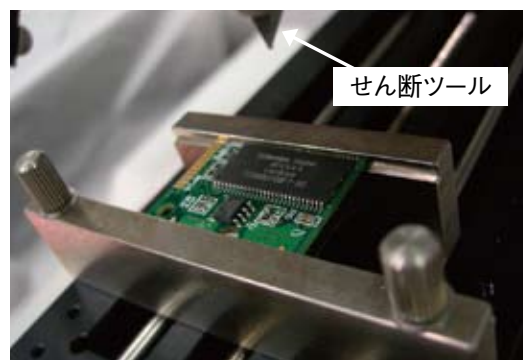
した強度の依存部位や、接続部分の金属組織等の情報が得られ、強度の考察を行うことができます。

各種環境試験後の回路基板に対して同様の強度試験を行い、結果を比較することで、接続部分の強度劣化の調査や考察ができ、また、ロードセルやツールを選択することで、バンプのせん断試験、QFP(Quad Flat Package)リードの45° 引張試験、Cu箔の90° ピール試験を行うことができます。

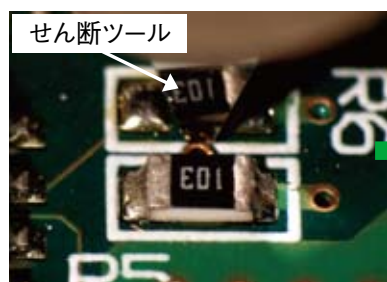
このような試験・考察が必要な共同研究についての問い合わせをお待ち致します。



a. 試験機 (ボンドテスター dage5000)



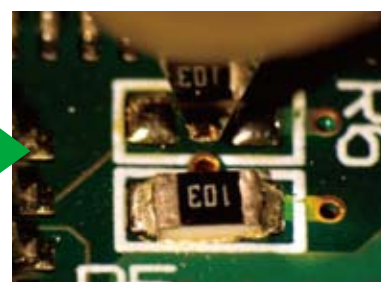
b. 基盤固定状態



c. 試験前



d. ツール接触



e. 破断 (測定終了)

図1 試験機および試験時の様子

梅果実の健康機能性を活かした新規飲料素材の開発

生活産業部 食品開発室 山西 妃早子

梅果実中には高濃度のポリフェノールが含まれており、ORAC値¹⁾を指標とした抗酸化活性も高値を示すことなどを報告してきました²⁾。梅は、生のままでは食することができず、梅干しや梅酒、果汁等を利用した食品に加工されています。今回は、梅の加工品の中でも塩やアルコールを含まないため健康機能性を訴求する素材として期待される梅果汁について、その搾汁方法の違いによる保管期間中のポリフェノール含量、組成の変化などについて検討しました。

梅の搾汁方法には①糖抽出(糖の浸透圧により抽出する方法)、②凍結搾汁(冷凍梅果実を解凍する際に抽出する方法、以下冷搾)、③全破碎による方法があります。ここでは、糖抽出果汁と冷搾果汁、冷搾果汁を煮詰めて作る梅エキスを、材料となった梅果実を供試試料とし、そのBrix、酸度、pH、総ポリフェノール量およびORAC値を測定しました(表1)。

総ポリフェノール含量、ORAC値は、果汁の濃縮度により増減することから、濃縮度が関与しないORAC/TP(総ポリフェノール単位当たりのORAC値)により比較したところ、梅エキス>果肉抽出物>冷搾果汁>糖抽出果汁の順になりました。梅エキスのORAC/TPがもっとも高く、濃縮工程で新たに生

成した物質により、ORAC値が上がったものと推察されます。

また、ポリフェノールの組成について、HPLCにより比較検討したところ、梅エキスのポリフェノール組成は果肉抽出物とは大きく異なる組成を示しました。加熱処理によって、ポリフェノールが分解されて減少し、新たにフルフラール類の形成も見られました。このような、激しい加熱処理がなくても、製造工程の加熱殺菌と1年以上の室温での保存により、フルフラールの形成が起こることも明らかになりました。一方、冷搾では果実のポリフェノール組成がよく保存されており、果実に含まれるポリフェノール類の利用には、冷搾果汁が適していると考えられます。また、梅エキスを強い抗酸化活性が見られたことから、加熱や保管により形成される有用成分についても、さらに検討を加える予定です。

