

令和4(2022)年度 博士学位論文

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

中島 悠也

名古屋大学大学院

工学研究科 マイクロ・ナノ機械理工学専攻

マイクロ・ナノ機械科学講座

梅原研究室 博士後期課程 3年

第1章 緒論	1
1. 1 本研究の位置づけ	1
1. 2 地熱発電の仕組みと課題	4
1. 2. 1 地熱発電の仕組みと特徴	4
1. 2. 3 シリカスケールの析出機構と形態	10
1. 3 シリカスケール抑制のための従来対策	11
1. 3. 1 pH 調整法	11
1. 3. 2 化学洗浄法	12
1. 3. 3 ジェット洗浄法	12
1. 4 Diamond-Like Carbon の特徴と付着に対する従来研究	13
1. 4. 1 Diamond-Like Carbon の特徴	13
1. 4. 2 Diamond-Like Carbon に期待する優位性/位置づけ	14
1. 4. 3 Diamond-Like Carbon における付着特性の従来研究	15
1. 5 本研究の目的	17
1. 6 本論文の構成	18
第2章 実験方法	19
2. 1 成膜基板および DLC 試料	19
2. 1. 1 Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) 成膜装置	20
2. 1. 2 T-FAD 装置と窒素イオンビーム照射を組み合わせた Ion Beam Assisted- Filtered Arc Deposition (IBA-FAD) 装置	23
2. 1. 3 DC プラズマ CVD 成膜装置	25
2. 2 DLC の化学構造分析手法	27
2. 2. 1 ラマン分光分析	27
2. 2. 2 X 線光電子分光装置	29
2. 2. 3 電子スピン共鳴分析	29
2. 2. 4 X 線吸収微細構造分析装置	32
2. 2. 5 弾性反跳検出分析	34
2. 2. 6 接触角測定法	36
2. 3 シリカ析出付着模擬手法	39
2. 3. 1 シリカ付着試験法	39
2. 3. 2 実機比較によるシリカ付着形態の検証	42
2. 4 グラフェン試料	42
2. 5 グラフェンの sp^2 結合中の欠陥解析方法	44
2. 5. 1 ラマン分光分析	44
2. 5. 2 電界放出型電子顕微鏡	45
2. 6 シリカ析出付着模擬試験	46
2. 7 ケイ酸イオンとグラフェンシートとの間の吸着エネルギーの第一原理計算手法	47

第3章 シリカ低付着化に向けた DLC 最表層構造の解明	50
3. 1 緒言	50
3. 1. 1 DLC 表面の低付着化における課題	50
3. 1. 2 シリカスケール析出付着模擬手法	51
3. 2 実験結果 51	51
3. 2. 1 DLC の化学構造	51
3. 2. 1. 1 DLC の成膜条件による化学構造変化	51
3. 2. 1. 2 ta-CN _x および a-C:H における化学構造詳細	53
3. 2. 2 実機スケール比較によるシリカ付着模擬試験の妥当性	59
3. 2. 3 各 DLC コーティング上の付着シリカ量および付着形態	61
3. 2. 4 各 DLC コーティングのバルクと最表面の構造差異	67
3. 3 考察	71
3. 3. 1 シリカ付着量に寄与する DLC 最表層構造	71
3. 3. 2 DLC におけるシリカ付着因子の推定	72
3. 4 結言	74
第4章 DLC 内の sp² 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明	76
4. 1 緒言	76
4. 2 実験結果 77	77
4. 2. 1 HOPG と CVD グラフェンの欠陥可視化	77
4. 2. 2 HOPG および CVD グラフェン表面のシリカ付着形態	80
4. 2. 3 グラフェン中の欠陥に対するケイ酸イオンの吸着形態	82
4. 2. 4 グラフェン中の欠陥に対するケイ酸イオンの結合形態の解析	84
4. 3 考察 86	86
4. 3. 1 DLC におけるシリカ付着メカニズムの推定	86
4. 3. 2 シリカ付着低減に向けた DLC 成膜指針の提案	91
4. 4 結言	93
第5章 結論	95
5. 1 結論	95
5. 2 今後の課題	99
5. 2. 1 DLC のシリカ付着性評価手法	99
5. 2. 2 シリカ付着抑制に向けた DLC の実用化の課題	100
参考文献	102
謝辞	116

第1章 緒論

1.1 本研究の位置づけ

地熱発電は、地下に存在する高温高压の蒸気を用いて、発電を行う方式であり、燃料を必要としないことから石炭火力発電と比較して CO₂ の排出量が少ないクリーンエネルギーである[1],[2]。また、地熱発電は地下の熱水を利用するため天候に左右されない電源であり、太陽光発電や風力発電と比較して設備利用率が高い特徴を有する[3]。よって、CO₂ 排出を抑え、かつ、電力の安定供給の両立が可能性であり、太陽光発電や風力発電などの他の再生可能エネルギーにはない特徴を有する。近年、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、天候悪化等により発電電力の不安定化が生じやすくなっており電力需要が大きい夏季や冬季において電力需給のひっ迫が生じている[4]。そのため、地熱発電の普及拡大は CO₂ 排出抑制の観点だけでなく、日本国内の電力需給の安定化にも資するものと考えられる。しかしながら、地熱発電で用いる蒸気や熱水には、シリカなど地下鉱物由来の不純物が多量に含まれる。これらの不純物が発電設備内で析出・付着(これはスケールと呼ばれる)することで、蒸気・熱水の流路閉塞などが生じ、発電出力の低下をもたらす[5],[6]。このスケールの従来対策として、地熱熱水に対して薬品を注入し、スケールの析出速度を遅延させる手法や、発電設備を停止し堆積したスケールを機械的に除去する手法が用いられる[7]。しかしながら、発電設備の停止・点検は莫大なコストがかかるため、スケール付着の抑制は地熱発電における重要な課題である。上記従来対策は、発電設備表面に付着したスケールをいかに除去するかという間接的な対策であり、スケールが付着する材料表面を改質しスケールに対して低付着化するような直接的な対策の取組は少ない。そこで本研究では、発電設備材料表面を改質することで、スケールに対して低付着な表面を創生することを目的として、化学的安定性に優れ低摩擦特性を有する

炭素系非晶質膜である Diamond-Like Carbon (DLC)によるスケールの低付着化に取り組む。最初に地熱発電におけるスケール付着を模擬するラボ試験方法の確立および、スケールに対して低付着となる DLC の sp^2 結合比や水素含有量などの化学構造を明らかにする。更に DLC の化学構造とスケールの付着特性を明らかにすることにより DLC に対するスケールの付着メカニズムを解明し、地熱発電におけるスケールの低付着化に有効な DLC の化学構造指針を提言する。

過去の研究に対する本研究の位置づけとしては、従来研究では言及の少ない DLC 表面に対するスケールの付着特性を明らかにすることである。特に、DLC の sp^2 結合比や水素含有量などの化学構造に対するスケール付着への影響を明らかにすることである。DLC はその低摩擦特性から摺動面への適用が多いため、摺動摩擦時の DLC の構造変化や低摩擦係数発現メカニズムの解明への研究が多く見られる。一方、本研究で DLC へのスケールの付着において DLC の化学構造が重要であることに言及した取組は少ない。また、地熱発電分野における材料試験では、実プラントの熱水に対して、材料を浸漬し、スケールの堆積速度を評価する取組が多く見られるが、実プラントの熱水性状は掘削地域によって化学組成が様々であるためその詳細が公開されない場合も多く、客観的な評価が難しい問題も多い。そこで、地熱スケールの中でも堆積速度が速いシリカによるスケールの析出付着を再現すること、このスケール付着模擬手法を用いて、スケール付着量を低減できる DLC の最表層の化学構造を明らかにする。更にシリカの付着が抑制された DLC の化学構造からシリカスケールの付着メカニズムを明らかにすることでシリカ付着を抑制する DLC の成膜指針を提言する。具体的には、シリカ付着量との相関がみられた DLC 中の sp^2 結合量および水素含有量に関して、シリカスケール付着に対する支配因子を明らかにするため、第一原理計算および DLC の単純モデルとして無欠陥/有欠陥グラフェンを用いたシリカ付着特性を明らかにする。このことに

より, シリカ付着低減に最適な DLC の最表層の化学構造を明らかにし, 成膜指針を提言する.

本研究により, 地熱発電におけるスケールに対して抜本的かつ直接的な解決策を提示でき, 地熱発電の運用コストを最小化することで, 地熱発電の経済性向上や導入促進に資することができるものと考ええる.

1. 2 地熱発電の仕組みと課題

1. 2. 1 地熱発電の仕組みと特徴

世界の電源構成の約 60%は火力発電が占めており[8], 化石燃料の燃焼に伴う多量の CO₂ の排出が問題視されている. 地熱発電は燃料が不要な発電方式であることから, CO₂ 排出量は火力発電の 1/33~1/83 であり, 環境負荷の低いクリーンエネルギーである[9]. また, 地熱発電は太陽光発電や風力発電のように昼夜や天候に左右されず長期的に安定的な発電が可能な電源であることも他の再生可能エネルギーにはない特徴である. 実際に設備利用率(一定の稼働期間中に得られた発電量が, その発電設備が同期間中に 100%の出力で発電し続けた場合に占める割合)は太陽光発電で 14%,風力発電で 21%であることに対して, 地熱発電は 57%と設備利用率は高水準である[10]. さらに日本国の地熱資源量はアメリカ(3,000 万 kW), インドネシア(2,779 万 kW)に続き世界 3 位(2,347 万 kW)と多く, 続くケニア(700 万 kW)などよりも多量の地熱発電導入ポテンシャルを有している[11]. これらのことから, 地熱発電は日本の地理にも適合した発電方式として有益であると考えられる.

地熱発電は, 地表から地下深部に浸透した雨水などが, 火山活動などに起因する地熱によって加熱されたものを熱源として利用する発電方式である. 地熱により加熱された熱水が蓄えられた地熱貯留層に向けて, 井戸(坑井)を掘削することで地上に熱水や蒸気を取り出し, 蒸気タービンを回転させることで発電を行う[12]. 地熱発電の構成を図 1-1 に示す[5]. 生産井を通じて地上に取り出された流体は, 蒸気と熱水が混合された 2 相流となっていることが多いため, 汽水分離器により蒸気と熱水に分離され, 蒸気は蒸気タービンに通気され, 蒸気タービンは回転力を得る. 蒸気タービンを通過した蒸気は復水器により凝縮され, 汽水分離機により分離された熱水などと共に還元井を通じて地下に還元される(フラッシュ発電). この

ように地下から取り出した熱水を利用後に地下に還元することから再生可能エネルギーの一種として位置づけられている。汽水分離機で分離された熱水などの高温の熱水はそのまま地下還元せず，熱交換機によりペンタンなどの低沸点媒体を加熱蒸気化することで，タービンを回転させる発電方式（バイナリ発電）も小規模の発電に向いていることから発電事業者だけでなく，自治体や旅館，温泉地が地熱バイナリ発電を導入[13]するなど小規模地熱発電の導入が近年活況であり，地熱発電の普及が進んでいる。

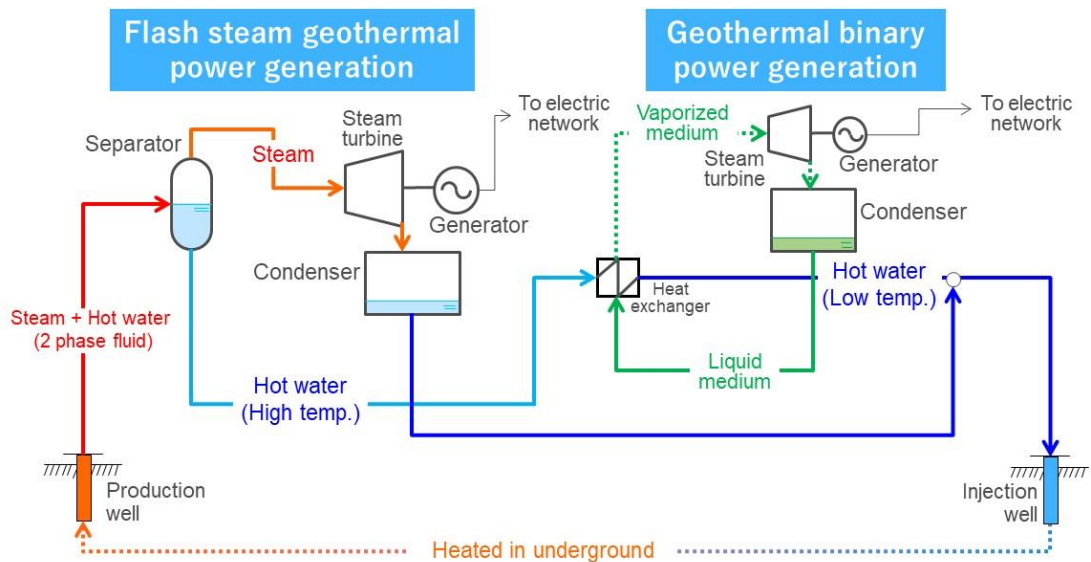


図 1-1 地熱発電の構成図[5]

しかしながら、地下より得られる熱水(地熱流体)は塩化物イオンやシリカなど地下由来の不純物を多量に含んでいる。これら不純物が腐食やスケールと呼ばれる現象を発生させ、地熱発電設備の長期運用や安定出力に対する問題が生じる[5],[7]。スケールは地熱流体中の不純物が熱水流路・蒸気流路に対して析出・付着・堆積することで流路を閉塞させ、結果的に発電出力の低下をもたらす。図 1-2 に地熱発電用蒸気タービンの外観[14]、図 1-3 にタービン翼に付着したスケールの例を示す[14]。蒸気タービンは、蒸気の有する熱エネルギーを効率よく回転エネルギーに変換するため、多段・多数のタービン翼が軸(ロータ)に植えられている。これら翼の流路幅は 10 mm 程度と狭いため、スケール堆積による影響を受けやすい。特に蒸気がタービンに流入する際に最初に蒸気が通過する初段静翼と呼ばれる部位にスケールが厚く堆積すること[15]が知られており、図 1-3 においても初段静翼にて白色のスケールが堆積している様子がわかる。バイナリー発電においては、熱交換器が細管で構成されている場合があり、この細管内面にスケールが堆積することで熱交換効率が低下する。図 1-4 に熱交換器細管内面に付着したスケールの例を示す。

厚く堆積したスケールを除去することで発電効率の回復が行われるが、このためには薬剤による洗浄やサンドブラスト、高圧洗浄など化学的もしくは機械的な手段によって実施される[7],[16]。このためには発電設備の運転停止・設備開放を行う必要がある。しかしながら、発電設備の停止中は設備停止および再開にかかるコストだけでなく停止期間中の売電ができないことから莫大な損失が生じる。以上より、地熱発電においてスケールの抑制は重要な課題である。

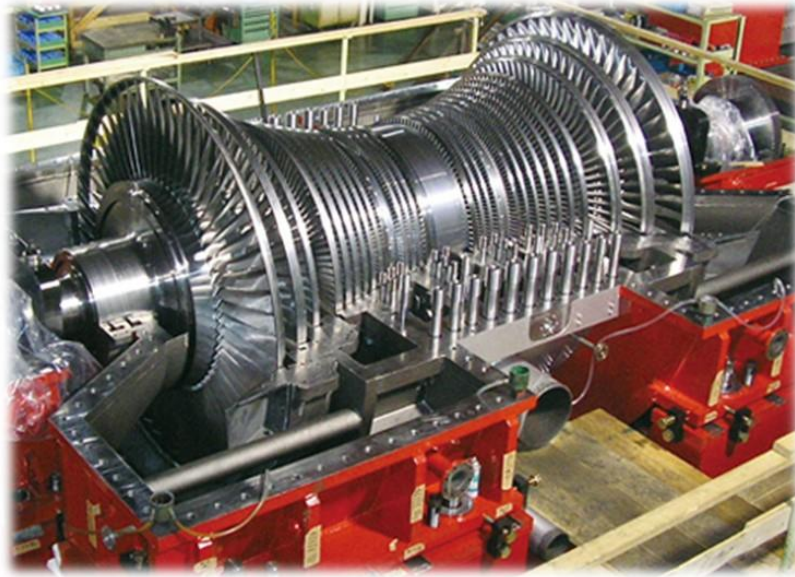


図 1-2 地熱蒸気タービン外観[14]

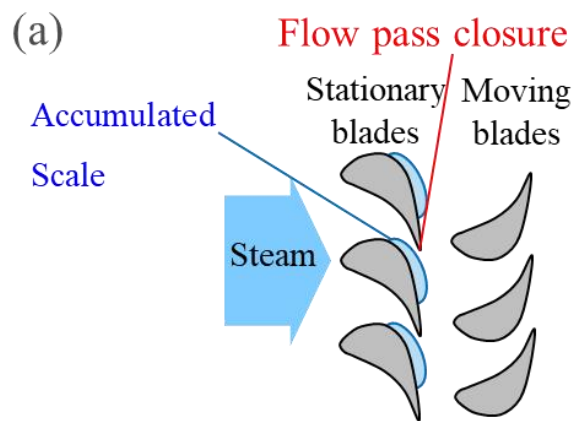


図 1-3 (a)タービン翼断面の概略図,(b)タービン翼へのスケール付着例

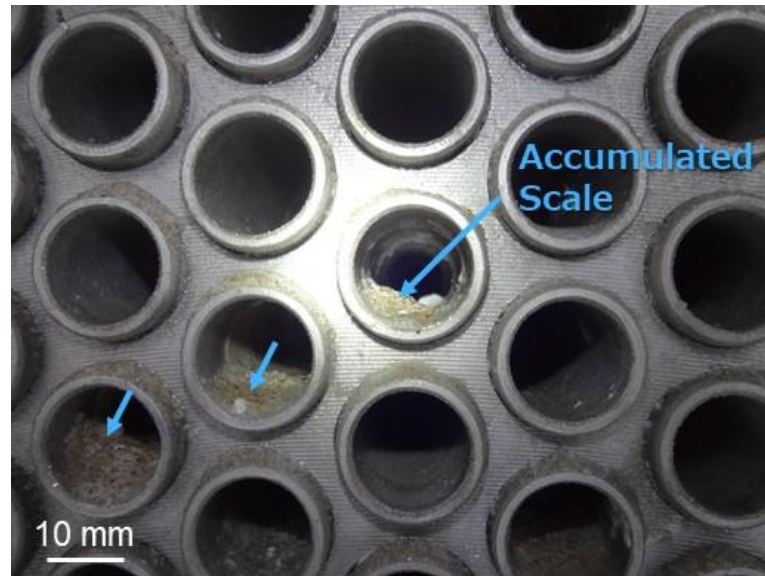


図 1-4 熱交換器細管内面におけるスケール付着例

1. 2. 2 地熱発電におけるスケールの特徴

1. 2. 1 節では、地熱発電においてスケールの付着対策が重要な課題であることを述べた。スケールは様々な成分により形成されるが、その中でも特に付着力が強固であり、堆積速度も速く、発生事例も多いものが、シリカ(SiO_2)を主成分とするスケール(シリカスケール)である。そこで、本研究においてはシリカの付着抑制を主たる研究対象とした。以降にシリカスケールの特徴や従来対策について述べる。

図 1-5 に国内地熱発電所 15 か所における地熱水に含まれるシリカ濃度の調査結果を整理したもの示す[17]。一つの地熱発電所には複数の生産井があるため、井戸毎のデータを含んでおり、計 29 か所の地熱水におけるシリカ濃度を示している。上記調査結果では最大 1680 mg/L, 平均 841 mg/L のシリカが含まれている。日本の河川水の平均シリカ濃度は約 27 mg/L である[18]ことから、地熱水には多量のシリカが含有されていることがわかる。

次に材料表面に析出付着したスケールの特徴を述べる。上田ら[19]は秋田県鹿角市澄川地熱発電所における地熱水の性状の調査および、SUS304 及び SS400 の 2 種鉄系材料を地熱水への浸漬試験を行い、材料表面に付着したスケールの組成調査を行っている。この調査結果では材料表面に付着したスケールはシリカの外、Ca, Fe, Al, Zn, Mn, Mg などの金属硫化物・酸化物を含む様々なスケールが確認されている。しかしながら、例えば SS400 表面、pH7.3, 30 日間で付着したスケールの組成の 94%がシリカで構成されており、スケールの主成分はシリカであった。実際の地熱タービンにおいては、清水を注入することによりタービン内を洗浄[20]、またはジェット洗浄等を定期的に行い、物理的にスケールを除去することが行われるが、シリカスケールにはあまり効果がない[16]ことが指摘されている。以上より、シリカスケールが地熱利用施設で発生するスケールは数種類あるが、その中でもその洗浄や除去が最も困難とされているものがシリカスケールである。

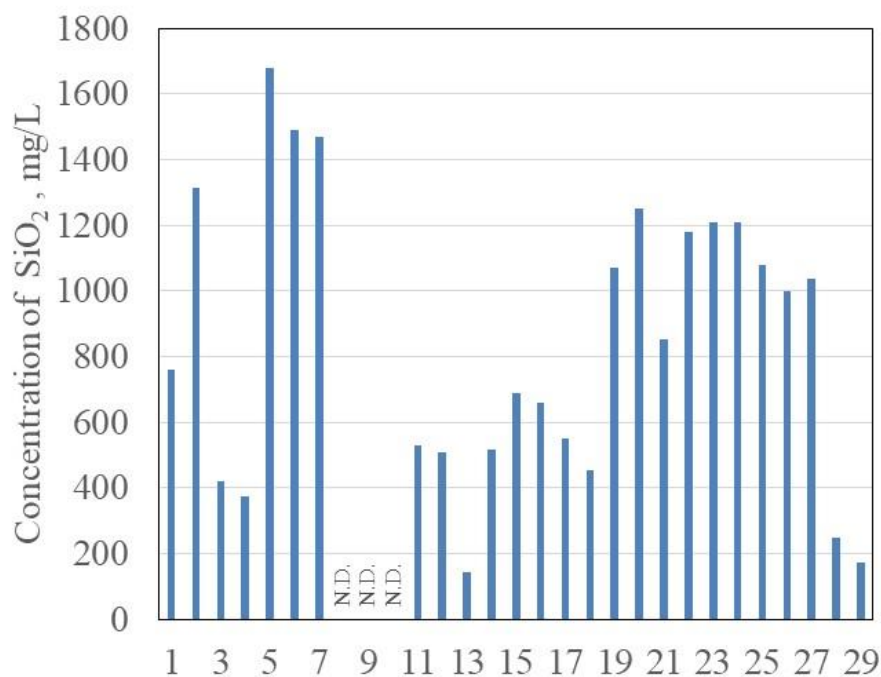


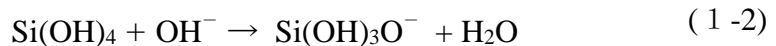
図 1-5 各地熱発電所における地熱水中のシリカ濃度[17]

1. 2. 3 シリカスケールの析出機構と形態

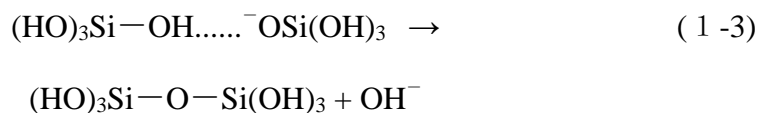
下記に地熱水からのシリカスケールの生成機構について提唱されているモデルを述べる. 高温高圧の地下深部では, 地熱流体は岩石中の石英と化学平衡状態にあり, シリカモノマー($\text{Si}(\text{OH})_4$)の形態で溶存しているものと考えられており下記のようにシリカモノマー(ケイ酸)が生成される[16].



