

主 論 文 の 要 旨

論文題目 硬質炭素薄膜 (DLC) を用いた地熱発電におけるシリカスケールの低付着化指針の提案

(Proposal of low adhesion surface against silica scale in geothermal power generation by carbon-based coating (DLC))

氏 名 中島 悠也

論 文 内 容 の 要 旨

地熱発電において蒸气流路の閉塞により発電出力の低下や高頻度の発電設備の停止/点検の要因となるシリカスケールの付着抑制が求められている。本研究では、シリカの付着抑制に向け、化学的安定性が高く、低摩擦特性に優れた Diamond-Like Carbon(DLC)膜によるシリカの低付着化に取り組んだ。

具体的には、DLC 最表層の膜構造の異なる DLC として、PVD プロセスによって窒素含有低 sp^2 結合 DLC である ta-CN_x、CVD プロセスによって水素含有量高 sp^2 結合 DLC である a-C:H を成膜し、実機の地熱水を模擬した溶液によるシリカ析出付着形態を再現し、シリカ付着量の評価に用いた。DLC におけるシリカ付着メカニズムの解明のために sp^2 結合のみで構成されるグラフェンを用いた sp^2 結合中の欠陥の可視化およびシリカ付着形態との相関を明らかにした。さらに、第一原理計算により sp^2 結合の欠陥や含有水素に対するシリカの吸着エネルギーを検討し、DLC におけるシリカ付着メカニズムを提言した。得られた主な結論を以下に示す。

- 地熱発電所の地熱水を模擬したケイ酸過飽和溶液を用いて、シリカを析出付着させることで、実際の地熱発電所にて付着する非晶質シリカを再現しシリカ付着量の評価を表現した。
- 地熱発電設備、特に蒸気タービン翼に適用される SUS420J1 と比較して、シリカ付着量は ta-CN_x では 3%～22%、a-C:H では 2%～21%に減少することを確認した。地熱発電タービンでは、4年間シリカスケールの洗浄除去なく運転できることを目指しているが、最短半年でシリカの洗浄除去を強いられた経験がある。そのため、シリカの付着量を従来比

0.5 年/4 年=1/8 以下とすることが狙いである。DLC によりシリカ付着を 1/8 (12.5%)以下に抑制できることを明らかにした。

- XAFS, ERDA を用いた DLC 最表層の化学構造分析により ta-CN_x において, バルク 0 ~ 50 nm では sp² 結合量の指標として用いた sp²/(sp²+sp³)は 0.31 ~ 0.35 であるが, 最表面 0 ~ 2 nm では 0.13 ~ 0.22 であった. また, a-C:H において, sp² 結合量はバルク 0 ~ 50 nm では 0.78 ~ 0.81 であるが, 最表面 0 ~ 2 nm では 0.27 ~ 0.40 であった. 最表層 0 ~ 2 nm とバルク 0 ~ 50 nm では ta-CN_x, a-C:H ともに sp² 結合量が異なることを明らかにした. さらに DLC 最表層 0 ~ 2 nm の sp² 結合量 sp²sp² とシリカ付着量に線形の相関がみられた. DLC 表面に対する物質の付着挙動について, DLC の最表層とバルクの構造差異に着目した先行研究は少なく, DLC 表面の付着挙動における新たな知見が得られた. ta-CN_x では sp²/(sp²+sp³)が 0.23 から 0.13 に低減することで, タービン翼材に対してシリカ付着量は 22%から 3%に減少した. a-C:H では sp²/(sp²+sp³)が 0.40 から 0.27 に低減することで, シリカ付着量は 21%から 2%に減少することを明らかにした. この要因として, DLCsp² 中にダングリングボンド欠陥が多く含まれることから, ta-CN_x では, sp² 結合量が減少することで sp² 結合中に含まれるダングリングボンド欠陥が減少すること, a-C:H では, ta-CN_x よりも sp² 結合量が多い場合であっても a-C:H に含有される水素によりダングリングボンド欠陥が終端されることでシリカ付着量が低減される付着モデルを考察した.
- DLC 中の sp² 結合の単純モデルとして用いたグラフェンについて, sp² 無欠陥の sp² 結合を有する HOPG の方が sp² 結合中に欠陥を有する CVD グラフェンよりもシリカ付着量が少なかった. また, CVD グラフェンにおいて FE-SEM における In-lens SE 像によって可視化された sp² 結合中に欠陥部分に沿って, シリカが選択的に付着していた.
- 第一原理計算により, シリカの最小単位であるケイ酸イオンとグラフェン間の吸着形態および吸着エネルギーを計算した. 無欠陥の sp² 結合では吸着エネルギーは -0.25eV, 結合距離は 2.66Å であり, 物理吸着が生じた. 一方, sp² 結合中のダングリングボンド欠陥に対してケイ酸イオンは化学吸着を生じ, 吸着エネルギーは -1.04 eV に増加し, 結合距離は 1.59Å に減少した. ダングリングボンド欠陥を水素終端することでケイ酸イオンは化学吸着から物理吸着に変化し, その吸着エネルギーは -0.69 eV に減少し, 結合距離は 2.08Å に増加した. ケイ酸イオンの吸着エネルギーの強さは sp² 結合中のダングリングボンド欠陥, ダングリングボンドの水素終端部, 無欠陥 sp² 結合の順に減少することを明らかにした. このことから, sp² 結合中のダングリングボンド欠陥が最もシリカの付着力が強く, ダングリングボンドの水素終端によって, シリカ付着力が低減されることを明らかにした.
- DLC に対するシリカ付着メカニズムとして, DLC の sp² 結合中のダングリングボンドがシリカの付着因子であり, ダングリングボンドを水素によって終端することでシリカの付着力が低減される付着モデルを提言した. 本シリカ付着モデルにより, 以下のように ta-CN_x と a-C:H におけるシリカ付着形態の差異を説明できることが示唆された. 低 sp² 結合量かつ

水素含有のない ta-CN_x では sp² 結合量が少ないため sp² 結合中のダングリングボンド量も少なくなりシリカの付着サイト量が減少する。このことにより、ta-CN_x では粒状のシリカが部分的に付着するシリカ付着形態となる。一方、高 sp² 結合量だが高水素含有量の a-C:H では sp² 結合量が多いため sp² 結合中のダングリングボンド量も多くなりシリカ付着サイトが増加する。このことから、a-C:H では膜状のシリカが全面的に付着するが、ダングリングボンド欠陥が水素により終端されておりシリカの付着力が小さくなる。寄って、付着した膜状のシリカが剥離脱落するシリカ付着形態となる。

- DLC におけるシリカ付着メカニズムおよび地熱蒸気タービンの運用形態から、シリカ付着抑制のための DLC の最適な化学構造の提案を行った。地熱蒸気タービンの長期連続運転を考慮すると析出付着したシリカがある程度成長したのち自然に剥離し、自己洗浄機能が期待できる DLC として、低 sp² 結合を有する ta-CN_x よりも、高 sp² 結合量でシリカ付着サイトは多いが、高水素含有量のためシリカの付着力が低減できる a-C:H が適することを提言した。地熱タービンにおけるシリカ付着低減に適する a-C:H の化学構造としては、sp²/(sp²+sp³)が 0.27 以下、かつ、水素含有量が 45 % 以上が望ましい膜質の一例として挙げられる。また、ta-CN_x は成膜時に水素を導入することで、水素含有と低 sp² 結合量を両立できれば、a-C:H よりもシリカ付着抑制に優れ得る DLC 成膜指針を提言した。