本研究は、平成19年度わかやま版新連携事業による共同研究の成果の一部です。

参考資料

- 1) 山西：TECHNORIDGE 264 (2004) P5
- 2) 尾崎：TECHNORIDGE 267 (2005) P6-7

表1 各サンプル中のポリフェノール量および抗酸化活性

	Brix	酸度 %	pH	総PP量(TP)	ORAC 値	ORAC/TP
A. 2006年度産糖抽出果汁 (殺菌処理あり)	47.1	2.0	2.9	0.308	8.1	26.3
B. 2007年度産糖抽出果汁 (殺菌処理あり)	46.5	2.2	2.8	0.306	8.1	26.5
C. 2007年度産糖抽出果汁 (殺菌処理なし)	46.5	2.2	2.8	0.331	9.1	27.5
D. 2006年度産冷搾果汁	6.3	4.5	2.8	0.420	16.5	39.3
E. 2006年度産梅エキス	81.0	54.6	1.5	4.284	339.8	79.3
F. 2006年度産冷凍梅果実 果肉抽出物	—	—	—	0.042	4.5	51.7



新しい窒素除去技術～ Anammox 反応～

生活産業部 環境技術担当 山 際 秀 誠

1. Anammox反応を用いた窒素除去技術

生物を用いた窒素除去技術において、従来はアンモニア酸化細菌および亜硝酸酸化細菌を用いて好気条件で $\text{NH}_4\text{-N}$ を酸化する硝化工程と、脱窒細菌を用いて嫌気条件で $\text{NO}_2\text{-N}$ ・ $\text{NO}_3\text{-N}$ を窒素ガスへと還元する脱窒工程を組み合わせた硝化－脱窒法が最も一般的な方法でした。当センターにおいても硝化－脱窒法による窒素除去技術の研究開発を行い、一槽型の硝化－脱窒処理法によって窒素除去が可能となる廃水処理システムを開発してきました。しかしながら、実用化のためにはさらなる効率アップとコストダウンが求められています。またここ数年、従来の硝化－脱窒法による窒素除去とは全く異なる代謝経路による窒素除去反応「嫌気性アンモニア酸化反応 (Anaerobic Ammonium Oxidation: Anammox)」が注目されています。この反応は1995年オランダのデルフト工科大学の研究チームによって初めて報告された反応¹⁾で、この数年の研究で、無酸素条件下で $\text{NO}_2\text{-N}$ を電子供与体として $\text{NH}_4\text{-N}$ を酸化し、ヒドラジン (N_2H_4) を中間生成物として窒素ガスへと変換する、既知の生物の窒素代謝経路とは全く異なる反応経路が明らかになってきました(図1参照)。Anammox反応では、流入する $\text{NH}_4\text{-N}$ の約半量を $\text{NO}_2\text{-N}$ へ酸化する部分亜硝酸化プロセスとAnammoxプロセスの組み合わせによって窒素除去を行うことができます。従来の硝化－脱窒プロセスと比較して、理論必要酸素量は約6割、脱窒反応のための有機物添加量は約9割の低減が可能になります。Anammox反応を用いた窒素除去技術については、オランダで数台の実機が稼働しており、日本国内でもIC工場廃水の処理設備として実用化されています。今後は、表1に示したような廃水の処理にAnammox技術が広く普及されることが期待されています。

表1 Anammox反応に適した廃水

下水汚泥の嫌気性消化脱離液
バイオガスプラントの脱離液
養豚廃水の嫌気性消化脱離液
し尿処理水
食品工業排水処理水
発電所脱硝処理水
IC工業排水処理水

2. 和歌山県工業技術センターの取り組み

当センターでも、Anammox反応を用いた一槽型の窒素除去技術の開発を目指し、研究開発を行っています。この技術は、付着固定化担体を投入した一槽のリアクター中で部分亜硝酸化反応とAnammox反応を同時に行うことによって、一つの反応槽で $\text{NH}_4\text{-N}$ から窒素ガスへと変換できる方法で、SNAP法(Single stage Nitrogen removal using Anammox and Partial nitritation)と呼ばれている方法です。当センターでは、和歌山市の終末処理場の汚泥を種汚泥として用いたリアクターに、合成無機廃水を連続添加することによってSNAP反応が進行することを確認しました。これまでの結果では、約 $0.5 \text{ kg/m}^3/\text{day}$ の平均窒素除去速度を達成しています。現在も徐々に流入窒素負荷を上げて行く実験を継続していますので、今後、さらなる効率アップが期待されるところです。

参考文献

1) A. Mulder et al., FEMS Microbiol. Ecol., 16, pp. 177 -184 (1995)