このケイ酸が重合し SiO_2 となることでシリカスケールとして析出付着する. ケイ酸の重合反応速度は pH により変化することが知られておりその反応速度係数は pH 2~4 もしくは pH 10 以上で極小となり, pH 2 以下, もしくは pH 8~10 で極大となる[21]. 地熱発電では pH 5 以上の地熱水が主に利用されている[17]ため, pH 8~10 のようにシリカの重合速度の速い塩基領域における重合反応過程を下記に示す[21]. 塩基領域では水酸基とケイ酸の反応によりケイ酸イオンを生じる



このケイ酸イオンとケイ酸のシラノール基が反応することで $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ の結合が生じ, 2 量体となる.



この反応を繰り返すことで $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ が次々と形成され高分子化していき, シリカスケールとして析出付着するモデルが提唱されている.

図 1-6 に国内地熱発電所の地熱水にて金属表面に析出付着したシリカスケールのマイクロ形態を示す[22]. シリカスケールは~数 μm 程度の球状シリカが凝集した形態で観察されることが多い[5]. これは, 非晶質のシリカが析出成長していくためであると考えられる.

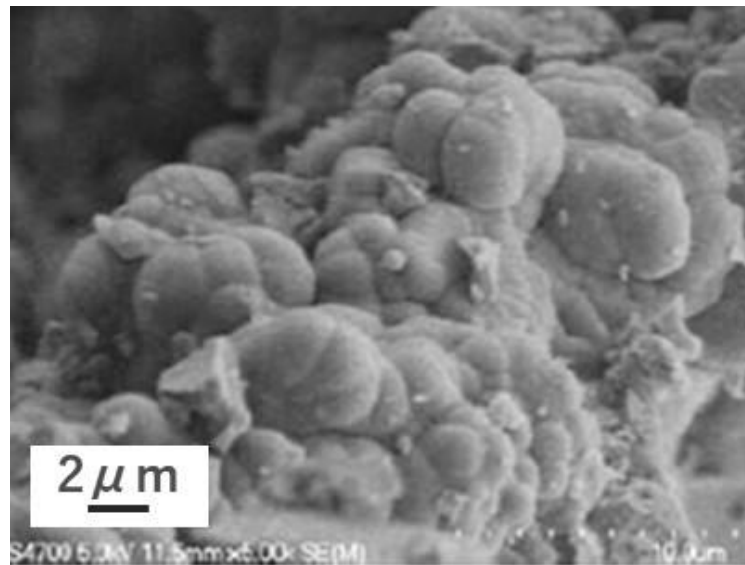


図 1-6 シリカスケールのマイクロ形態

1. 3 シリカスケール抑制のための従来対策

スケール対策としては、生成付着したスケールを物理的または化学的に洗浄・除去する方法と、スケールの付着自体を防止する方法が研究あるいは実施されている。様々な手法が存在しているが、代表的な手法を下記に述べる。

1. 3. 1 pH 調整法

シリカスケールの生成はケイ酸の重合によるものであり、この反応速度は、1. 2. 3 温度、pH、及び共存する塩濃度などによって変化することが知られている。特に1. 2. 3節で述べたようにケイ酸の反応速度は pH に対する依存性が大きいことを利用したシリカスケール付着抑制の手法の一つとして pH 調整法がある。シリカ濃度が一定であればスケール堆積速度は熱水の pH 8 付近で最大となり、pH 5 以下の酸性域又は 10 以上のアルカリ域で小さくなることから、実際の地熱発電施設では、この pH 調整によるシリカスケール抑制方法が現在最も広く利用されている手法であり、塩酸や硫酸を用いた薬剤投入法のほか、酸性排出ガスを利用した方法やカソード電流による pH 上昇を利用した方法などが研究されている[23],[24]。pH

調整をすることによって無調整の時と比較してシリカスケール付着量を大きく減少させることができる[23],[25]. pH 調整に関して塩酸や硫酸のほうが水酸化ナトリウムよりも安価であることから, 一般に酸性域に調整されることが多い. しかし, 酸性域では地熱発電機器が腐食により損傷する可能性があり, 薬剤投入法では薬剤を投入することによる経済的負担もある. さらに, 排水はそのまま地下に還元されるため, 地下環境への影響が懸念される[26],[27].

1. 3. 2 化学洗浄法

塩酸やフッ酸などの強酸を用いてスケールを溶解し, 除去する方法である[28]. 特にシリカに対しては, フッ化物イオンがシリカと反応し, シリカとフッ素の錯体を形成することでシリカスケールを溶解し, 除去する方法である. しかしながら, フッ酸は酸の中でも危険性の高い劇薬であり, また, シリカスケールの溶解除去のためには大量のフッ酸を使用するため, 危険性の高い洗浄作業となり, 大量の廃液の処理にも注意を要する[29].

1. 3. 3 ジェット洗浄法

高圧ジェット水を用いて物理的にスケールを除去する方法である[28]. 硬質のスケールに対しては効果がない問題がある. フッ酸による化学洗浄と併用される場合もある. また, 硬質のスケールに対しては, サンドブラストによる物理除去を用いる場合もあるが, サンドブラストではスケールの除去だけでなくスケールの付着した基材を摩耗減肉させることがあるため, スケール除去具合の調整には注意を要する.

1. 4 Diamond-Like Carbon の特徴と付着に対する従来研究

1. 4. 1 Diamond-Like Carbon の特徴

Diamond-like Carbon (DLC) 膜とは炭素を主成分とする薄膜材料の総称で、ダイヤモンド構造(sp^3 結合)とグラファイト構造(sp^2 結合)[30]からなり、耐食性と耐摩耗性[31],[32]を有する炭素系非晶質薄膜である。従って、腐食性で研磨性の環境を表す地熱蒸気中での使用に適している。また、非潤滑剤雰囲気[33]-[36]では低摩擦係数であり、相手材との相互作用力が低く、シリカスケールに対して低付着性能が期待できるものと考えた。DLC は、炭化水素前駆物質ガス[37]によって合成される水素含有 DLC ($a-C:H$)と、その硬さが約 20 GPa より高いか低いかに応じて非晶質炭素($a-C$)または四面体非晶質炭素($ta-C$)と呼ばれる水素を含まない DLC とに分類することができる。これらのコーティングは、従来研究に報告されているように、異なるトライボロジー特性を有する。例えば、 $ta-C$ は、最表面が sp^2 リッチに構造変化するため、高い sp^3 構造にかかわらず、低い摩擦係数(200°C または 300°C で 0.05 未満)を示した[38]。この構造変化は、 $ta-C$ のトライボロジー特性に影響を及ぼし、潤滑剤添加剤による $ta-C$ の摩耗促進効果が報告されている[39]-[42]。この現象は、モリブデンと炭素の間で過剰な黒鉛化または化学的相互作用によって引き起こされる。上記の化学的相互作用は、モリブデンおよび水素化 DLC[43]-[48]においても生じる。他にも、ドーピングする元素 (ホウ素[49]、窒素[50]、フッ素[51]など、金属、または遷移金属[52]-[54])によって DLC の種別を分類することができる。このように DLC は目的に応じて添加元素を適切に選択することにより高い摺動性や耐摩耗性などの特性を得ることができる。これらの従来研究の知見から、DLC への添加元素量の変更などによりその構造を変化させることでシリカに対しても低付着な DLC 構造の解明ができることを期待した。

1. 4. 2 Diamond-Like Carbon に期待する優位性/位置づけ

1. 2. 3 節で述べたように地熱発電におけるスケールは主にシリカで構成される。このことから、シリカの固体表面に対する付着性の観点、および地熱蒸気中における耐久性から DLC の位置づけを述べる。固体表面に対する付着を考慮する際の基本的な物理量として、等電点(Isoelectric point)が考えられる。地熱発電におけるスケールの主成分であるシリカ(SiO_2)の等電点は pH 2~4 である[55]。また、地熱発電で利用する熱水は通常 pH > 5 である[17]ことからシリカスケールの表面は負に帯電しているものと考えられる。一方、地熱発電機器では鉄鋼材が主に用いられており、高温水中においてその表面には Fe_3O_4 や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が形成される[56]。等電点は Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ともに pH 5~9 である[55]ことから、例えば pH5 の環境においてその表面は正に帯電しており、シリカ表面の負電荷と引き合い鉄鋼材の表面とシリカが付着することが考えられる。DLC の等電点は pH < 4 であることが報告されており[57]、pH > 5 の環境において DLC 表面は負に帯電しているものと考えられる。このことから、DLC は鉄鋼材と比較してシリカの付着が低減できることが期待される。ただし、等電点による付着性の観点から考えると等電点の低い SiO_2 同士によるシリカ付着低減が有効であることも考えられ、 SiO_2 コーティングもシリカの付着低減に対して有効であることが考えられる。しかしながら、 SiO_2 コーティングはコーティングの基材への密着性が低い課題がある。Hofrichter ら[61]は、ポリカーボネート基材と SiO_2 コーティングの付着性の改善のための中間層として、水素含有 DLC である a-C:H を用いることで SiO_2 コーティングの密着性を向上した。よって、DLC は SiO_2 コーティングよりも高密着性が得られるコーティングである。地熱発電機器は 20 年以上の運転を行うため、高密着化による耐久性向上は実用に向けて重要な要素である。これらのことから、シリカスケールの付着低減が期待でき、かつ、密着力が高く耐久性の高いコーティングとして DLC を用いた。

1. 4. 3 Diamond-Like Carbon における付着特性の従来研究

DLC への物質の付着に関しては、生体適合性の改善を目的として、血液や最近、細胞に対する低付着化の取組が散見される

[57] Vasconcelos J M, Zen F, Stamatina S N, Behan J A, Colavita P E. Determination of surface ζ -potential and isoelectric point of carbon surfaces using tracer particle suspensions. *Surface and Interface Analysis*, 2017; 49:8, 781-787.

[58]-[60]. これらの取組では、成膜法や成膜条件の異なる DLC を用いて、血液中のたんぱく質の付着量を評価し、DLC コーティングの付与により付着量が低減されることを明らかにしている。しかしながら、文献によって血液などの低付着化に適切な DLC の化学構造が異なっている。また、ポリカーボネートへの SiO₂ の付着性を向上させるための中間層として DLC を用いた研究[61]では、DLC により SiO₂ の付着強度が向上している。よって、付着対象は異なるものの、DLC により付着力が向上する場合と減少する場合があります。DLC 表面への物質付着低減に対して、最適な化学構造や付着メカニズムは明らかになっていない。以下に従来研究の知見を述べる。

Hofrichter ら[61]は、ポリカーボネート基材と SiO₂ コーティングの付着性の改善のための中間層として、X 線光電子分光法(XPS)による 40%の sp² 結合率と弾性反跳検出法(ERDA)による 56%の水素含有率を有する a-C:H を用いた。同研究は、a-C:H が SiO₂ と a-C:H 間における Si-O-C 結合の生成を促進し、DLC と SiO₂ 間の付着力が向上することを示した。しかし、DLC のどの構造がこの付着力向上に資するかは明らかにされなかった。このことから、DLC の化学構造によってはシリカが DLC に対して付着しやすくなる可能性があるため、シリカ付着低減のための DLC 構造の明確化が必要である。DLC に対する物質低付着化に関しては生体適合性に関する多くの研究も行われており、例えば、細菌、細胞、および血液の付着抑制が言及されている。特に、血球と DLC との生体適合性に関する従来研究では、sp²/sp³ 率と血液付着量の観点から、血液付着抑制に向けた DLC の最適構造が言及されており、下記に詳細を述べる。なお、“生体適合性”に関して、血液中のタンパク質が DLC に付着しない場合により良好であると定義される。Chen らの

[57] Vasconcelos J M, Zen F, Stamatina S N, Behan J A, Colavita P E. Determination of surface ζ -potential and isoelectric point of carbon surfaces

using tracer particle suspensions. Surface and Interface Analysis, 2017; 49:8, 781-787.

[58]は, sp^3/sp^2 比率と相関のある I_D/I_G 比を 1.5 から 1.8 に変更した a-C:H を用い, I_D/I_G 比の増加は血小板の付着を容易にし, 生体適合性が悪化した. このことから DLC 中の sp^3/sp^2 比率が生体適合性に影響したと考察している. Pandiyaraj[59]らは a-C:H を用い, sp^3/sp^2 比率を 0.9 から 1.0 に変更した. sp^3/sp^2 比率の増大により, 血栓の付着量が増加し, 生体適合性が悪化した. 対照的に, Logothetidis[60]は, sp^3 量が 20%から 80%に変化した a-C と a-C:H を使用し, 異なる知見を示した. sp^3 結合量が 40%~45%であったとき, 血栓の付着量が減少し, 生体適合性が改善された. また, sp^3 結合量が同じ 40~45%であっても, a-C:H 成膜時に負電圧印加されている場合と無印加の場合で, 生体適合性に差異が生じ, sp^3 結合量が 40~45%, かつ成膜時の電圧無印加である場合が最も生体適合性が良いことが示された. これらのことから従来研究では, DLC の基本的な構造的特徴である sp^3/sp^2 比率が, 生体適合性に影響を及ぼし得ることを示したが, その最適値は従来研究ごとに異なっていることがわかる.

上述のように, DLC の基本的な化学構造として論じられる sp^3/sp^2 率や水素含有量などにおいて, 従来研究ごとに最適値が異なっており, 物質の付着に対して最適な DLC の化学構造については, 統一的な結論は得られていない. また, 付着対象物質は異なるものの, DLC により付着が低減される場合と促進される場合があり, シリカ低付着化のための DLC 化学構造の解明およびシリカ付着メカニズムの解明は重要であるものと考えられる.

1. 5 本研究の目的

本研究の目的は, DLC の高い化学的安定性・低摩擦特定に着目し, 地熱発電において問題となるシリカスケールの低付着化指針を提案することである. これまでにシリカスケール付着を抑制することを目的とした研究は複数あり, 大部分がシリカを含有する熱水の成分に関する内容で, シリカが付着する固体表面材料の違いの影響に関する研究は未だに報告されていない. また, DLC への物質付着の従来研究から DLC の化学構造によりシリカの付着性が大きく変化することが懸念されている. そこで, シリカスケールに対して低付着な DLC の構造および DLC へのシリカ付着メカニズムを解明することで, シリカスケールの付着を抑制する DLC の化学構造の指針を提示することを目指す. なお, 各種材料を実プラントにおける地熱水に浸漬しスケールの付着特性を評価した取組が多くあるが, 地熱水の性状はサイトごとに異なり, また, 経年的に変化することから, 定量的連続的な評価が難しい. そこで, 地熱発電で形成されるスケールの析出付着をラボで再現し, 上述の問題を解決した上で, 下記の検討を行う.

- 地熱水の性状を模擬したシリカ過飽和溶液を用いて, 実プラントにて形成されるスケールの形態を模擬するシリカ付着試験手法を提案する.
- 膜結合構造の異なる DLC を用いて, シリカ付着量との相関を明らかにし, シリカ付着において支配的な DLC の化学構造を明らかにする.
- 第一原理計算および無欠陥/有欠陥のグラフェンによるモデル実験により, DLC における sp^2 結合, および sp^2 結合欠陥及び含有水素量とシリカの間に働く吸着力の関係を明らかにし, DLC に対する DLC 付着メカニズム明らかにする. これらのことによりシリカ低付着のための DLC の化学構造を提案する.

1. 6 本論文の構成

本論文は以下の5章から構成される。

「第1章 緒論」では、数ある発電方式の中で地熱発電の位置づけと特徴、構成などの背景を説明している。また、地熱発電の運用におけるスケール付着の課題を明らかにし、現状のスケール対策を説明している。また、本研究でシリカスケール低付着化に取り組む DLC コーティングに対する物質付着について従来研究と課題を論じ、本研究の狙いを記述している。

「第2章 実験方法」では、後述する第3章および第4章で用いた試料、実験方法および分析方法をまとめて記述している。

「第3章 シリカ低付着化に向けた DLC 最表層構造の解明」では、地熱発電所で析出付着するシリカスケール付着模擬試験手法を提案するとともに、組成の異なる DLC におけるバルクと最表層の構造の差異を明らかにした。加えて、DLC の最表層構造とシリカ付着量の相関を明らかにし、シリカ付着に寄与度の高い DLC の化学構造因子を考察した。

「第4章 DLC 内の sp^2 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明」では、第2章にて明らかになった低 sp^2 結合、高水素含有量の DLC がシリカに対して低付着となる原因を解明した。具体的には、実験としては、 sp^2 結合のみで構成されるグラフェンを DLC の単純モデルとして用いて、グラフェン中の欠陥とシリカ付着位置の関係を明らかにした。加えて、シミュレーションとしては、第一原理計算を用いたグラフェンとシリカ間の吸着エネルギーの理論計算を実施し、実験結果と計算結果の整合性から、DLC におけるシリカ付着メカニズムを解明した。また、このシリカ付着メカニズムから、シリカの低付着化にむけた最適な DLC の化学構造を考察し、DLC 成膜指針を提案した。

第5章では、得られた成果を「結論」としてまとめた。

第2章 実験方法

本章では本研究にて用いた実験試料, 実験方法および分析手法を述べる. 2.1 ~2.3 節は「第3章 シリカ低付着化に向けた DLC 最表層構造の解明」にて用いた実験方法, 2.4 ~2.7 節は「第4章 DLC 内の sp² 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明」にて用いた実験方法を記述している.

2.1 成膜基板および DLC 試料

本研究では, DLC の基板として地熱蒸気タービン翼材またはシリコンウェハ(100)を用いた. 地熱蒸気タービン翼材料は 13%Cr 鋼(JIS SUS420J1)である. これら基材に対して窒素含有量の異なる ta-CN_x[62],[63]と水素含有量の異なる a-C:H を成膜した. ta-CN_x 成膜には, イオンビームアシストフィルタードアーク成膜(IBA-FAD)装置を使用して, 窒素ガス流量の変化により, 異なる窒素含有量の ta-CN_x を成膜した. a-C:H の成膜には DC プラズマ CVD 成膜装置を用いて, 印加電圧の変化により, 異なる水素含有量の a-C:H を成膜した. 表 2-1 に DLC 成膜条件を示す. DLC の成膜手法は物理的真空蒸着法(Physical Vapor Deposition : PVD)と化学的真空蒸着法(Chemical Vapor Deposition : CVD)に大別されるため, PVD プロセスによる DLC の一例として ta-CN_x, CVD プロセスによる DLC の一例として a-C:H を用いた. 以下に成膜対象として, シリコンウェハと 13%Cr 鋼を用いている理由を述べる. シリコンウェハは a-C:H の基板として用いており, これはシリカ付着量評価の精度を向上させるためである. a-C:H はテトラメチルシラン(Si(CH₃)₄)ガスをを用いることで基材と a-C:H の間に中間層を成膜している. この中間層は 13%Cr 鋼から a-C:H が剥離することを防止するためのものである. この中間層が Si を含んでいるため, シリカ付着量評価に用いた SEM-EDX 分析ではシリカだけでなく中間層からも Si が検出され, シリカ由来の Si のみを分離することができない. そこで, シリ

カにも O が含まれているため、評価対象を Si でなく O とした。しかしながら、a-C:H を 13%Cr 鋼に成膜した場合、O はシリカだけでなく、鋼の腐食生成物にも含まれ、これを検出してしまう。これらのことから、腐食しない Si ウェハを基材として a-C:H を成膜したものを評価サンプルとして用いた。一方、ta-CN_x は中間層を設けておらず Si を含まないため、13%Cr 鋼上へ成膜し、シリカ付着量評価の指標として Si 検出量を用いている。

表 2-1 DLC の成膜条件

Type of coating	ta-CN _x	a-C:H		
Substrate	SUS420J1	Si wafer		
Deposition method	IBA-FAD	DC plasma CVD		
Back pressure, Pa	4.0×10^{-3}	40		
Arc current, A	50	-		
Bias voltage, V	-30 ~ -100	-700	-500	-400
Deposition time, min	15	15	30	45
Gas flow, sccm	N ₂ :0,5,10,15,20	Ar:12, CH ₄ :60		
Gas flow, sccm for intermediary layer		Ar:6, CH ₄ :30, TMS:2 (deposition time : 2 min)		

2. 1. 1 Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) 成膜装置

本研究では、ta-C 膜を成膜するためにフィルター型カソード真空アーク (Filtered Cathodic Vacuum Arc, 以下 FCVA と表記)成膜装置を用いた。本研究では、株式会社オンワード技研のティ型フィルタードアークデポジション (T-shaped Filtered Arc Deposition Apparatus, 以下 T-FAD と表記)装置 VACS-110H を用いた。T-FAD 装置の外観図及び概略図を図 2-1 および図 2-2 に示す。一般的に、

アーク放電を用いた従来の PVD による成膜では、蒸着材をカソードにしてアーク放電を生じさせ、蒸着材をイオン化する。しかし問題点としてイオン蒸着時に発生する大量のドロップレットが膜に混入することによる膜質の悪化が課題であった。FCVA 装置では、磁場と電場を用いることで、チャンバーまでの輸送路を偏向させ、エネルギー状態の高いイオン化された粒子のみが基板に到達するように工夫がなされている。その時、中性粒子であるドロップレットは T 字型ダクトを直進するため成膜基板には到達しない。また、基板を取り付けたステージにバイアスを印加することでさらにイオンを加速させ、 sp^3 結合の割合が多い硬質な水素非含有の DLC を成膜する。このことにより、ドロップレットフリーで高硬度の ta-C 膜を成膜することが可能である。この ta-C 膜に対して窒素をドーピングすることで窒素含有 ta-C 膜である ta-CN_x 膜を成膜した。

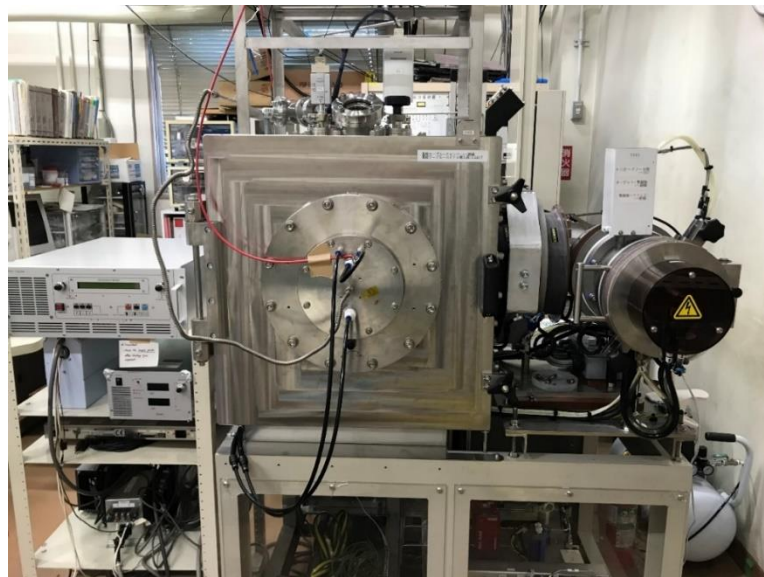


図 2-1 T-FAD 装置外観

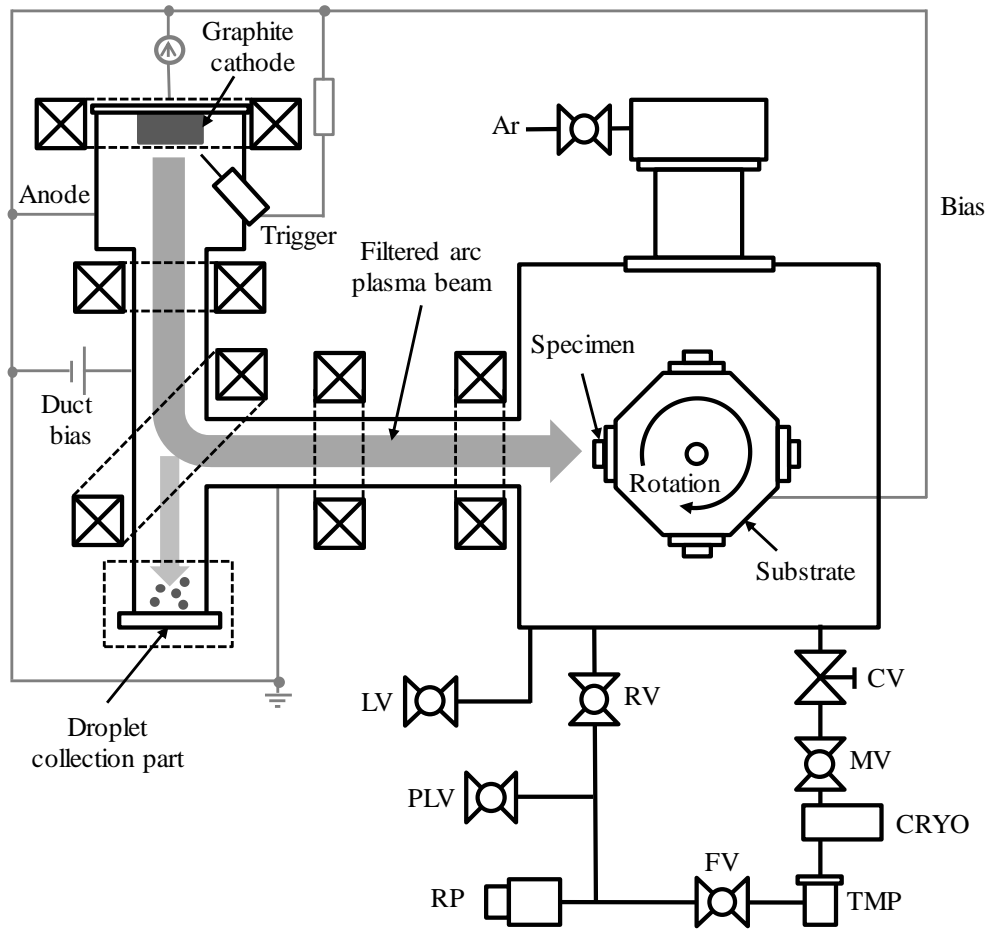


図 2-2 T-FAD 装置の構成図

2. 1. 2 T-FAD 装置と窒素イオンビーム照射を組み合わせた Ion Beam Assisted-Filtered Arc Deposition (IBA-FAD) 装置

本研究では ta-CN_x 膜を成膜するために T-FAD 装置に窒素のイオンビーム照射用イオンガンを取り付けたイオンビームアシスト成膜 (Ion Beam Assisted-Filtered Arc Deposition, 以下 IBA-FAD と表記) 装置を用いた。その概略図を図 2-3 に示す。FCVA 法による炭素イオンビーム蒸着とイオンガンを用いた窒素イオンビーム照射を同時に行うことで炭素及び窒素を含有する ta-CN_x 膜を成膜した。成膜中は基板ステージに取り付けられた回転機構を動作させることによって 2 方向からの成膜を可能とした。成膜方法の詳細は、先行研究[64]-[68]にて報告されているが、IBA-FAD 手順の重要性を以下に要約する。IBA-FAD は、アーク放電を適用することによって炭素ターゲットによって生成される高イオン化炭素を使用して炭素の sp³ 構造を形成できる。DLC 成膜面における膜欠陥 (ドロップレットと呼ばれる球状炭素) を抑制するため、ターゲット部にてイオン化された炭素は、電磁力により 90°の曲がった真空パイプを介して成膜基材に搬送される。DLC の摩耗、亀裂、および熱劣化要因となるドロップレットは電気的に中性であることから、電磁力による進行方向の曲げ効果を受けず直進し、ドロップレット捕集機構へ導かれる。また、成膜チャンバは、基材に面する窒素イオンビーム源を備える。基材は、接地されたチャンバに対して負の電圧印加するために、DC 電源に接続される基板ホルダ上に配置される。この基材への負電圧印加により、基板との炭素イオン衝突の速度を高めることができる。ta-CN_x 膜成膜の前処理として、本装置内にて基材をアルゴンイオンビームによりクリーニングを行っており、このプロセスによって吸着ガスや炭化水素および酸化層などの ta-CN_x 膜の密着性を阻害する不純物を除去している。

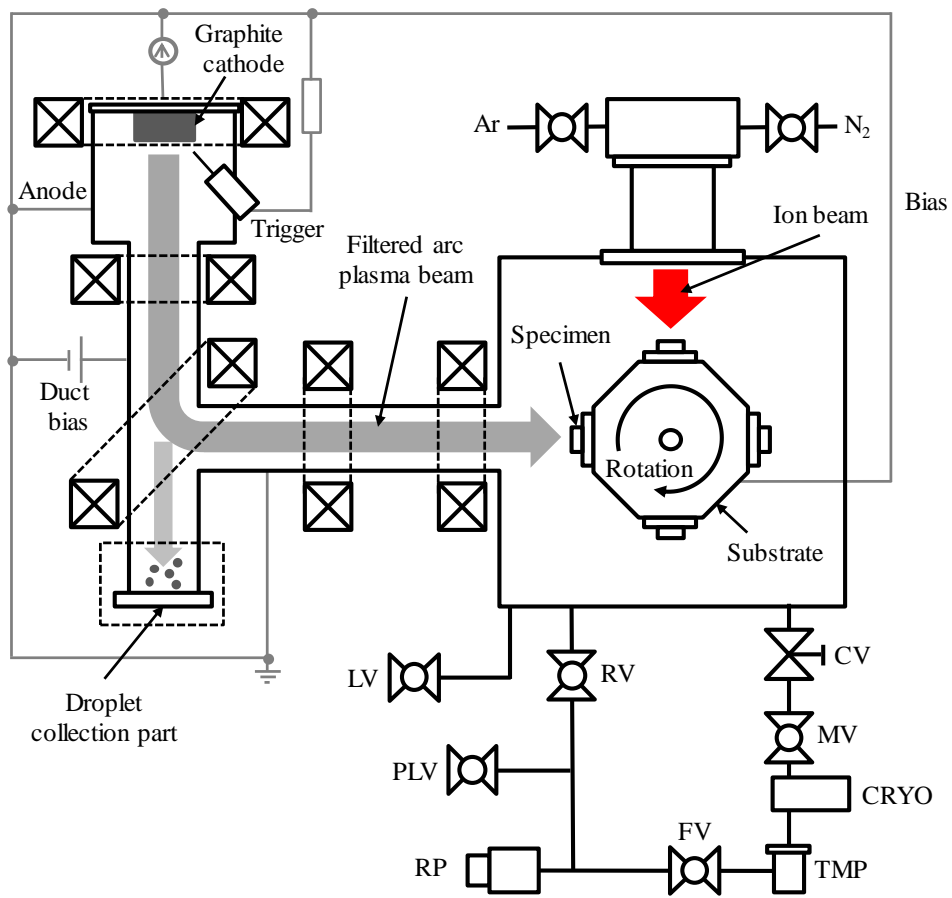


図 2-3 IBA-FAD 装置の構成図

2. 1. 3 DC プラズマ CVD 成膜装置

水素含有 DLC である a-C:H 膜については、原料ガスとしてメタンを用いて DC プラズマ CVD 成膜装置にて成膜を行った。a-C:H 膜中の水素含有量は、基材への電圧印加を-400 から-700V に変化させることによって変化させた。成膜用真空チャンバの外観と構成図をそれぞれ図 2-4 と図 2-5 に示す。真空容器中に DLC の主原料となるガスを導入し、プラズマを発生させる。プラズマ中の高エネルギー電子がガス分子と衝突し、ガス分子を解離することで化学的に活性なラジカル種が作られ、ガス分子やラジカルを電離することでイオンが作られる。それらのラジカルやイオンが次々と基材表面に吸着する、または入射して表面化学反応を起こすことで新しい化学構造を持つ薄膜を成長させる[69]。プラズマ CVD 法では原料ガスが基材表面を覆うように分布する。そのため、成膜源が基材に対して直線軌道で輸送される PVD 法では成膜出来なかった三次元的な複雑形状にも対応が可能であり、3次元形状物への成膜が PVD よりも優れる特徴がある[69]-[71]。

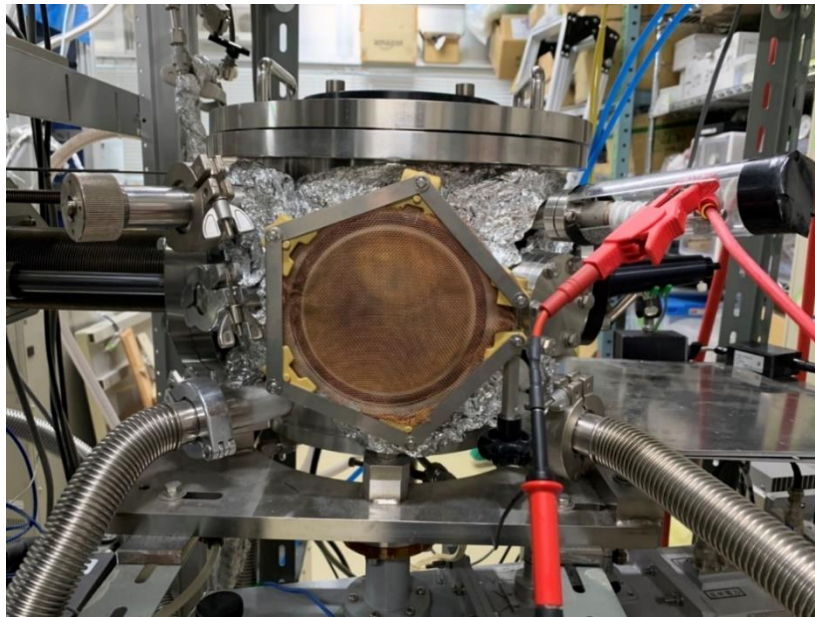


図 2-4 DC プラズマ CVD 装置外観

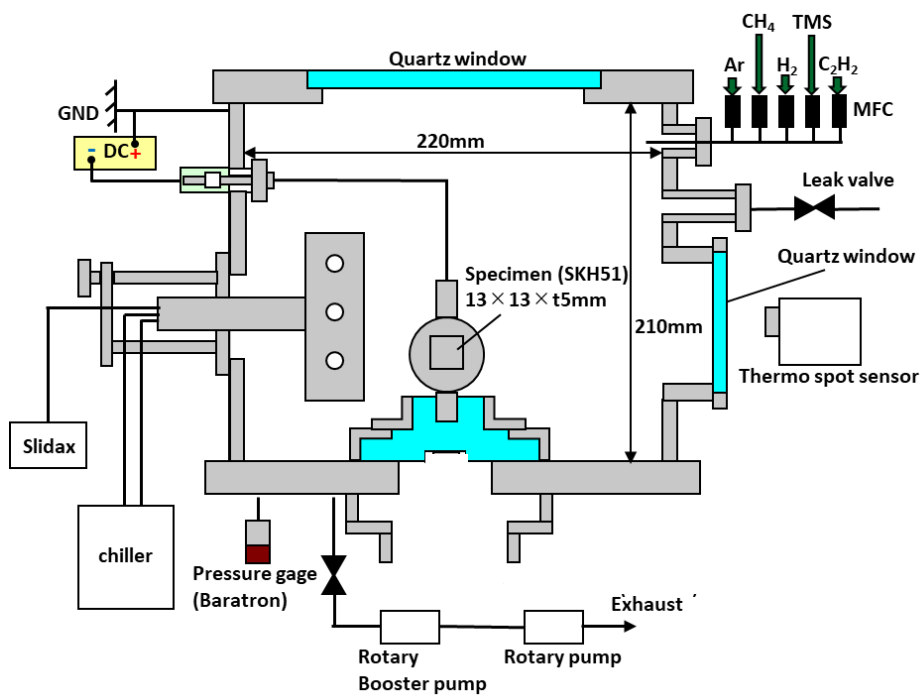


図 2-5 DC プラズマ CVD 装置構成図

2. 2 DLCの化学構造分析手法

2. 2. 1 ラマン分光分析

ta-CN_x および a-C:H 膜の化学構造を調べるために、化学構造を非接触・非破壊かつ容易に調べる手法であるラマン分光分析装置(日本分光, NRS-1000)を用いた。ある振動数の単色光を物質に照射したとき、元の振動数と同様の散乱光と、元の振動数と異なる振動数の光が観測される。元の振動数と同様の散乱光をレイリー散乱と呼び、そうでないものをラマン散乱と呼ぶ。さらに、ラマン散乱のうち、元の振動数よりも低い振動数のものをストークス散乱、高い振動数のものをアンチストークス散乱と区別する。入射光とラマン散乱光の振動の差をラマンシフトと呼ぶ。また、横軸にラマンシフト、縦軸に散乱光の強度をとったものをラマンスペクトルと呼ぶ。ラマン分光法とは、このラマンスペクトルから物質の分子構造や結晶構造などを知る手法である[72]。測定条件を表 2-2 に示す。

a-C:H 膜のラマンスペクトルの例を図 2-6 に示す。a-C:H 膜のラマンスペクトルは、 1350cm^{-1} 付近にみられる D ピークと、 $1500 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ の間にみられる G ピークの 2 つに分離できる[73]。この D ピーク位置や各ピークの強度比 I_D/I_G 比は、 sp^3 結合比率との相関が得られることが報告されている[30]。また、G ピークの半値幅である FWHM(G)は膜密度や硬度との相関が得られることが報告されている[74]。膜中に水素を含むことで蛍光(Photoluminescence: PL)成分がラマンスペクトルの強度に影響することが知られており、水素を多く含むほどベースラインの傾きが大きくなる。そのため、崔らはベースラインの傾き m と G ピークの強度を用いて、膜中の水素含有量を推定できること示した[73]。そのため本研究では、崔らが提案した式(2-1)を使用して膜中の水素含有量の推定を行った。

$$H\% = \begin{cases} 24.4 + 16.6 \log \{m/I(G)\} & \{m/I(G) \geq 0.59\} \\ 24.4 + 3.2 \log \{m/I(G)\} & \{m/I(G) < 0.59\} \end{cases} \quad (2-1)$$

表 2-2 測定条件

Configuration items	Measurement condition
Exposure time	15 sec
Cumulative times	2 cycles
Measurement range	900 - 2000 cm^{-1}
Magnification	20 times
Wavelength of laser	532 nm
Laser spot diameter	Approx. 4 μm

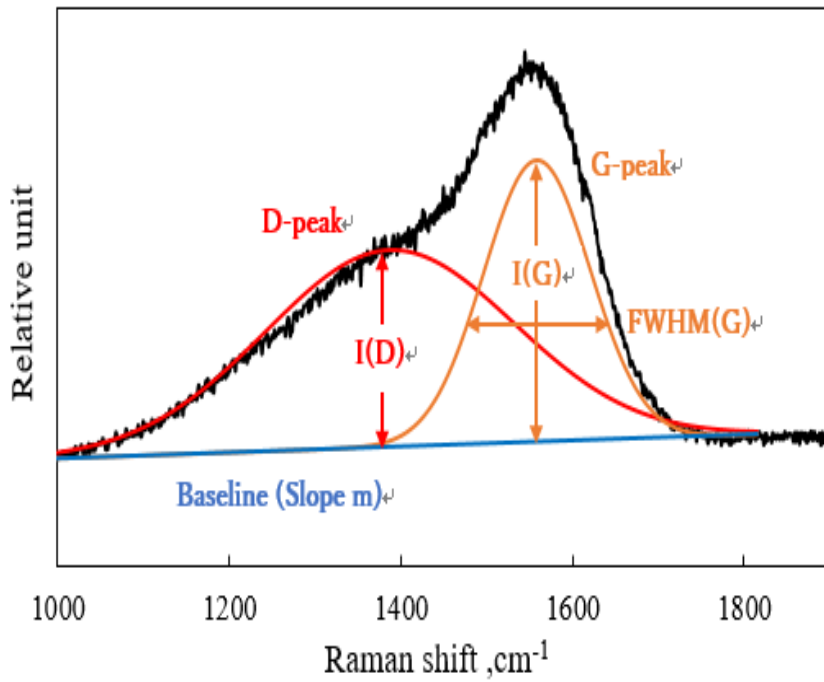


図 2-6 ラマンスペクトル例

2. 2. 2 X線光電子分光装置

シリカ付着試験前の ta-CN_x 膜の窒素含有量を明らかにするために、X線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いた。XPS は試験片に X線を照射することで、励起され試験片表面から放出される光電子を分光する手法である。XPS 分析においては一般的に試験片表面から数 nm の範囲に存在する原子の電子状態や化学結合状態に関する情報を取得することができる。本研究では XPS 分析装置としてアルバックファイ製 Quantum2000 を用いた。X線源として Al K α 線を利用し、光電子取り出し角は 45°であった。

2. 2. 3 電子スピン共鳴分析

ta-CN_x および a-C:H 膜のダングリングボンド数密度を明らかにするために電子スピン共鳴装置 (Electron Spin Resonance, 以下 ESR)を用いた。ESR の外観写真を図 2-7 に示す。本研究では Bruker 製電子スピン共鳴装置 EMP-9.5/2.7/P を用いた。試験片を磁場中におくと、不対電子のエネルギー準位が 2 つに分裂する(ゼーマン分裂)。そこにマイクロ波を入射すると、マイクロ波のエネルギーが不対電子の 2 つのエネルギー準位差と一致する波長で、不対電子がマイクロ波のエネルギーを吸収する[75]。この試験片中の不対電子が吸収するマイクロ波のエネルギー量と、ダングリングボンド数が既知の標準試料のエネルギー吸収量を比較することで不対電子の単位体積当たりの数を測定する。本研究ではシリコンウェハ上に成膜された ta-C 膜及び ta-CN_x 膜試験片を 2 mm×7~10 mm 程度の長方形に切り、それら 1~3 枚をガラス製の試験管の中に入れて装置の磁場発生領域に設置し測定を行った。

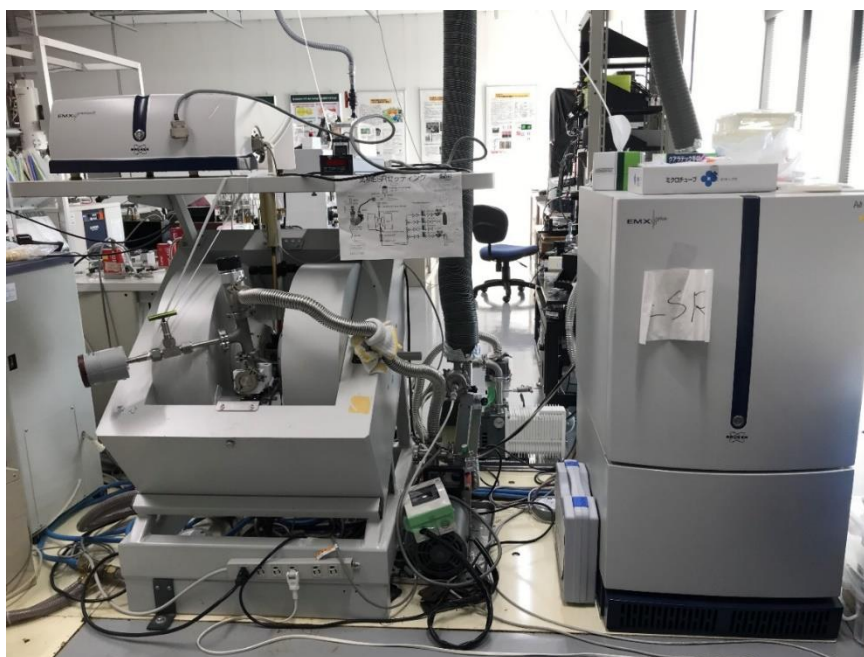


図 2-7 ESR の外観

ESR を用いたダングリングボンド数密度の算出手法について述べる。ESR での測定後、ESR スペクトルを磁場に対して2回積分した後、式(2-2)を用いてダングリングボンドを算出した。添え字の *s* は基準試料、*d* は今回測定を行った成膜試料を表す。

$$DB_d = \frac{\sqrt{p_s a_s g_s x_s t_s} i_d}{\sqrt{p_d a_d g_d x_d t_d} i_s} DB_s \quad (2-2)$$

DB: ダングリングボンド数

p: マイクロ波パワー, mW

a: 変調振幅, G

g: レシーバーゲイン

x : 積算回数

t : A/D 変換時間

i : 信号強度

基準試料として $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用い、この試料の実験値とダングリングボンド数から本実験で成膜した試料のダングリングボンド数を求めた。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の信号強度は 2.02×10^{10} 、ダングリングボンド数は 6.49×10^{18} である。

各 DLC 膜試験片の表面積及び触針式粗さ計で測定した膜厚から膜の体積を算出し、求めたダングリングボンド数から体積を除すことによってダングリングボンド数密度を算出した。