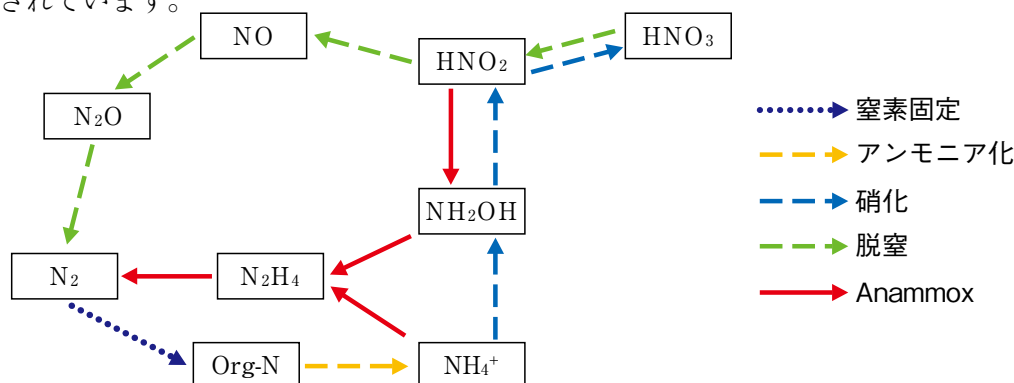


図1 Anammox反応による窒素循環経路

ダイヤモンドライクカーボンについて

材料技術部 金属無機材料担当 重 本 明 彦

ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like Carbon 以下DLCと略す)は、ダイヤモンドと黒鉛(グラファイト)からなるアモルファス構造の薄膜を指し、金属製品などの表面コーティングとして用いられています。その特性として表面硬度の上昇、耐摩耗性や耐食性の付与に加え表面摩擦係数の低減が知られています。

ダイヤモンドも黒鉛も同じ炭素原子から出来ていますが、結晶構造が異なるために両者の性質も大きく異なります。正四面体の立方晶を持つダイヤモンドは宝石として有名ですが、工業的にはその硬度を生かして工具としての需要があり、産業技術総合研究所を中心に電子デバイスへの応用も研究されています。一方、黒鉛は層状の六方晶構造を持っており、一つの層の中の炭素同士の結合は強力な共有結合あるものの、層間はファンデルワールス結合のため、層に沿って剥がれやすく鉛筆の芯に用いられています。

DLC自身は30年ほど前から研究、実用化されていましたが、近年、品質管理が厳しいことで知られている自動車のエンジン部品において採用されました。金属部品の表面を硬くするのであれば、窒化処理など他の方法もあるのですが、それに加えてDLCコーティングは、表面の摩擦係数を減らす効果があるため、燃費向上に一役買ったようです。このような自動車部品への採用を契機に他の機械部品への採用が進み、その需要は年々増加傾向にあります。また、日用品としては市販のカミソリ刃へのコーティングとして目にすることができます。それからDLCはその優れたガスバリア特性によりホットドリンク用のPETボトルにもコーティングされ

るなど、食品包装容器や食品加工分野にも進出してきています。

しかし、DLC自身幅広い物理特性(硬さ、密度など)を持つうえに、得られる膜の性質は製膜方法(PVD、CVD、PBII)¹⁾や下地とDLCとの間に作られる中間層の種類によって異なるため、求めるスペックから最適なコーティング方法を選ぶことが難しいのが現状です。

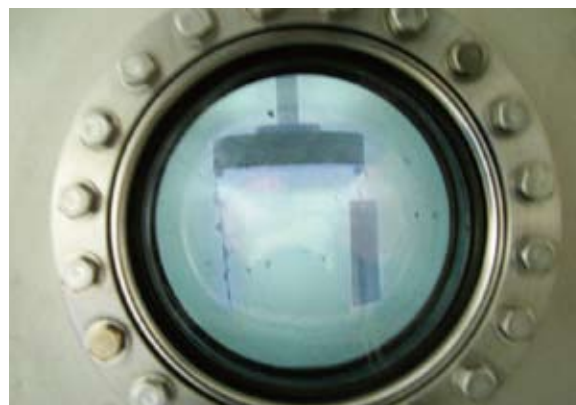
近年、このような状況を打開するためDLC評価方法の標準化や比較が盛んになっています。例えば、(独)新エネルギー・産業技術開発機構における「DLCの特性とその測定・評価技術の標準化に関する調査」(H18年度)があげられます。この調査報告書ではDLC膜の密度と硬さによって分類し、更に膜中の水素濃度によって細かく分類しています。

硬さは一定の荷重で圧子を試験片に押し付け、得られた圧痕の面積で試験荷重を割ることにより求めることができ、DLCは20から80GPaの硬度を示します(ダイヤモンドは100GPa)。密度はエックス線の全反射時の臨界角を測定し、この臨界角と屈折率の関係を利用して求めることができます。

一方、水素はエックス線や電子線を用いた物理的測定では検出が難しい元素です。この水素量を測定するにはヘリウムを用いた弾性反跳粒子検出法が用いられます。ヘリウムを加速してDLC膜にぶつけることで水素を膜の外へ弾き飛ばし、検出器で計測します。このヘリウムを加速してぶつけるには加速器などの大規模設備が必要となります。