2. 2. 4 X線吸収微細構造分析装置

ta-CN_x および a-C:H の化学構造を明らかとするため、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, 以下 XAFS)分析装置を用いた。XAFS はあるエネルギー範囲の X線吸収スペクトルであり、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)と EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)とを総称した名称である。XANES は吸収端近傍の微細構造を意味し、対象原子の電子構造や原子価などの情報を得ることができる。EXAFS はそれより先の広いエネルギー領域(~1 KeV)にわたる吸収スペクトルの微細構造を意味し、着目原子の周辺原子数、種類および原子間距離等の情報を含む。

本研究ではあいちシンクロトロン(XAFS)分析装置を用いた。DLC膜の測定には BL7U ラインを利用して C K 吸収端 XAFS 測定を行い、全電子収量法(Total Electron Yield, 以下 TEY)及びオージェ電子収量法(Auger electron yield, 以下 AEY)を用いた。TEY では測定対象の表面 0 ~ 50nm, AEY では 0 ~ 2nm が測定深さとなることが示唆されている[76]。よって、TEY を ta-CN_x および a-C-H 膜のバルク構造, AEY を最表層構造分析手法として用いた。X線の入射角は 35°であった。TEY 法及び AEY 法による DLC 膜の XAFS スペクトル解析方法について述べる。図 2-8 に AEY 法による DLC 膜の XAFS スペクトル波形分離解析例を示す。測定スペクトルに対して Voigt 関数を適用してフィッティングを行い、 π_1^* , π_2^* , π_3^* , σ_1^* 及び σ_2^* と波形分離を行った。 σ_3^* は C-C 結合長ばらつきに起因し非常にブロードな非対称スペクトルを形成するため、非対称 Voigt 関数の合成によりフィッティングを行った。直接光イオン化(I.P.)に起因する成分は step 関数を適用し、I.P. = 288.2 eV として固定した。尚、 π_1^* , π_2^* , π_3^* , σ_1^* 及び σ_2^* のピーク位置及び FWHM はそれぞれの試験片間で概ね固定した。

285 eVにみられるピークは sp^2 結合のみに存在する $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因しており、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移を検出することで DLC 膜中の sp^2 結合比を求めることができる[77]. 本研究では次式に示すように、 $1s \rightarrow \pi^*$ のピークの積分強度(I_{π^*})とスペクトル全積分強度(I_{all})の比 (I_{π^*}/I_{all})により測定スペクトル中の sp^2 結合起因のピークの存在比を算出する、高配向熱分解グラファイト(Highly oriented pyrolytic graphite, 以下、HOPG)の I_{π^*}/I_{all} は sp^2 結合量 100%であると定義できるため、HOPG と ta-CN_x および a-C:H 膜中の I_{π^*}/I_{all} の比をとることで ta-CN_x および a-C:H 膜中 sp^2 結合量を評価する指標として $sp^2/(sp^2+sp^3)$ を算出した[77].

$$\frac{sp^2}{(sp^2 + sp^3)} = \frac{I_{\pi^*DLC}/I_{all DLC}}{I_{\pi^*HOPG}/I_{all HOPG}} \quad (2-3)$$

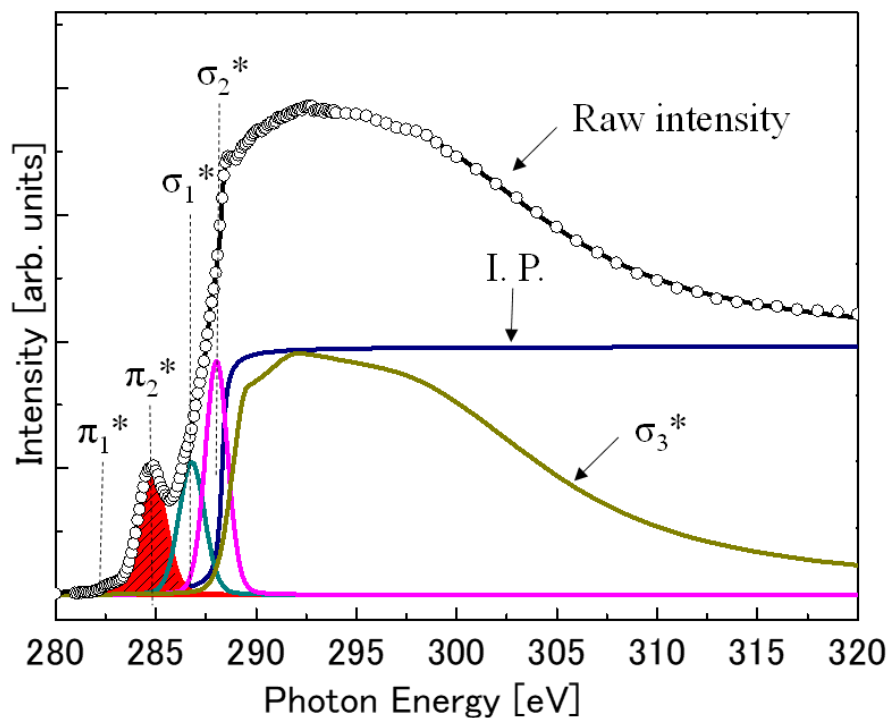


図 2-8 XAFS 分析によるスペクトル例

2. 2. 5 弾性反跳検出分析

DLC 膜の水素量を測定するために弾性反跳検出分析 (Elastic Recoil Detection Analysis : ERDA) を使用した。測定には神戸製鋼所製 HRBS500 を用いた。ERDA は試料表面に加速されたイオンを入射させ、反跳された標的元素を検出する手法である。入射イオンおよび反跳粒子のエネルギー損失の値を高精度で深さの尺度に換算できるため深さ分析が可能であること、反跳した水素原子を直接測定することから、定量性および分解能に優れており、CVD ダイアモンドに対して 0.1 nm の分解能にて水素量の深さ分布を測定できることが報告されている[78]。本研究では入射イオンに 480keV の N^+ を使用し、入射角 70° 、散乱角 30° とした。水素量の深さ方向定量に関しては下記のように解析を行った。解析では試料の最表面の原子 1 層は表面汚染層(原子数比でおよそ C:H=1:2)が存在すると仮定した。図 2-9 に ERDA によるスペクトル例を示す。ERDA では表面から反跳した水素は高エネルギー、深い領域から反跳した水素は低エネルギーで検出される。縦軸の収量は水素原子の面密度(atoms/cm²)として測定される。このスペクトルを1原子層毎の薄い層の重ね合わせと考えガウスフィッティングを行うことで、深さ方向の水素量プロファイルを算出する。図 2-10 に ERDA スペクトルのフィッティングイメージを示す。このガウスフィッティングから各深さにおける水素量をプロットし水素量の深さ方向プロファイルに変換できる。

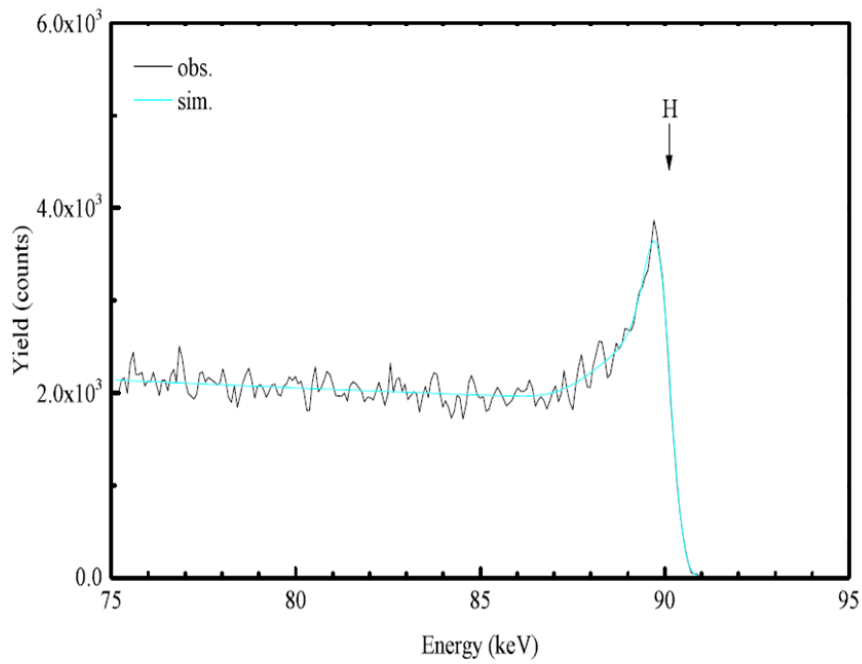


図 2-9 ERDA によるスペクトル例

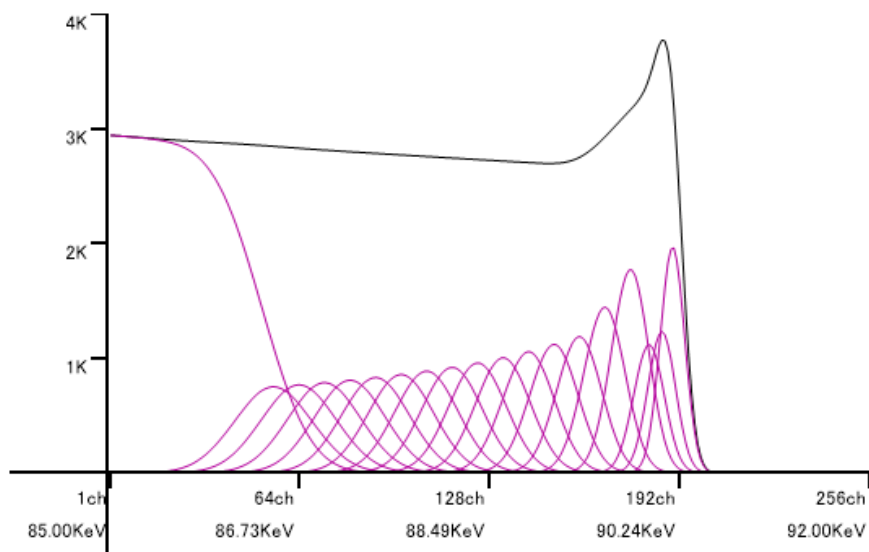


図 2-10 ERDA スペクトルのフィッティング例

2. 2. 6 接触角測定法

接触角を測定するために $\theta/2$ 法 (a half angle method) を用いた。 $\theta/2$ 法では液滴直径と液滴の高さを測定することで接触角を求めることが可能である。 $\theta/2$ 法の概要図を図 2-11 に示す。液滴を球面の一部と仮定すると、接触角は液滴の頂点、液滴の端点及び液滴底面の中心点がなす角の 2 倍であることが幾何学的に導かれる(式(2-5))。これらを利用することで接触角の導出が可能である[79]。

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{h}{d/2} \quad (2-4)$$

$$\theta = 2 \tan^{-1}\left(\frac{2h}{d}\right) \quad (2-5)$$

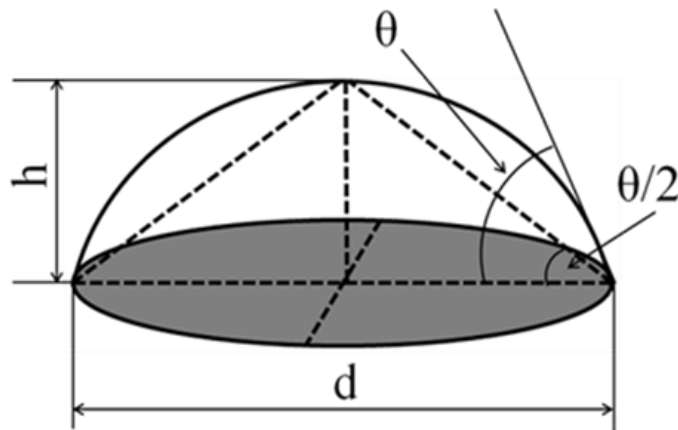


図 2-11 液滴モデル

SUS420J1 及び各 DLC 膜の表面エネルギーを算出するために Owens と Wendt の式を用いた. Owens と Wendt の式において表面エネルギーは, 固体試料表面に対して 2 種類の異なる液滴を凝集させそれぞれの固体と液体の接触角を測定することによって算出できる. 以下に Owens と Wendt の式の導出過程について述べる. Owens と Wendt の式の導出するための式(2-6)(Young の式)及び式(2-7)(Owens の式)を以下に示す. また, Young の式における平面上の液滴モデルを図 2-12 に示す.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2-6)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^h \gamma_l^h} \quad (2-7)$$

γ_{sv} : 固体-気体の表面エネルギー

γ_{lv} : 液体-気体の表面エネルギー

γ_{sl} : 固体-液体の界面エネルギー

θ : 固体-液体の接触角

γ_s^d : 固体試料の表面エネルギー分散力成分

γ_s^h : 固体試料の表面エネルギー水素結合成分

γ_l^d : 液体試料の表面エネルギー分散力成分

γ_l^h : 液体試料の表面エネルギー水素結合成分

Young の式は固体-気体, 液体-気体及び固体-液体の界面エネルギーのつり合いを表している. また, Owens の式は液体と固体の表面エネルギーは分散力成分

γ_d と水素結合力成分 γ_h とに分離できるという考えから作られた式である。この Young の式と Owens の式から式(2-8)(Owens と Wendt の式)が得られる。

$$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_{lv}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^h} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^h}}{\gamma_{lv}} \right) - 1 \quad (2-8)$$

この式における未知数は固体試料の表面エネルギーの分散力成分と水素結合力成分の 2 つであるので、表面エネルギーが既知である 2 種類の液体試料を用いて連立方程式を解くことによって固体試料の表面エネルギーを求めることができる[80]。本研究では液体試料として精製水及びジヨードメタンを用いた。それぞれの物性値を表 2-3 に示す

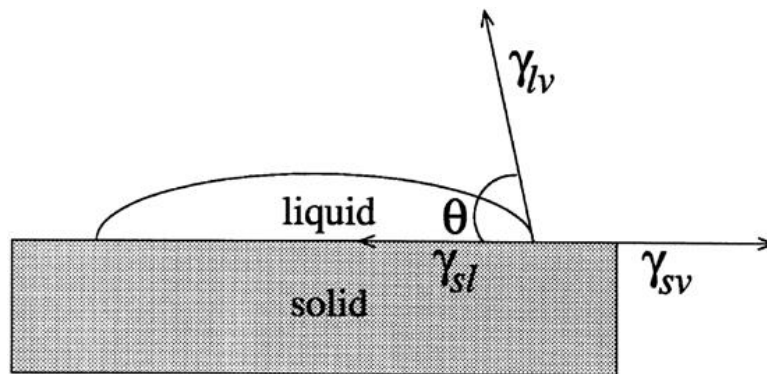


図 2-12 液滴モデルと表面エネルギーの関係

表 2-3 精製水及びジヨードメタンの物性値

	γ_{lv}	γ_l^d	γ_l^h
精製水	71.5	29.1	42.4
ジヨードメタン	46.8	46.8	0

2.3 シリカ析出付着模擬手法

2.3.1 シリカ付着試験法

DLC 膜表面に対する付着シリカ量を評価するために、実機を模擬した付着シリカを、地熱水の擬溶液から析出付着させた。表 2-4 は地熱模擬水の化学組成、図 2-13 はシリカ付着試験プロセスの概略図と写真を示す。地熱水を模擬してシリカの付着試験を行った先行研究[81]およびケイ酸の重合メカニズムを述べた先行研究で用いられた地熱模擬水の化学組成[21]を用いた。この試験溶液では過飽和のケイ酸溶液を生成することができ、また、pH をケイ酸の反応速度が最も速い pH 8.5 とすることで短時間でのシリカ析出付着の再現を狙った。以下にシリカ付着試験の手順を述べる。各 DLC 膜を 50°Cの地熱模擬溶液に 48 時間浸漬することで、ゲル状にシリカが析出する。実機では蒸気や地熱水の流れにより、このゲル状シリカは排出され残存せず、実機のシリカスケールの付着堆積とはモードが異なると考え、ゲル状シリカはろ過により除去した。ろ過した溶液中にサンプルを続けて浸漬し、50°Cで乾燥することで、溶液中のシリカの析出を促進させ DLC 膜上にシリカスケールを付着させた。上述のように、材料表面に付着したシリカは実機では蒸气流および地熱水流に曝されるため、これを模擬して流水で洗浄を行った。流水洗浄後に残存したシリカを実機同様に強固に付着したシリカと定義し評価対象とした。シリカ付着量の測定精度向上のため、この析出付着・乾燥・洗浄を 1 サイクルとして、計 3 サイクルのシリカ付着を行うことでシリカ付着量を増大させた。シリカの付着量の定量測定については、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX)を用いて、シリカの主成分である Si または O の検出量をシリカ付着試験前後の差異から測定した。SEM-EDX 観察では、5 つ以上の観察領域をランダムに選択し、各 DLC 膜について同じ観察倍率を設定した。図 2-14 に SEM-EDX

観察の模式図を示す. シリカ付着試験後の SEM-EDX による DLC 膜表面の元素分析により, シリカの主成分である Si 検出量および, DLC 膜では C, タービン材では Fe,Cr を基材元素検出量として下記の式からシリカ付着量を算出した. このシリカ構成元素検出量 M をシリカ付着試験前後で算出し, その差分をシリカ付着量と定義した.

$$M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_{Si}) \quad (2-9)$$

M シリカ構成元素検出量 [wt%]

I_{Si} i 視野目の Si もしくは O 検出量 [wt%]

表 2-4 シリカ付着試験条件

Imitated geothermal brine	Chemical component	NaSiO ₃ · 9H ₂ O : 40 mmol/L NaCl : 200 mmol/L
	pH	8.5: adjusted by HCl
		50
Silica precipitation	Temperature, °C	50
	Term, hr	48
Drying out	Temperature, °C	50
	Term, hr	48
Washing	Term, min	10

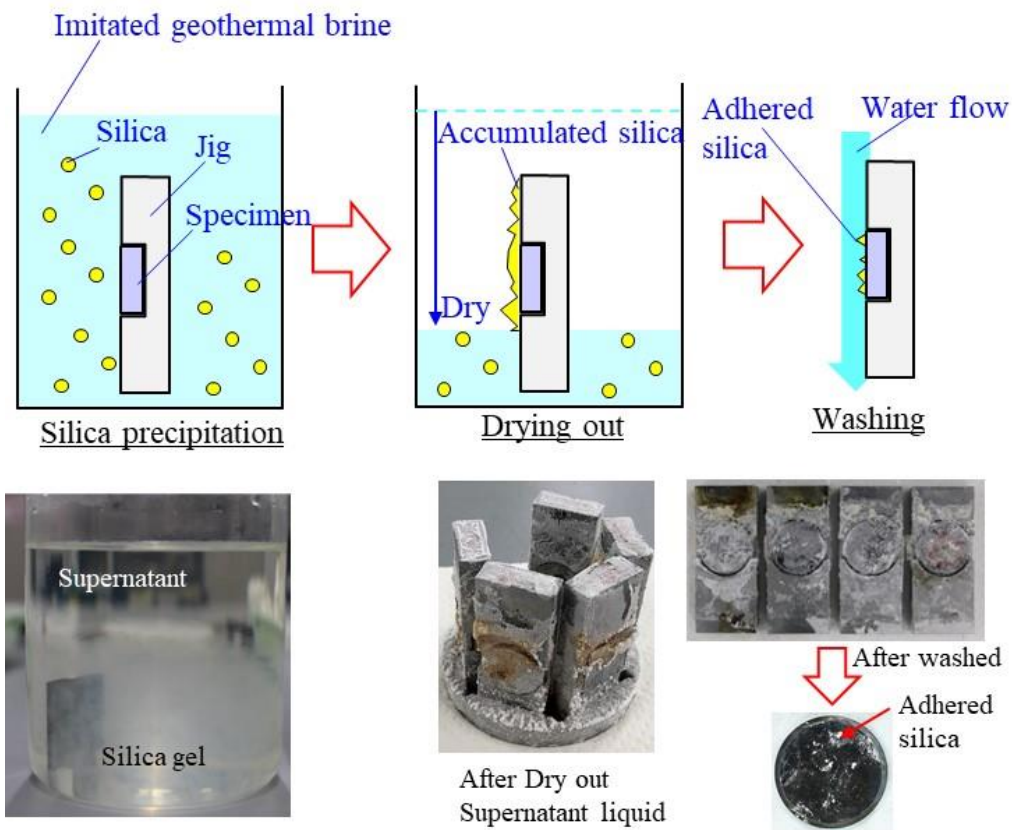


図 2-13 シリカ付着試験プロセスの概略図および写真例

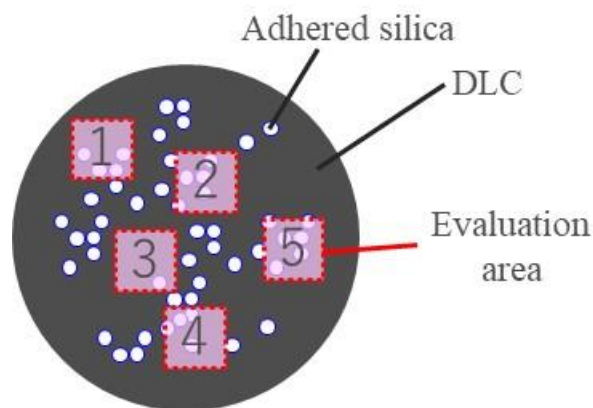


図 2-14 SEM-EDX によるシリカ付着量評価の模式図

2. 3. 2 実機比較によるシリカ付着形態の検証

前節のシリカ付着試験法の妥当性を検証するため、実際のシリカスケールと本付着試験法によって析出付着したシリカのマイクロ形態の比較を行った。図 1-6 に示したように実機では多数の球状の非晶質シリカが成長し材料表面を覆うことで膜状に成長している。このシリカ付着形態が再現されていることをシリカ付着試験後のシリカ付着形態のマイクロ観察により検証した。実機のシリカスケールとしては、国内地熱発電所の地熱水にて神戸製鋼所製の ta-C を成膜した 13%Cr 鋼を約 3.5 か月間浸漬したものの表面に形成されたスケールを比較対象とした。

2. 4 グラフェン試料

シリカ付着に及ぼす sp^2 結合中の欠陥の影響を確認するため、HOPG と CVD グラフェンを、それぞれ無欠陥と欠陥を含有した sp^2 結合を有するサンプルとして用いた。HOPG, CVD グラフェンともに sp^2 結合による 6 員環が面状に広がったシート構造(グラフェンシート構造)をしており、特に HOPG は結晶性の高いグラフェンであるため、標準試料として走査型トンネル顕微鏡(STM)の校正資料としても用いられるものである[82]。よって、 sp^2 結合のみを有するサンプルとして扱えることから、DLC 中に含まれる sp^2 構造の簡易モデルとして用いた。しかしながら、HOPG はその高結晶性により欠陥がほぼ含まれないと想定されることから、欠陥を含む sp^2 構造を有するサンプルとして CVD グラフェンを用いた。これは、銅箔上に CVD プロセスにより成膜を行うことで単原子層のグラフェンシートが得られる[83]-[86]もので、銅箔上に形成された単原子層グラフェンをシリコンウェハに転写したものが、半導体デバイス研究用の試料として入手できる。この CVD グラフェンからラマン分光測定による D-band が検出され sp^2 結合中に欠陥を含むことが示唆されており[83]、欠陥を含む sp^2 構造を有するサンプルとして CVD グラフェンを用いた。

図 2-15 に HOPG および CVD グラフェンの外観を示す。HOPG は単原子層のグラフェンシートが多層積層されたものであることから、評価する際には層間剥離により新生面を露出させ用いた。図 2-15 (a)は製造状態の HOPG であり、(b)は HOPG にテープを貼付け、引き剥がしを行った例であり、この手順によりテープ上に HOPG の新生面が露出したサンプルが得られる。HOPG はアライアンスバイオシステムズ製 438HP-AB を用いた。CVD グラフェンはアライアンスバイオシステムズ製 CVD-GRAPH-BN-SiO₂ -4P を用いた。これはシリコンウェハ上に六方晶窒化ホウ素(h-BN)、単原子層グラフェンの順に転写させたものであり、最表面は単原子層グラフェンが露出している。h-BN をシリコンウェハ、単原子層グラフェン間に挟んだものを用いている理由として、シリコンウェハ上に直接単原子層グラフェンを転写したサンプルでは後述するシリカ付着試験後に単原子層グラフェンが剥離してしまい、シリカ付着量の評価が難しかったため、単原子層グラフェンが剥離の剥離が少ない当サンプルを用いた。

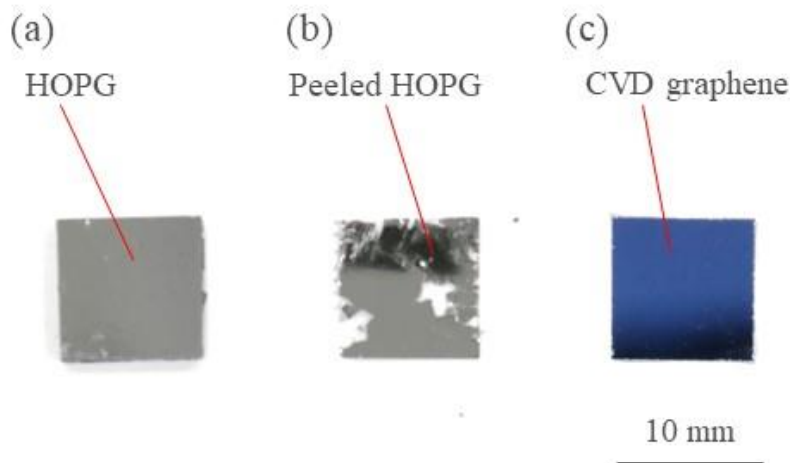


図 2-15 HOPG (a) 剥離前, (b) 剥離後 および (c) CVD グラフェンの外観

2. 5 グラフェンの sp^2 結合中の欠陥解析方法

2. 5. 1 ラマン分光分析

ラマン分光法装置(HR800, HORIBA)により, HOPG および CVD グラフェンにおける D バンドの検出有無により sp^2 結合中の欠陥の有無を確認した. 測定条件を表 2-5 に示す.

表 2-5 測定条件

Configuration items	Measurement condition
Exposure time	3 sec
Cumulative times	10 cycles
Measurement range	400 - 3000 cm^{-1}
Magnification	50 times
Wavelength of laser	633 nm
Laser spot diameter	Approx. 3 μm

2. 5. 2 電界放出型電子顕微鏡

電界放出走査電子顕微鏡(FE-SEM, Sigma VP, Zeiss 社製)を用いて, シリカ付着サイトの分布と sp^2 結合中の欠陥の相関有無を確認した. FE-SEM の観察モードとして二次電子(SE)検出器とインレンズ二次電子(In-lens SE)検出器を用いることでグラフェン中の欠陥分布を可視化した. 図 2-16 に二次電子(SE)検出器とインレンズ二次電子(In-lens SE)検出器の模式図を示す. SE 像は観察対象表面の凹凸情報を得ることに対して, In-lens SE 像では観察対象表面の電荷分布などの状態の差異を可視化できる手法である特にグラフェンの In-lens SE 像観察においては, グラフェン表面の仕事関数の差を画像コントラストとして検出することができる[87]. また, HOPG に対するアルゴンプラズマの照射により HOPG の仕事関数が増加することが報告されており, 当該研究では sp^2 結合中にダングリングボンドなどの欠陥が増加することでグラフェンの仕事関数が増加したと考察されている[88]. そのため, FE-SEM を用いた In-lens SE 像により sp^2 結合中の欠陥を可視化できると考え, シリカの付着分布と sp^2 結合中の欠陥の相関を確認した. HOPG および CVD グラフェンの最表面の状態観察のため, SE 像および In-lens SE 像は上記装置で可能な最低加速電圧である 2 kV にて観察を行った.

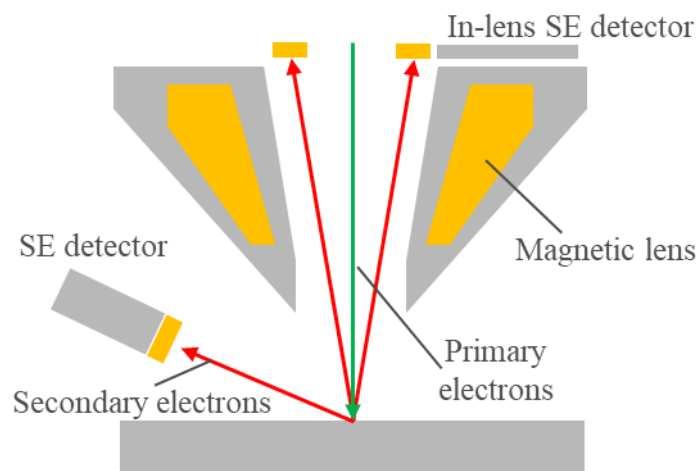


図 2-16 二次電子(SE)検出器とインレンズ二次電子(In-lens SE)検出器の模式図

2.6 シリカ析出付着模擬試験

HOPG および CVD グラフェン表面のシリカ形態を評価するため、2.3.1 節同様の手法にてシリカ付着試験を行った。表 2-6 にシリカ付着試験条件、図 2-17 にシリカ付着試験の模式図を示す。地熱模擬水の化学組成は2.3.1 節と同一であるが、浸漬時間が異なる。sp² 結合中の微細な欠陥へのシリカ付着の様子を捉えるため、析出付着初期のシリカを評価することを狙った。具体的には HOPG と CVD グラフェンの地熱模擬水への浸漬時間を 1hr とし、2.3.1 節にて行ったシリカ付着量加速のための乾燥工程を削除した。この手法により、グラフェン表面に見られたシリカを析出付着初期のシリカと定義し、評価対象とした。

表 2-6 シリカ付着模擬試験条件

Imitated	Chemical	NaSiO ₃ ·9H ₂ O : 40 mmol/L
geothermal	component	NaCl : 200 mmol/L
brine	pH	8.5: adjusted by HCl
Silica	Temperature, °C	50
precipitation	Term, hr	1
Washing	Term, min	1

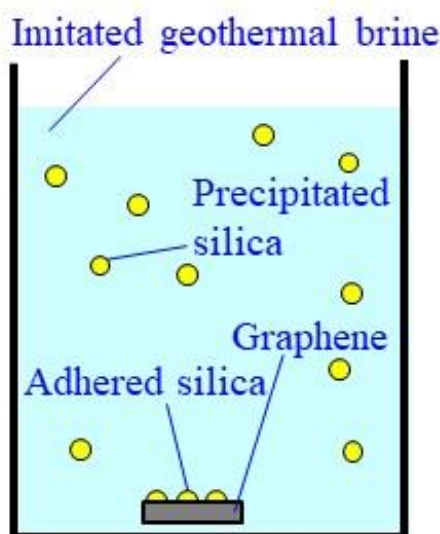


図 2-17 シリカ付着試験の模式図

2. 7 ケイ酸イオンとグラフェンシートとの間の吸着エネルギーの第一原理計算手法

グラフェンの sp^2 結合中の欠陥種とシリカの付着性を明らかにするため、第一原理計算によるグラフェン-ケイ酸イオン間の吸着エネルギー計算を行った。第一原理計算は基礎的な物理定数以外の実験値・経験則に依存しない量子力学に基づいた計算手法であり、実験値・経験則に由来する係数や補正式などを用いずに物理量の理論計算を行うことができ、本手法を用いてシリカの結晶構造を計算した先行研究もある[89]。本手法は原子間などの微小な相互作用の理論計算に適することから、グラフェン-シリカ間の吸着エネルギーの計算に用いた。6員環のグラフェンシート形状およびケイ酸イオンを計算対象とした。

グラフェンにおける sp^2 結合中の欠陥は、6員環のグラフェンシート形状から炭素原子1つを取り除くことにより行い、このことによりダングリングボンドを1つ有する炭素原子 3 ケを有するモデルを作成した。また、水素終端が吸着エネルギーに与える影響を調べるために前述のダングリングボンドを水素で終端した。計算には、欠

陥のないグラフェンシート, ダングリングボンドによる欠陥を有するグラフェンシート, ダングリングボンドによる欠陥を水素終端したグラフェンシートのこれら 3 種のモデルを用いた. グラフェンシートモデルに吸着させる物質はケイ酸イオンである. これは, シリカスケールはケイ酸の重合により析出付着すること, また, シリカ付着試験条件であるの pH 8.5 においては, ケイ酸およびケイ酸イオンが存在しており[21], 電荷を有するケイ酸イオンの方がケイ酸よりも吸着力が強い可能性があると考えたためである. ケイ酸イオンをグラフェンに吸着させた際の吸着エネルギー下記の式から算出した.

$$\Delta E = E_{ad} - (E_g + E_s) \quad 2-10$$

ΔE グラフェン-ケイ酸イオン間の吸着エネルギー [eV]

E_{ad} グラフェン-ケイ酸イオン吸着後の系のエネルギー [eV]

E_g グラフェンモデルの系のエネルギー [eV]

E_s ケイ酸イオンモデルの系のエネルギー [eV]

E_g, E_s はグラフェンシートモデル, ケイ酸イオンモデル単体のエネルギーである. E_{ad} はグラフェンシートの上に計算イオンを配置し, 構造緩和させた後のエネルギーを表している. 本計算では, ケイ酸イオンにおける O 原子とグラフェンの C 原子が約 1.7Å 程度離れている状態を初期配置とし, ケイ酸イオンのすべての原子について構造緩和を実施した. ただし, 水素終端を考慮したグラフェンにおいては E_g の計算の際に構造緩和を行っている. E_{ad} と $(E_g + E_s)$ の差分をグラフェンに対するケイ酸イオンの吸着エネルギー (ΔE) と定義した.

すべての電子状態計算は平面波基底とノルム保存擬ポテンシャル[90]により実施し, Quantum Espresso[91],[92]の code を使用した. 電子状態計算において波動関数のカットオフエネルギーは 40Ry, 電荷密度のカットオフエネルギーは 480Ry と

した. 電子間交換相関項についてはスピン分極を考慮しない Generalized Gradient Approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke, and Ernzerhof [93]を用いた. また, vdW-DF[94]-[96]に基づいた非局所相関補正を加えている. k 点サンプリングはケイ酸イオンモデルでは $2 \times 2 \times 2$, グラフェンを含む計算モデルでは $2 \times 2 \times 1$ とした. 電子の占有数は Methfessel-Paxton 法を用いて 0.01Ry の smearing を入れている. グラフェン計算モデルを図 2-18 に示した. このモデルには炭素原子 112 原子が含まれている. また, 計算セルサイズは $17.19 \times 17.01 \times 31.70 \text{\AA}$ である.

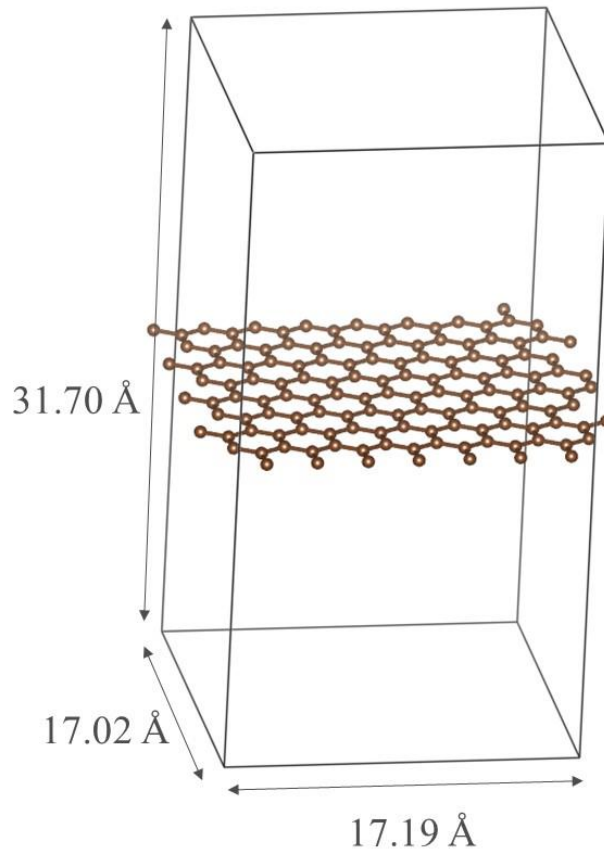


図 2-18 グラフェンの計算モデル

第3章 シリカ低付着化に向けた DLC 最表層構造の解明

3. 1 緒言

3. 1. 1 DLC 表面の低付着化における課題

1. 4. 3 節で述べたように DLC 中の sp^3/sp^2 比により SiO_2 や血液に対する付着性が変化することが示されているが、同じ物質に対する付着においても文献によりそれぞれ適切な sp^3/sp^2 比が異なっていた。特に Logothetidis[60]は同等の sp^3/sp^2 比を有する DLC においても成膜条件の差異により血液の付着性に大きな差異が生じることを示している。

この要因の一つとして、DLC の化学構造分析法が従来研究ごとに異なることが考えられる。1. 4. 3 節にて述べた従来研究では、Raman 分光法、XPS、分光エリプソメリー法を用いて sp^3 結合量を計算しており、分析深さは分析法によって異なる。加えて、高周波(RF)プラズマ化学蒸着(CVD)や RF マグネトロンスパッタリングのような数種類の成膜法が使用されていた。また、 sp^3 結合量を変化させるために使用される成膜条件も異なっており、成膜ガスや成膜時のバイアス電圧の差異にも差異がある。そのため、成膜法やパラメータの違いにより、DLC 内に sp^3/sp^2 や水素・窒素量について厚さ方向分布が存在する場合、解析方法によって異なる深さの DLC の化学構造を測定することとなる。付着は DLC 表面と物質界面の相互作用であるものと考えられるため、DLC の最表面構造が重要であると考えられる。よって、本研究では付着シリカ量と DLC 最表面構造との間の相関を明らかにすることが重要であると考えた。

本研究では、シリカ付着を抑制するための DLC の最表面構造を明らかにするために、水素または窒素含有量の異なる DLC を用いて、最表面とバルクの間の構造的差異の有無を明らかにした。次に、これらの DLC へシリカを析出付着させ、付着

したシリカの量と DLC 構造との間の相関を明らかにすることで、シリカ付着を低減するための最適な DLC 最表面構造を明らかにした。

3. 1. 2 シリカスケール析出付着模擬手法

1. 2. 2 節で述べたように材料表面への地熱スケール付着傾向に関して、地熱発電所における材料試験が数多く行われている。しかしながら、地熱水の性状は地域により千差万別であること、また、地熱水の性状は地熱発電所における重要情報であるため必ずしも公開されないこと、地熱水の性状は経年的に変化する場合もあることから、スケールの材料への付着性において連続的かつ定量的な評価が難しい。また、スケールを材料に付着させるための暴露時間も数か月単位と長く、速度感のある評価も難しい。そこで、ラボ実験で短時間実施可能なスケール付着模擬試験法を提言した。特に地熱スケールの主要成分であるシリカスケールの付着形態を再現するスケール付着試験手法を本研究では用いた。

3. 2 実験結果

3. 2. 1 DLC の化学構造

3. 2. 1. 1 DLC の成膜条件による化学構造変化

化学構造の異なる $ta-CN_x$ および $a-C:H$ をシリカ付着試験の評価対象とするため、成膜条件の変化により膜質の異なる $ta-CN_x$ および $a-C:H$ を得られることを確認した。図 3-1 に $ta-CN_x$ における成膜時の窒素ガス流量と N/C 比率の関係を示す。 $ta-CN_x$ において窒素ガス流量の増加により窒素含有量は増加していた。窒素ガス流量の増加により $ta-CN_x$ 中に取り込まれる窒素量が増加したものと考えられる。図 3-2 は、 $a-C:H$ における成膜時の印加電圧と水素含有量の関係を示す。水素含有量は 2. 2. 1 節の手法により推定した。バイアス電圧を減少させることで

水素含有量が増加した。これは、成膜時の印加電圧の差異によりイオン化した原料ガスの基材への衝突エネルギーが変化[74]することで含有水素量が増加したものと考えられる。これらの結果から、ta-CN_x では窒素量、a-C:H では印加電圧を変化させることで膜組成を変化できていることが確認できた。

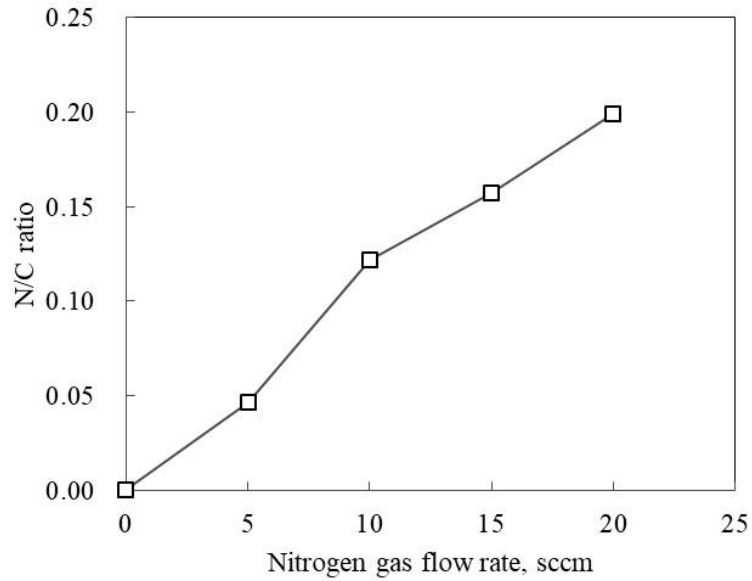


図 3-1 ta-CN_x における窒素ガス流量と N/C 比の関係

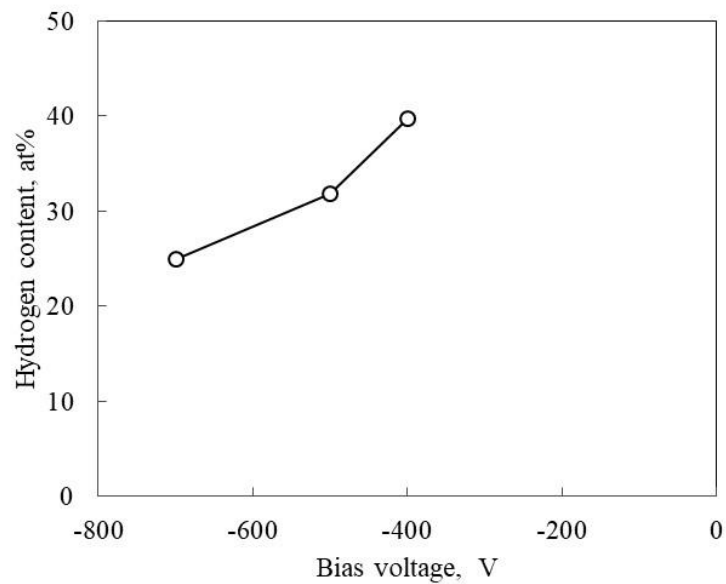


図 3-2 a-C:H におけるバイアス電圧と水素含有量の関係

3. 2. 1. 2 ta-CN_x および a-C:H における化学構造詳細

シリカ付着試験におけるシリカ付着量と DLC の化学構造の相関明確化に向け、ta-CN_x および a-C:H の化学構造を分析した。図 3-3 に ta-CN_x および a-C:H のラマンスペクトルを示す。図 3-4 に ta-CN_x における N/C 比もしくは a-C:H における H 量と I_D/I_G 比との関係を示している。a-C:H では、 I_D/I_G 比は、H の量が増えるにつれて減少し、ta-CN_x では、N/C 比率が増えるにつれて増加した。、ta-CN_x では含有窒素量および a-C:H では含有水素量と DLC 中の sp^2 結合率を示す I_D/I_G 比に相関がみられることがわかる。

DLC へのシリカ付着に関して、DLC 中の化学構造欠陥である炭素の未結合手(ダングリングボンド)が寄与する可能性があると考え、ta-CN_x および a-C:H 中のダングリングボンド量を測定した。図 3-5 に ta-CN_x および a-C:H の ESR 測定信号を示す。図 3-6 に ta-CN_x 中の窒素の量と a-C:H 中の水素の量とダングリングボンドの量との関係を示す。N/C 比率が 0.20 の ta-CN_x では、ESR 信号はノイズが多く非対称であり、ダングリングボンドの量の測定精度が低い可能性がある。これは窒素含有量の増加により ta-CN_x の電気伝導性が向上したためであることが考えられる。したがって、N/C 比 0.20 におけるダングリングボンドの数は参考値とした。a-C:H では、水素の量が増加するにつれて、ダングリングボンドの量はほとんど変化しない。ta-CN_x では、ダングリングボンドの量は窒素含有量の増加と共に減少する傾向が得られた。ダングリングボンド数の傾向は異なるものの、ta-CN_x ではおおよそ $1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3 - 1.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、a-C:H では $1.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 程度の多数のダングリングボンドを含んでいることがわかる。

さらに DLC の表面エネルギーがシリカの付着性に寄与する可能性も考えられるため、表面エネルギーも併せて測定を行った。図 3-7 に、ta-CN_x とタービン翼材の表面エネルギーを示す。各 ta-CN_x およびタービン翼材にておおよそ同等の表面エネルギーが得られており有意な差異は見られなかった。