DLCコーティングしたステンレス板(黒色)と元の板(銀白色)



PBII方式によるプラズマ処理中の写真。
チャンパー内で吊り下げられた試料板の周りにプラズマができています。

このように応用範囲が広がりつつあるDLCですが、他のコーティング方法に比べて歴史が浅く、評価方法も数多くあることから、自社製品への採用を検討している企業にとって情報収集が難しいのが現状です。特に「受託加工メーカーに試作を依頼したが、使い物にならなかった。」という声を聞くこともあります。このような場合はコーティング方法を選定し、最適な製膜条件を探せば解決することが多いのですが、企業にとって人件費をはじめとする研究開発費が負担になります。

最近、このような場合には大学との共同研究形態が取られることが多くなってきました。DLC分野では大学と企業が連携し「切れ味を長期間にわたっ

て保つ理容はさみ」を開発した成功事例が知られています。企業にとって開発費を抑制できるうえ、公的ファンドからの資金調達や、研究に携わった優秀な学生を採用できることもあり、大きなメリットがあると思われます。

最後になりましたが、近畿地方においては兵庫県尼崎市の(財)近畿高エネルギー加工技術研究所において「ドライコーティング研究会」が定期的に催されており、熱処理分野も含めた最新の表面処理技術を知ることが可能です。

1) PVD: 物理気相析出法、CVD: 化学気相析出法、PBII: プラズマイオン注入法

「知財ビジネスマッチングフェア 2008」に出展

11月26日(水)・27(木)、インテックス大阪で開催された展示会に下記4件の発明の紹介パネルと展示物を出展しました。

① 特許第 3855023 号

「木材分解生成物、並びに、この木材分解生成物を用いる、物の接着方法、未硬化エポキシ樹脂の製造方法、およびウレタン樹脂の製造方法」

② 特許第 3906344 号

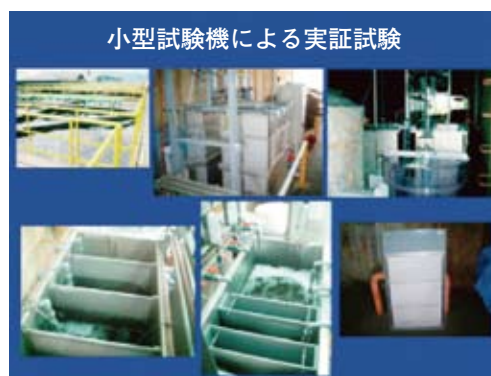
「排水処理ユニット、排水処理装置及び排水処理方法」
生物学的な排水処理に係り、特に有機物および窒素を除去する排水処理ユニット、排水処理装置、および排水処理方法に関する技術。

③ 特願 2006-85291

「ポジ型感光性組成物およびこれを用いたレジストパターン形成方法」

④ 特願 2006-74253

「ポリ乳酸樹脂組成物」



小型試験機による実証試験

特許第3906344号



展示風景

「わかやまテクノ・ビジネスフェア '08」開催

平成 20 年 12 月 9 日（火）、和歌山ビッグ愛において、産学官新たなものづくりの交流の場を目指した「わかやまテクノ・ビジネスフェア '08」を開催し、「戦略的研究開発プラン研究成果」の下記 5 テーマの発表を行いました。また、同時開催の「第 16 回インフォ・フェア '08」に各部紹介パネル、研究成果および成果物の展示を行いました。

- 「酵素を用いた青果物剥皮技術の開発」生活産業部 阪井幸宏
- 「CT スキャンによる 3D デジタルモデルの産業応用に関する研究」システム技術部 坂下勝則
- 「非ホルマリン鞣剤による白革製造技術」繊維皮革部 田口義章
- 「米糠を原料とする機能性素材の開発に関する研究」化学技術部 細田朝夫
- 「天台烏薬を使用した県オリジナルブランド医薬品の開発」薬事開発部 石原理恵



Big- 愛 インフォ・フェアテープカット



Big- 愛 戦略展示

「紀のくにマッチングプラザ」への出展予定

平成 21 年 2 月 2 日 午後から、大阪産業創造館で開催される標記のイベントに、産学官連携の成果および各部紹介パネル・展示物等を出展する予定です。



TECHNORIDGE 第282号 平成21年1月22日発行

編集・発行／和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉 60 番地
TEL (073) 477-1271
FAX (073) 477-2880

印刷／株式会社 協 和
和歌山県海南市南赤坂 5-3
TEL (073) 483-5211
FAX (073) 482-9844