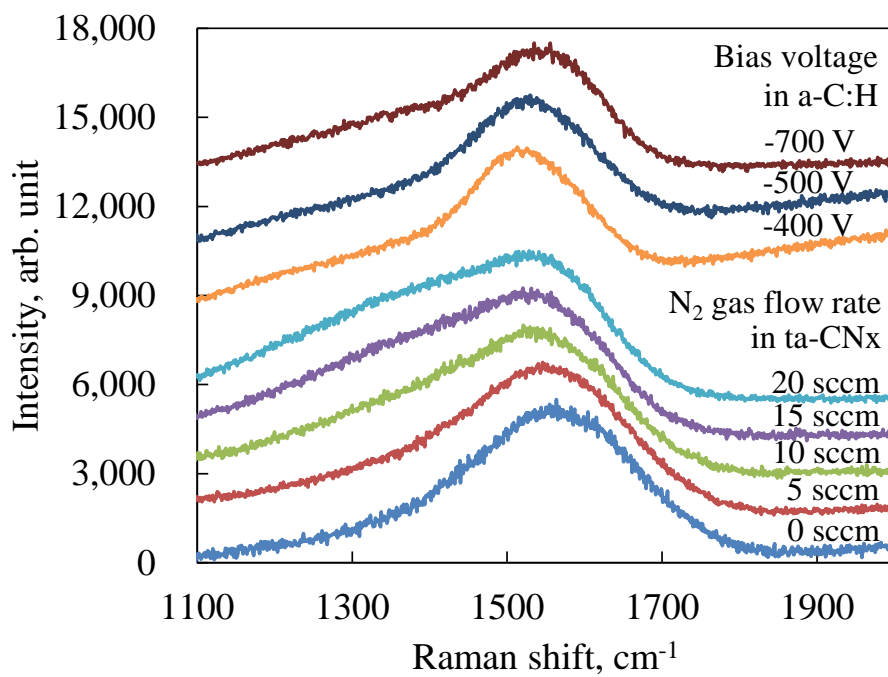


図 3-3 ta-CN_x および a-C:H におけるラマンスペクトル

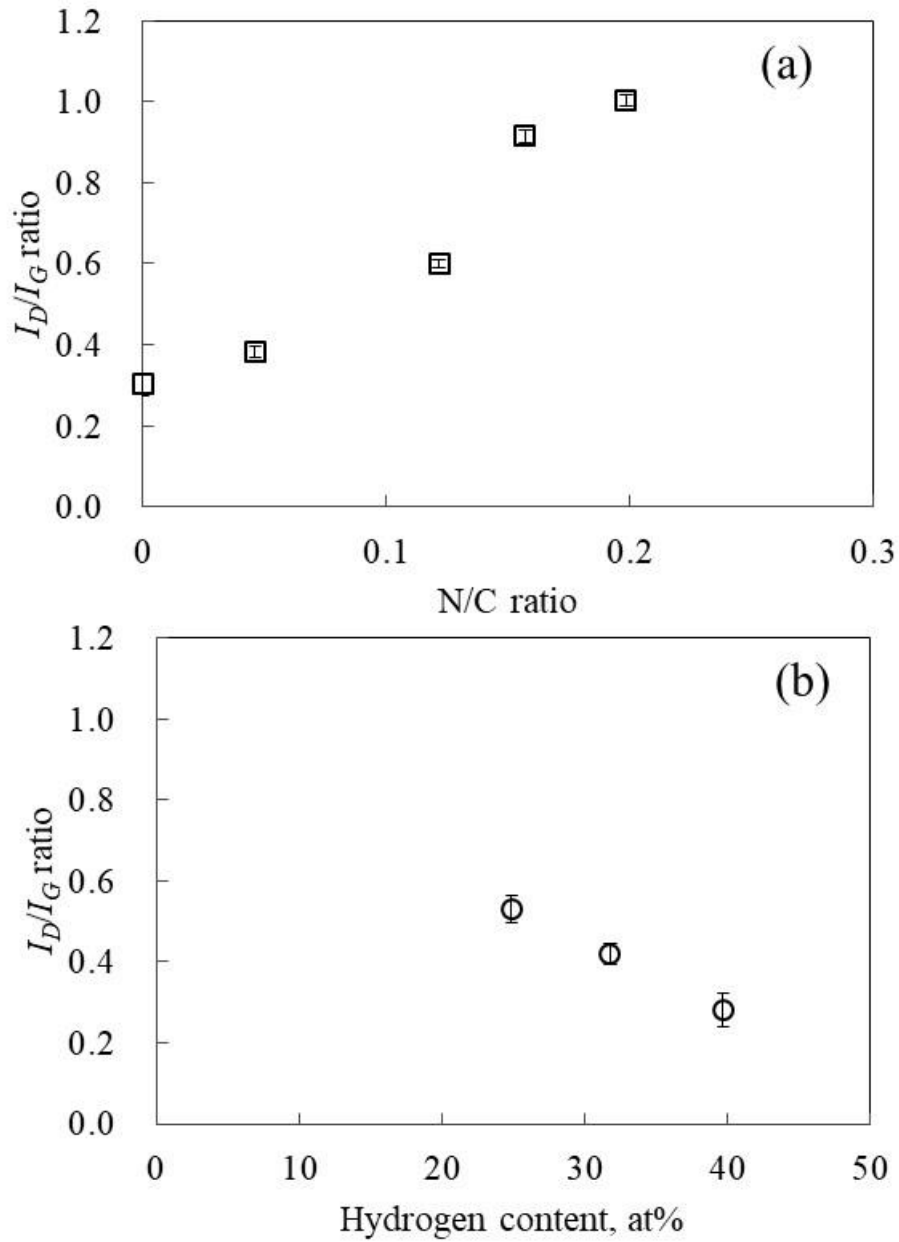


図 3-4 (a) ta-CN_x および(b) a-C:H における I_D/I_G 比

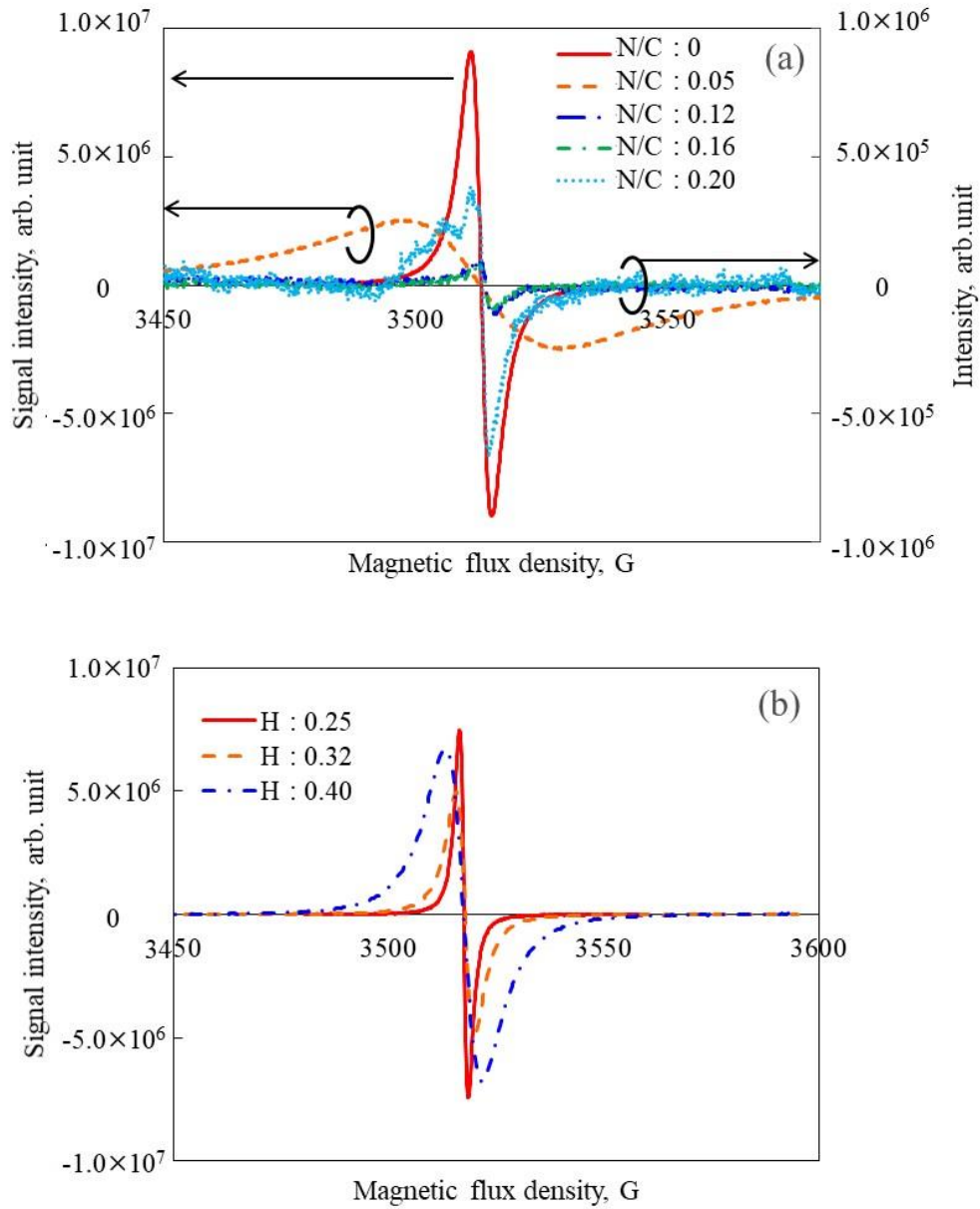


図 3-5 ESR による測定信号

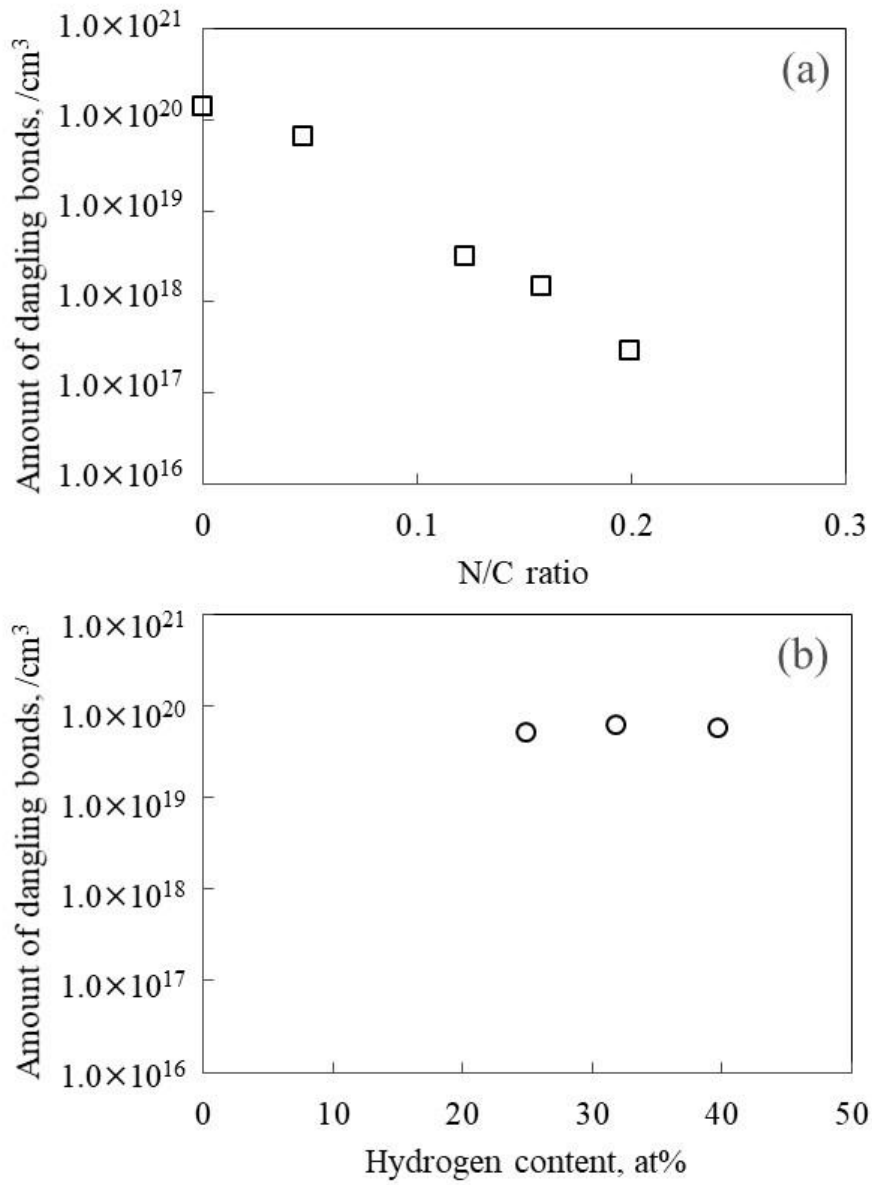


図 3-6 (a) ta-CN_x および(b) a-C:H におけるダングリングボンド量

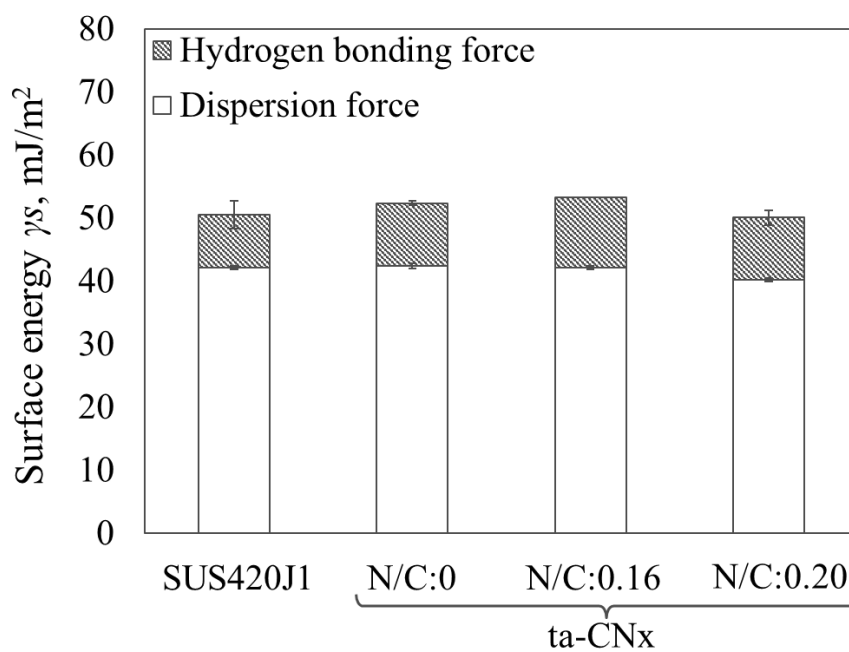


図 3-7 タービン翼材および ta-CNx における表面エネルギー

3. 2. 2 実機スケール比較によるシリカ付着模擬試験の妥当性

2. 3. 1 節に述べたシリカ付着模擬試験法によって実際の地熱発電所にて付着したスケールを模擬できていることを確認するため、地熱発電所の地熱水にタービン翼材に成膜した ta-C を浸漬し表面に付着したスケールとシリカ付着模擬試験により a-C:H に付着したシリカの形態比較を行った。図 3-8 に地熱発電所およびシリカ付着試験におけるシリカスケールの SEM 観察結果を示す。両者ともに球状の非晶質シリカが形成されていた。球状のシリカが表面全面を覆い膜状になっているものと、シリカが凝集し表面に付着しているものが地熱発電所およびシリカ付着模擬試験ともに見られており、シリカ付着試験によって、地熱発電所で形成されるスケールを模擬できているものと考えられる。地熱水を模擬したシリカ析出付着試験の先行研究[19],[21],[81]では、シリカの付着量の評価は行っているが、析出付着したシリカの形態観察は行っていなかった。本観察により、実機と類似した形態の非晶質シリカを析出付着可能なことを確認した。なお、非晶質シリカの直径は地熱発電所におけるスケールでは約 2 μm であることに対して、シリカ付着試験では約 0.2 μm であり、サイズが異なる。これは、シリカ付着試験が析出・乾燥の計 96 hr によって成長したシリカであることに対して地熱発電所のスケールは 3.5 か月(約 2700hr)にて成長したものであるため、経過時間の差異に起因するものと推察される。

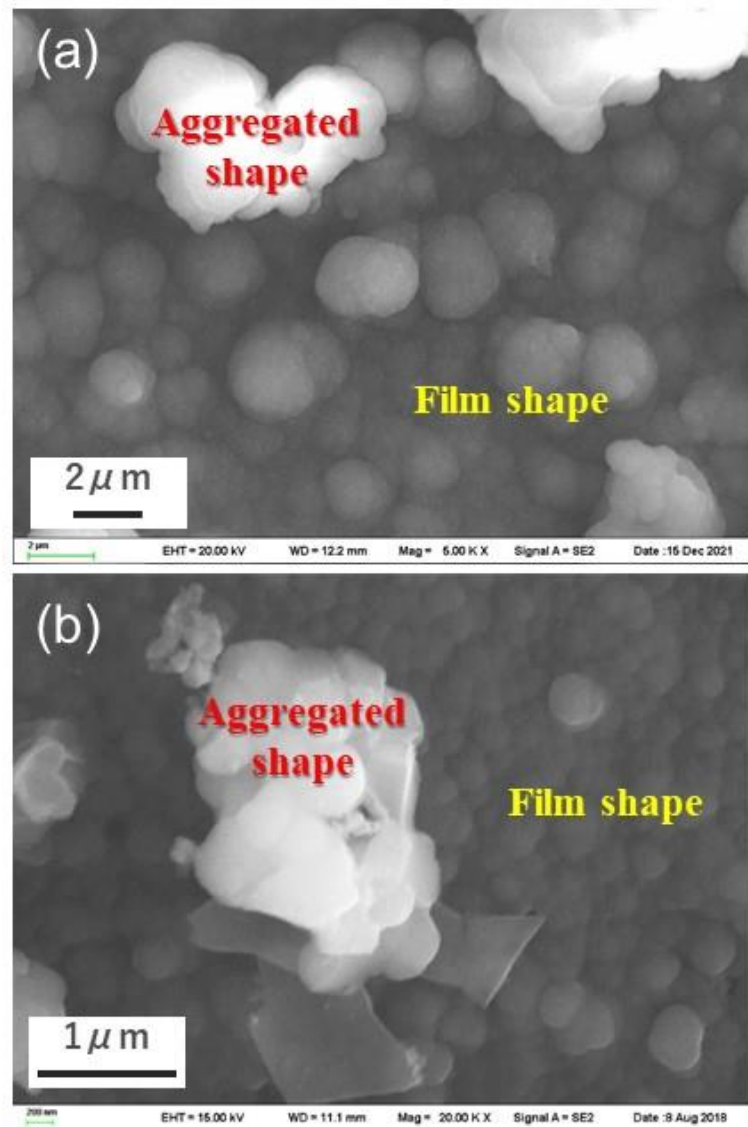


図 3-8 シリカスケールの形態

(a)地熱発電所, (b)シリカ付着模擬試験

3. 2. 3 各 DLC コーティング上の付着シリカ量および付着形態

各 DLC の化学構造とシリカ付着量の相関有無を確認するため、シリカ付着試験後のシリカ付着量およびシリカ付着形態を評価した。図 3-9 にシリカ付着試験後の写真を示す。白色領域は、シリカが付着した領域である。(a)タービン翼材では、表面全体が白色化し、シリカが全面的に付着していることがわかる。一方、ta-CN_x (b) ~ (f)および a-C:H (g) ~ (i)では白色の領域はまばらであり、シリカの付着が抑制されていることがわかる。なお、(e)ta-CN_x N/C : 0.16 では、シリカ付着模擬試験にて ta-CN_x が一部剥離したため、ta-CN_x の剥離領域は評価対象から除いた。図 3-10 に ta-CN_x および a-C:H のシリカ付着試験結果を示す。図中赤線はタービン翼材におけるシリカ付着量を示す。タービン翼材と比較して、付着シリカ量が ta-CN_x では3~22%, a-C:H では2~21%に減少した。ta-CN_x, a-C:H 共にシリカの付着を抑制できることを確認した。特に、ta-CN_x における N/C 比 0.12~0.16 と a-C:H における水素含有量 40%にて、付着シリカ量は著しく減少した。N/C 比または水素含有量と付着シリカ量との間に一意の相関は見られないが、シリカ付着量は特定の窒素含有量の ta-CN_x および水素含有量の a-C:H にて減少することを確認した。また、図 3-4, 図 3-6 に示したように、DLC の基本的な化学構造を示す I_D / I_G 比や DLC 構造中の欠陥量を示すダングリングボンド量は ta-CN_x における N/C 比や a-C:H における水素含有量と一意の相関がみられたことから同様に I_D / I_G 比やダングリングボンド量とシリカ付着の間に相関がみられない。図 3-7 に示したようにタービン翼材と各 ta-CN_x にて表面エネルギーは同等であったが、シリカ付着量は顕著に異なっていた。よって、I_D / I_G 比やダングリングボンド量と同様に表面エネルギーもシリカ付着量との相関がないことを示している。これらの結果は、シリカ付

着メカニズムが、表面エネルギーの寄与度の一般的な付着とは異なることを示している可能性がある。

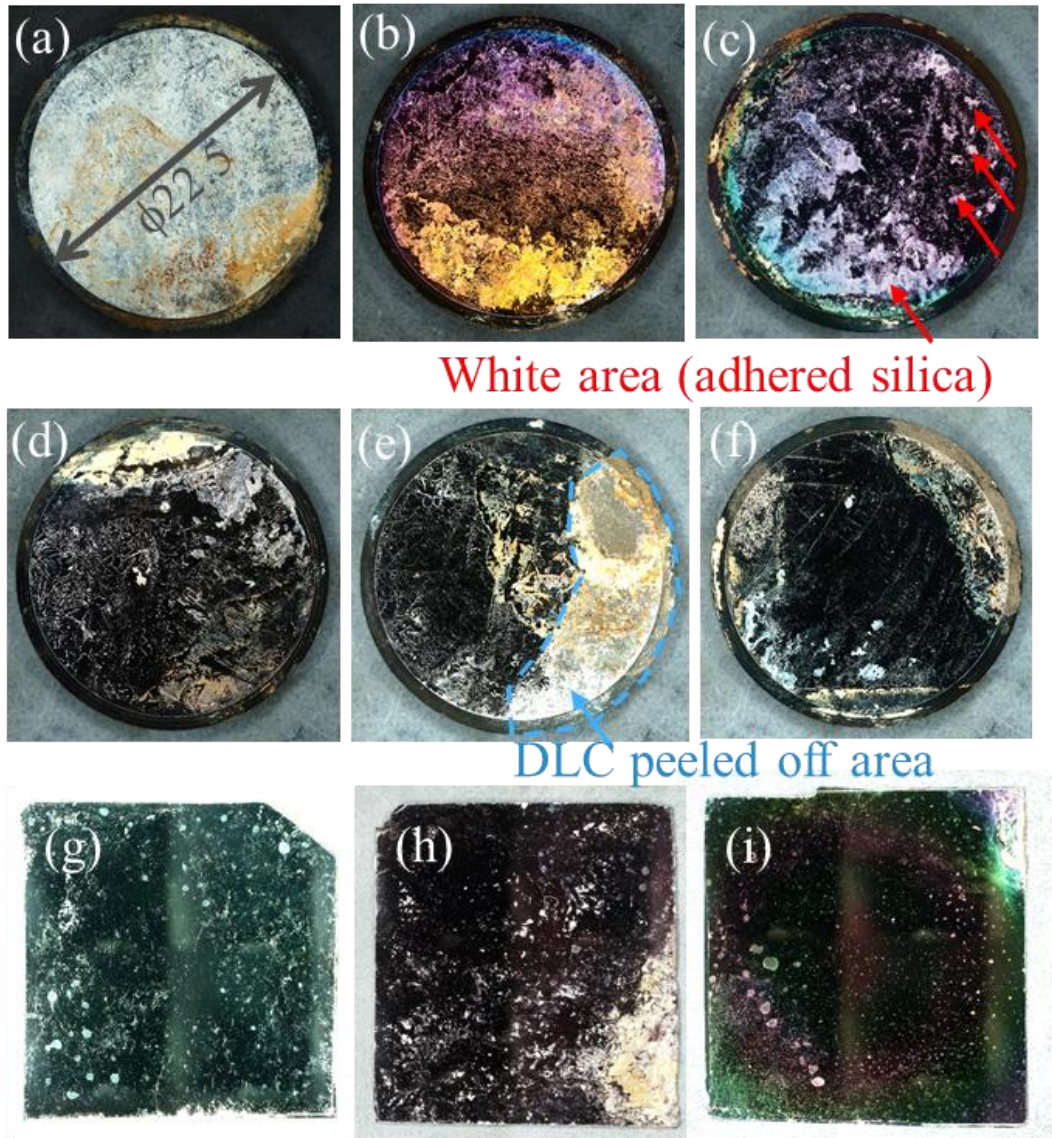


図 3-9 シリカ付着試験後の各サンプルの外観写真 (a)タービン翼材, ta-CN_x (b) N/C 比:0, (c) N/C 比:0.05, (d) N/C 比:0.12,(e)N/C 比:0.16, (f) N/C 比:0.20, および a-C:H (g)水素量:25%, (h) 水素量:32%, (i)水素量:40%

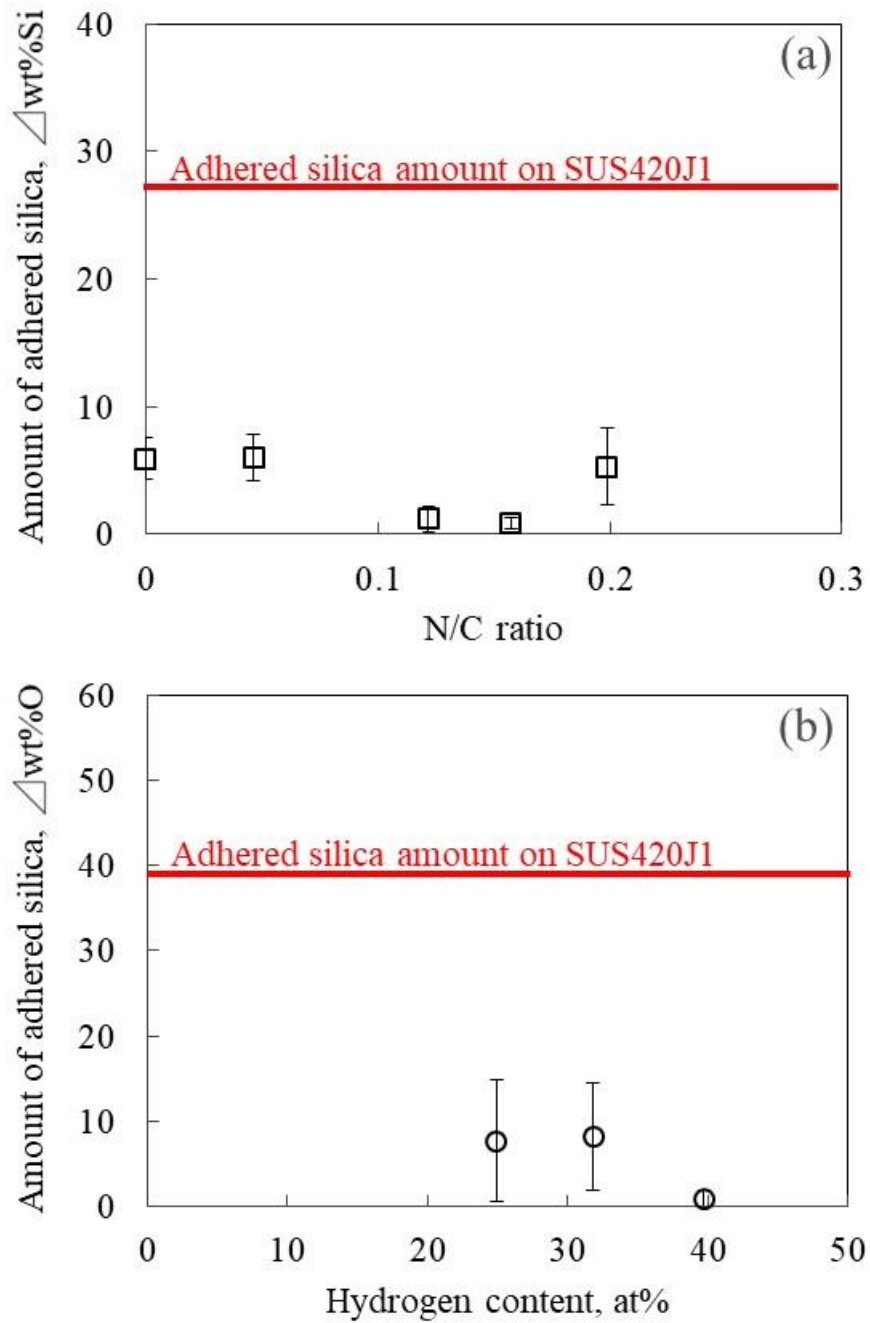


図 3-10 シリカ付着量(a) ta-CN_x, (b)a-C:H

ta-CN_x の N/C 比 0.12, 0.16 および a-C:H の水素含有量 40%にてシリカ付着量が特に低かったため、そのシリカ付着形態の確認を行った。図 3-11, 図 3-12 に ta-CN_x および a-C:H に付着したシリカの形態を示す。いずれも球状の非晶質シリカが付着していた。ta-CN_x では、付着量が多かった N/C 比 0, 0.05, 0.20 では全面的にシリカが付着していた。一方、N/C 比 0.12, 0.16 では、付着シリカの直径は N/C 比 0, 0.05, 0.20 よりも小さく、シリカの付着は部分的であった。これらのことから、N/C 比 0, 0.05, 0.20 ではシリカの直径が大きいことからシリカが脱落することなく成長したことが示唆されシリカの付着強度が高いものと推察される。また、シリカの付着も全面的に生じており、シリカ付着サイトが多いものと推察される。一方、N/C 比 0.12, 0.16 では付着したシリカの直径が小さく、部分的なシリカ付着であったことからシリカの付着力が小さく、シリカ付着サイトも少ないものと推察される。

a-C:H では、シリカ付着量の多い水素含有量 25, 32 %では微細なシリカが膜状に付着していた。また、膜状のシリカの端部は割れたような鋭角的な形状をしており、膜状シリカが割れ・剥離を生じたものと考えられる。一方、シリカ付着量の少ない水素含有量 40 %では、膜状のシリカは見られず部分的にシリカが付着している様子がみられた。シリカ付着量の少ない水素含有量 40 %ではシリカの付着力が小さく膜状シリカの残存を抑制することでシリカ付着量が低減したものと考えられる。

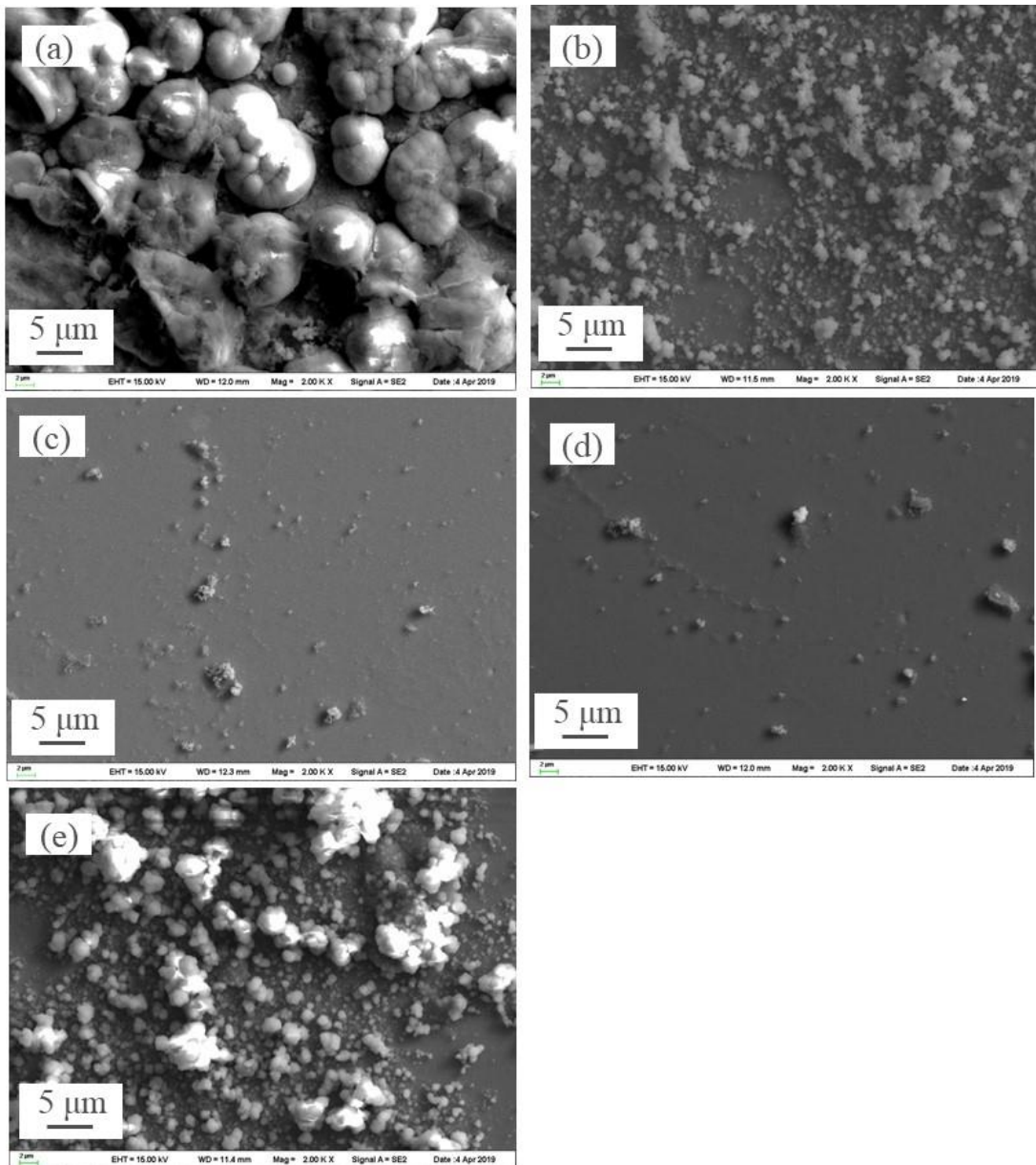


図 3-11 ta-CN_x 表面に付着したシリカの形態

N/C 比 (a) 0, (b) 0.05, (c) 0.12, (d) 0.16, (e) 0.20

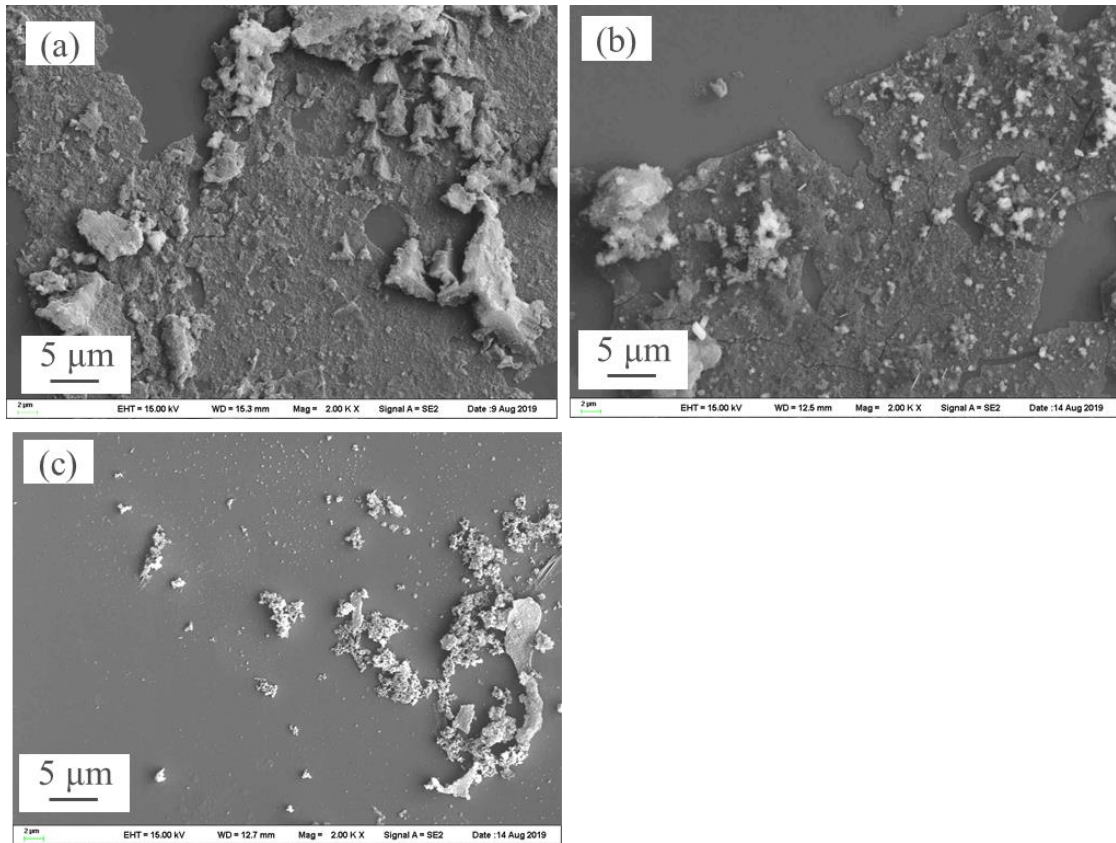


図 3-12 a-C:H 表面に付着したシリカの形態

水素含有量 (a) 25%, (b) 32%, (c) 40%

3. 2. 4 各 DLC コーティングのバルクと最表面の構造差異

シリカ付着においてDLCの最表層の構造が重要であると考えられること、ta-CN_x および a-C:H における N/C 比もしくは含有水素量や I_D / I_G 比, ダングリングボンド量とシリカ付着量の相関がみられないことから, XAFS, ERDA により最表面構造とバルク構造の違いを確認した. 評価対象はシリカ付着量の差異が大きかった N/C 比 0, 0.16, 0.20 および水素含有量 25, 40 %を選定した.

図 3-13 に XAFS による測定スペクトルを示す. AEY による測定スペクトルの測定深さは 0~2 nm であることから AEY による測定を最表層の化学構造と定義し, TEY による測定スペクトルの測定深さは 0~50 nm であることから TEY による測定をバルクの化学構造と定義した. 図 3-14 は ta-CN_x および a-C:H の sp² 結合量を示す. 2. 2. 4 節で述べたように 285 eV におけるπ*結合ピークについて HOPG を sp² 結合量 100 %のリファレンスとして ta-CN_x, a-C:H の sp² 結合量を $sp^2/(sp^2+sp^3)$ として算出したものである. ta-CN_x および a-C:H に対応する下付き文字は, それぞれ, N/C 比およびラマン分析による水素含有量を示す. ta-CN_x では, $sp^2/(sp^2+sp^3)$ は 31%~35%であるが, 最表面では 13%~22%である. a-C:H では, $sp^2/(sp^2+sp^3)$ は 78~81%であるが, 最表面では 27~40%である. ta-CN_x および a-C:H 共に, $sp^2/(sp^2+sp^3)$ は, 最表層がバルクよりも低い. ta-CN_x および a-C:H ともにバルクでは $sp^2/(sp^2+sp^3)$ はほぼ同等であり差異が見られないが, 最表層において, ta-CN_x N/C 比:0.16 において N/C 比:0, 0.20 よりも $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が減少しており, a-C:H 含有水素量 40 %において含有水素量 25 %よりも $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が減少していた.

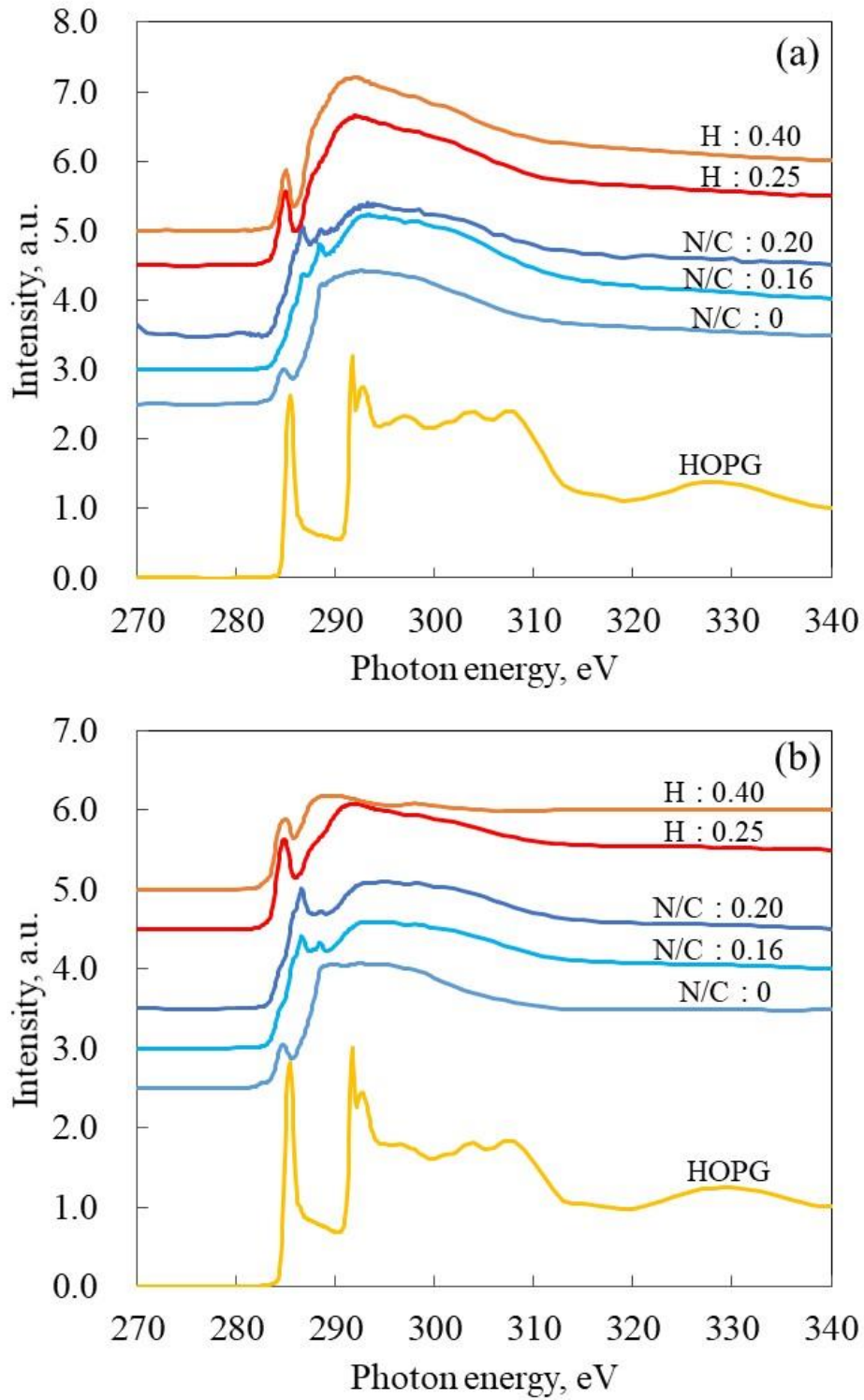


図 3-13 XAFS による測定スペクトル (a)AEY, (b)TEY

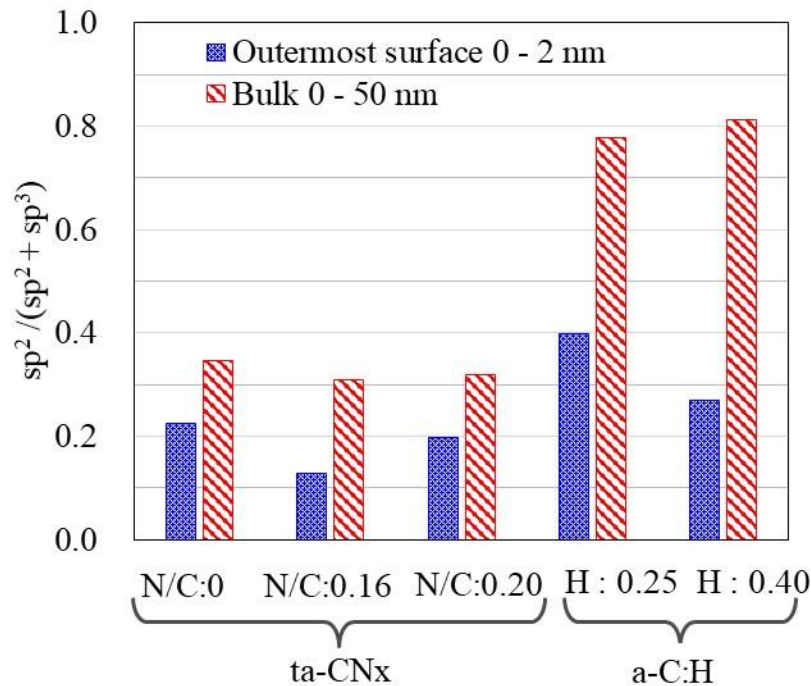


図 3-14 ta-CNx および a-C:H における sp^2 結合量

a-C:H は水素を含むため、ERDA により水素量の深さ方向分布を測定した。図 3-15 における a-C:H の ERDA スペクトルを示す、図 3-16 は、a-C:H における水素含有量の深さ方向分布を示す。表面から 2nm 以深では、水素含有量は一定であるが、最表層 0~2nm にて著しく変化していた。a-C:H 水素含有量 25 %では最表層の水素量は 47%であり、a-C:H 水素含有量 40 %では最表層の水素量は 45%であった。よって、a-C:H 水素含有量 25 %, 40%ともに最表層の水素量はほぼ同等であった。以上より、ta-CNx および a-C:H ともに $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が最表面 0~2 nm と 2nm 以深で異なっていた。また、a-C:H では水素含有量についても最表面 0~2 nm と 2nm 以深で異なっていた。最表面とバルク間の化学構造の差異は、成膜時の原料ガスイオンが最表面に打ち込まれることで化学構造変化を引き起こす効果(サブプランテーション効果)[97],[98]によって生じたものと推察される。ta-CNx, a-C:H

ともに最表層とバルクの化学構造が大きく異なることから DLC 最表層の化学構造とシリカ付着量に相関が得られる可能性が示唆された。

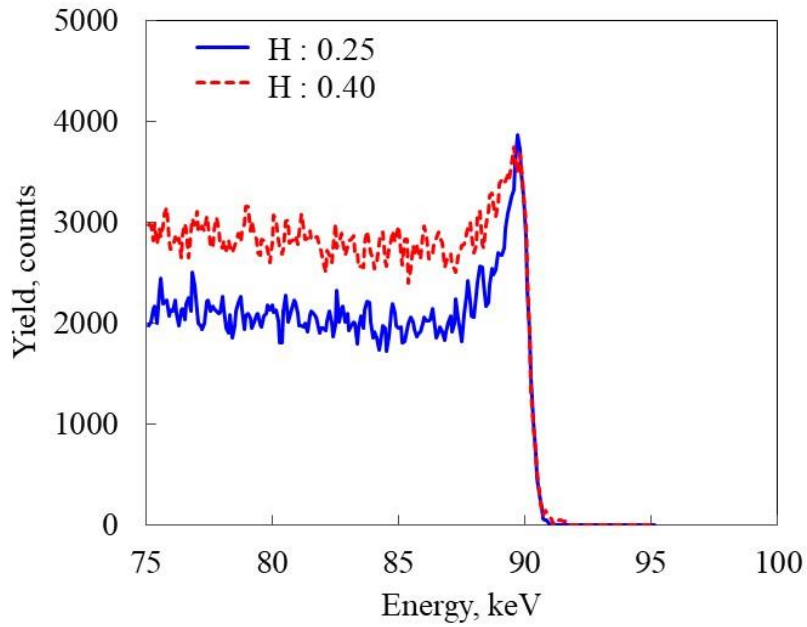


図 3-15 ERDA による測定スペクトル

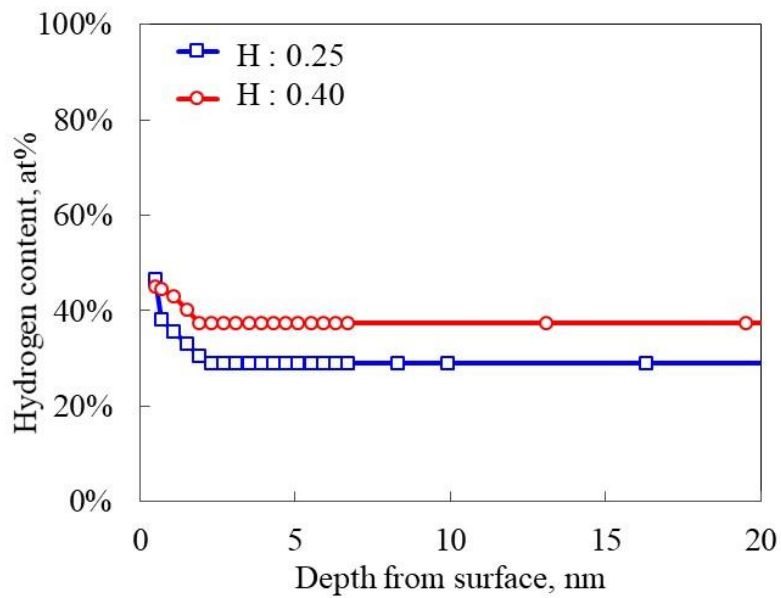


図 3-16 a-C:H における水素量の深さ方向分布

3. 3 考察

3. 3. 1 シリカ付着量に寄与する DLC 最表層構造

ta-CN_x および a-C:H における最表面構造と付着シリカ量との相関を確認するため、図 3-17 に最表層 0~2nm における $sp^2/(sp^2+sp^3)$ とシリカ付着量との関係を示す。ta-CN_x と a-C:H は測定元素が異なることから、ta-CN_x と a-C:H を比較評価するため、両者のシリカ付着量をタービン翼材におけるシリカ付着量を 1.0 として正規化した。ta-CN_x と a-C:H の双方において、最表層 0~2nm における $sp^2/(sp^2+sp^3)$ の低下と共にシリカ付着量が減少しており、 $sp^2/(sp^2+sp^3)$ と付着シリカ量との間に相関がみられた。よって ta-CN_x と a-C:H ともに $sp^2/(sp^2+sp^3)$ の低減がシリカ付着抑制に有効であるものと推察される。

また、a-C:H では、 $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が ta-CN_x よりも大きい場合であっても、シリカ付着量が少なかった。a-C:H の最表面における水素含有量は 45~47% であり高濃度の水素を含んでいる。このことから、水素含有量の増加によりシリカ付着量が減少できることが示唆された。

3. 2. 1. 2 および 3. 2. 3 節にてのべたようにラマン分光により測定された I_D/I_G 比や ESR により測定されたダングリングボンド量とシリカ付着量に相関は得られなかった。これはラマン分光による測定深さは 10 nm[99]より深いことが示唆されており、ESR の測定深さはバルク厚さと同じである。よって、ラマン分光、ESR 共にバルクの化学構造を主に捉えており、シリカ付着量との相関が得られなかったものと考えられる。Pandiyaraj らの[59]は、XPS より測定された sp^2/sp^3 比が小さいほど、血小板が低付着になることを示した。XAFS と同様に、XPS は最も外側の表面を測定する。したがって、DLC 最表面の sp^2 結合分率の低下により血小板付着が抑制されたと考えられ、本研究と以前の研究で同様の成果が得られた。

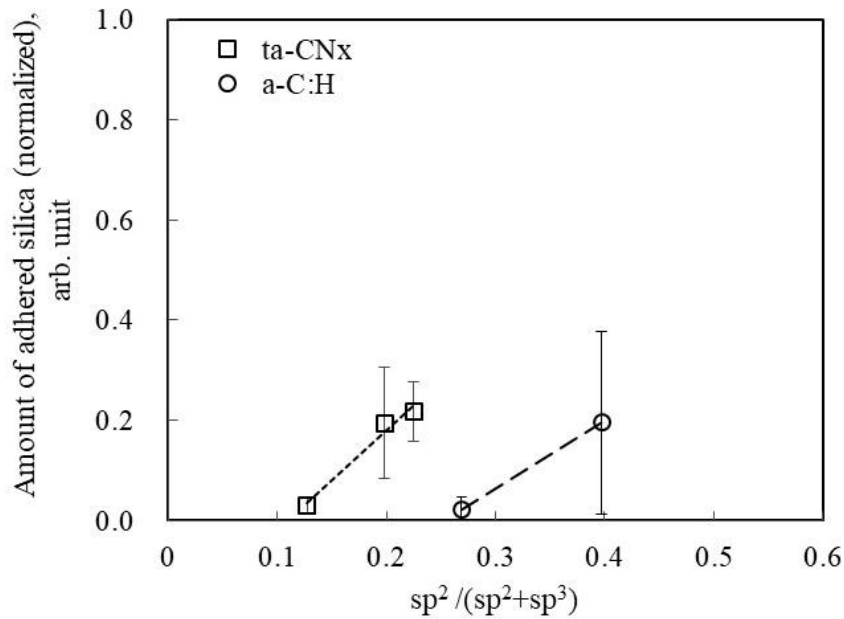


図 3-17 ta-CNx および a-C:H 最表層の $sp^2/(sp^2+sp^3)$ と

シリカ付着量の関係

3. 3. 2 DLC におけるシリカ付着因子の推定

前述の結果から DLC 表面におけるシリカ付着因子を推定した. ESR によるダングリングボンドの測定結果から, DLC 最表層のダングリングボンド量は不明ではあるものの最表層を含むバルク中には $1.0 \times 10^{17} \sim 1.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の膨大な数のダングリングボンドが存在した. したがって, ダングリングボンドがシリカ付着因子となった可能性がある. また, ta-CNx と a-C:H 共に $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が減少することでシリカ付着量が低減したことから, DLC の sp^2 結合中に多くダングリングボンドを含んでいた可能性がある. a-C:H は最表層において 45~47%の高濃度の水素を含有していた. 水素は結合手が一つであるため, ダングリングボンドを化学的に終端できるものと考えられる. よって, ダングリングボンドを水素で終端することにより, a-C:H では ta-CNx よりも $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が高くとも, シリカ付着量を低減できた可能性がある. 従

って、DLC 最表面の $sp^2/(sp^2+sp^3)$ の低減や含有水素量の増加により、ダングリングボンドのようなシリカ付着因子を低減できるものと推察される。

DLC への血液付着性に関する従来研究において、Logothetidis[60]は、 sp^3 結合量が同一の a-C:H の成膜時にバイアス電圧を印加なしの場合は血液付着が抑制され、負のバイアス電圧を印加すると血液付着量が増加することを明らかにしている。これは、 sp^3 結合量が同一であっても成膜時のバイアス電圧の差異により、成膜時のイオン衝撃力が異なることで、ダングリングボンドなどの欠陥量が変化した可能性が考えられる。

3. 4 結言

本研究では、DLC として ta-CN_x および a-C:H を用いて、その表面構造を変化させることで、地熱発電システムにおける発電効率低下の原因となるシリカスケールの付着を抑制する表面構造を明らかにした。DLC におけるシリカ付着抑制のためには DLC 最表層の sp² 結合量を低減、水素量を向上することが有効であることを明らかにした。また、従来は実際の地熱発電所にて行われていたシリカ付着試験にて付着するシリカの形態を模擬した。このことによりシリカ付着特性の評価に再現性が得られるとともに、評価期間の短縮を可能にした。得られた主な結論を下記に示す。

- 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の析出付着形態を再現しシリカ付着量の評価を表現した。
- 地熱設備、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 $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 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 ~ 50nm 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 結合量および含有水素量が異なることを明らかにした。
- DLC 最表層の化学構造とシリカ付着量に相関がみられ、sp² 結合量低減、水素量増加によりシリカ付着量が低減することを明らかにした。ta-CN_x では

第3章 シリカ低付着化に向けた DLC 最表層構造の解明

sp^2 結合量を 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が 3%に低減した。a-C:H では、水素含有量は 45%であり sp^2 結合量を 27%に低減することで、タービン翼材に対してシリカ付着量が 2%に低減した。この要因として、DLC の sp^2 結合中にダングリングボンドなどの膜欠陥が多く含まれることから、ta-CN_x では、 sp^2 結合量が減少することで sp^2 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 sp^2 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。

第4章 DLC内の sp^2 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明

4.1 緒言

第3章にて、最表層0~2 nmにおいて $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が13%~22%のta-CN_xと水素含有量45%~47%、 $sp^2/(sp^2+sp^3)$ が27~40%のa-C:Hを用いてシリカ付着量との相関を調査した結果、DLC最表層の sp^2 結合量が低く水素含有量が高い場合にシリカ付着量が減少することを明らかにした。よって、DLC中の sp^2 結合がシリカ付着サイトを多く含むこと、水素によりシリカ付着サイトが減少することが示唆された。また、ta-CN_xおよびa-C:Hともにダングリングボンドのようなシリカ付着サイトになりうる膜欠陥を多量に含むことも確認された。しかしながら、シリカ付着因子が sp^2 結合量そのものであるか sp^2 結合中に起因する欠陥であるかは明らかでない。また、水素含有量の向上によりシリカ付着が低減されるメカニズムも明らかでない。これらのことから、 sp^2 結合におけるシリカ付着メカニズムを明らかにすることを目的とした。DLCは非晶質であり構造が複雑であるため、DLC中の sp^2 結合のみを有する単純化モデルとして、化学蒸着により成膜された単層グラフェン(以下、CVDグラフェン)をダングリングボンドなどの欠陥を含む sp^2 結合として用いた。また、HOPGを欠陥のない sp^2 結合として用いた。CVDグラフェンおよびHOPGにシリカを付着させることで sp^2 結合自身もしくは sp^2 欠陥中の欠陥とシリカ付着の相関を明らかにした。さらに欠陥を含むグラフェンシートおよび無欠陥のグラフェンシートを用いて、シリカとグラフェン間の吸着エネルギーを第一原理計算により算出した。これらの結果から、 sp^2 結合中のシリカ付着サイトを明らかにし、DLC表面へのシリカ付着メカニズムを提言した。

4. 2 実験結果

4. 2. 1 HOPGとCVDグラフェンの欠陥可視化

HOPG および CVD グラフェンにおける欠陥の有無を確認するために、FE-SEM による In-lens SE 像観察および顕微ラマン分光測定による評価を行った。図 4-1 に HOPG および CVD グラフェンのラマンスペクトルを示す。HOPG では、 1581cm^{-1} に sp² 結合を示す G ピークのみが見られたが、CVD グラフェンでは、 1584cm^{-1} に G ピークが見られた他に 1334cm^{-1} に sp² 結合の欠陥を示す D ピークが見られた。このことから HOPG は無欠陥の sp² 結合を有し、CVD グラフェンでは sp² 結合中に D ピークに起因する欠陥を有することが確認された。

HOPG および CVD グラフェン中の欠陥の可視化可否を確認するため FE-SEM による In-lens SE 像観察結果を図 4-2 に示す。HOPG では、凹凸像を示す SE 像、表面状態分布を示す In-lens SE 像ともに明瞭なコントラストはみられない。ごく薄く斜線状の像がみられるが、これは、HOPG の新生面露出のために剥離を行った際に生じたしわであるものと考えられる。一方、CVD グラフェンでは SE 像では薄いコントラストが見られ、In-lens SE 像では、明瞭なコントラスト像が見られた。In-lens SE 像において、六角形模様や多数の黒色の線状パターンが見られた。この六角形模様は単原子層グラフェンの成膜時に部分的に 2 層のグラフェンが成膜される場合があり、この 2 層グラフェンが島状に成長したものである[83]。

グラフェンにおいては仕事関数が高いほど、In-lens SE 像では黒色のコントラストとして検出される[87]。これは仕事関数が高くなることで2次電子が観察面から放出されるための必要エネルギー量が増大するためであると推察される。また、グラフェンの仕事関数は、HOPG へのアルゴンプラズマや窒素プラズマの照射により増加することが報告されており[88]、sp² 結合におけるダングリングボンドが増加したこと

第4章 DLC内の sp^2 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明

が考察されている。このことから、 sp^2 結合中のダングリングボンドによる欠陥が、黒色線状パターンとして観察されたものと考えられる。また、この黒色線状パターンが観察されたCVDグラフェンでは図4-1に示したようにラマン分光測定において sp^2 結合における欠陥を示すDバンドが測定された。以上から、In-lens SE像観察により、グラフェン中の欠陥を可視化できることを確認した。

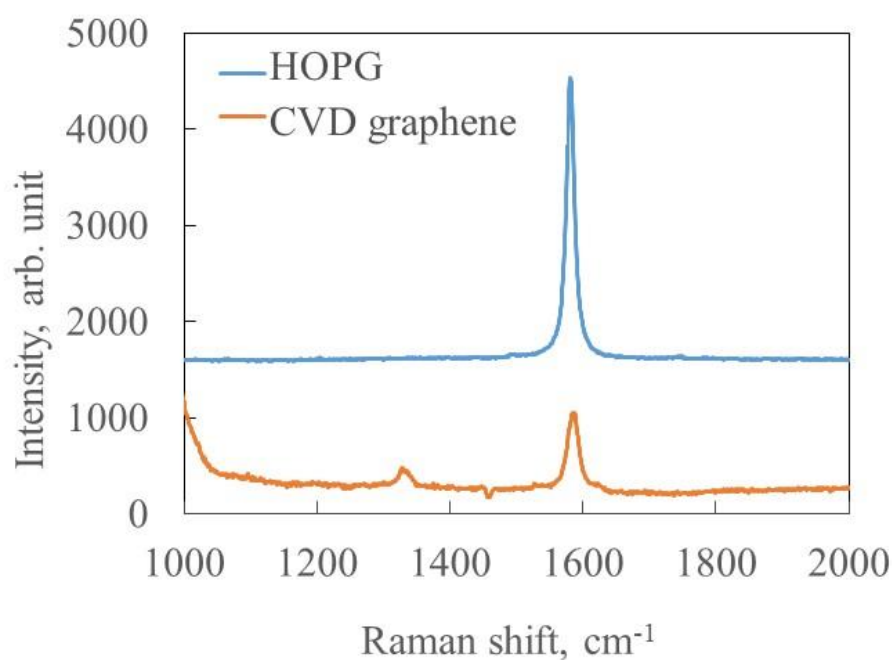


図 4-1 HOPG および CVD グラフェンにおけるラマンスペクトル

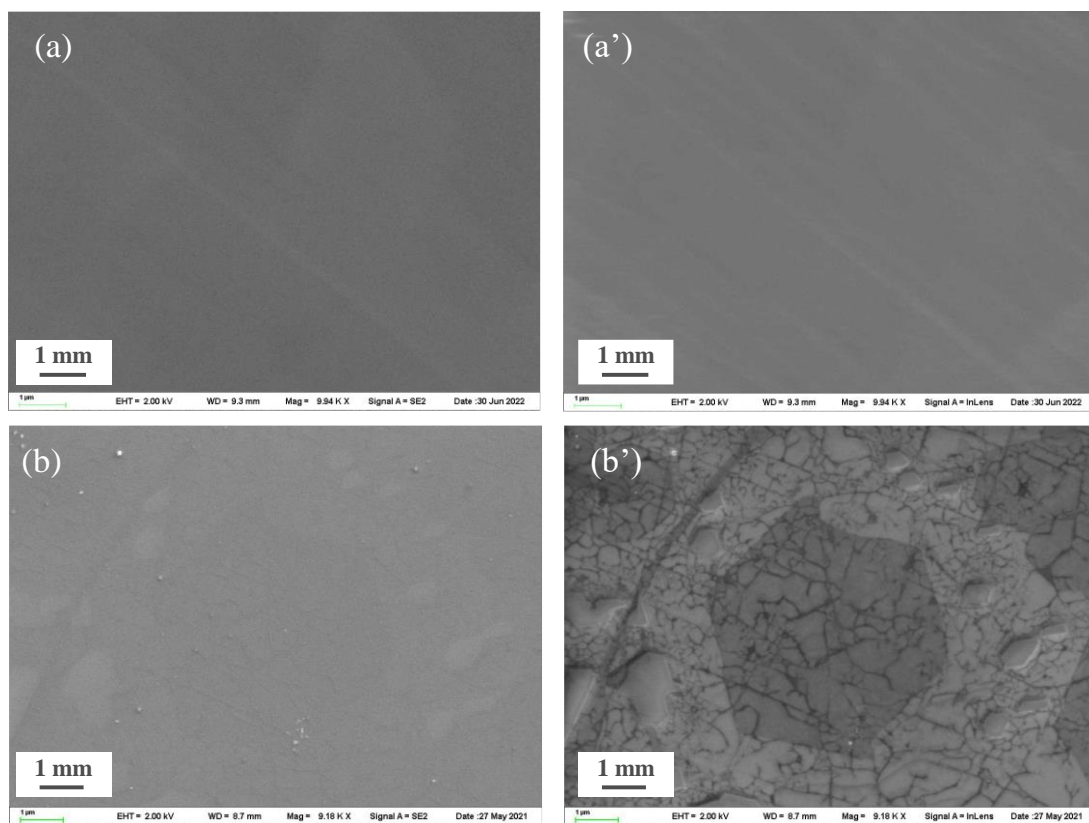


図 4-2 SEM 観察結果 HOPG (a)SE 像, (a')In-lens SE 像 CVD グラフェン (b)SE 像, (b')In-lens SE 像

4. 2. 2 HOPG および CVD グラフェン表面のシリカ付着形態

HOPG および CVD グラフェンに対してシリカ付着試験を行った後の表面に対してFE-SEMによるSE像およびIn-lens SE像観察を行い、シリカ付着分布とHOPGとCVDグラフェンの欠陥分布との相関を確認した。図4-3にシリカ付着試験後の外観、図4-4にシリカ付着試験後のHOPGおよびCVDグラフェン試験片のSEおよびインレンズSE画像を示す。

図4-2では観察されなかった数十nm程度の微細な粒状のシリカがHOPGおよびCVDグラフェンに付着していることがSEおよびIn-lens SE像にて確認された。HOPGでは、部分的にシリカ付着が生じていることに対して、CVDグラフェン上では全体的にシリカが付着しており、CVDグラフェンはHOPGと比較してシリカの付着量が多い。In-lens SE像からCVDグラフェンでは欠陥と考えられる黒色線状パターンに沿って選択的にシリカが付着している傾向が確認された。欠陥がなく黒色線状パターンのみられないHOPGではシリカの付着量が少なく、CVDグラフェンでは欠陥と思われる黒色線状パターンに沿って多数のシリカが選択的に付着したことから、シリカはsp²結合自身ではなくsp²結合に含まれる欠陥に付着することが示唆された。

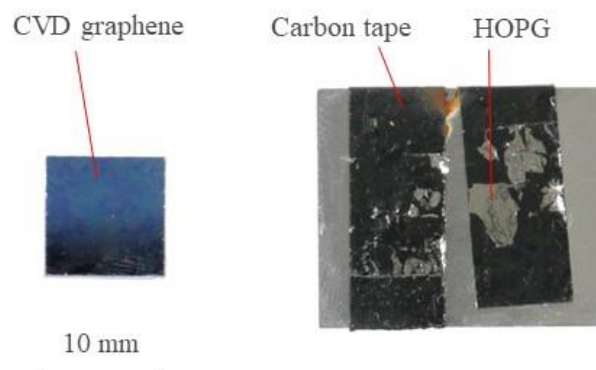


図 4-3 シリカ付着試験後のCVDグラフェンおよびHOPGの外観

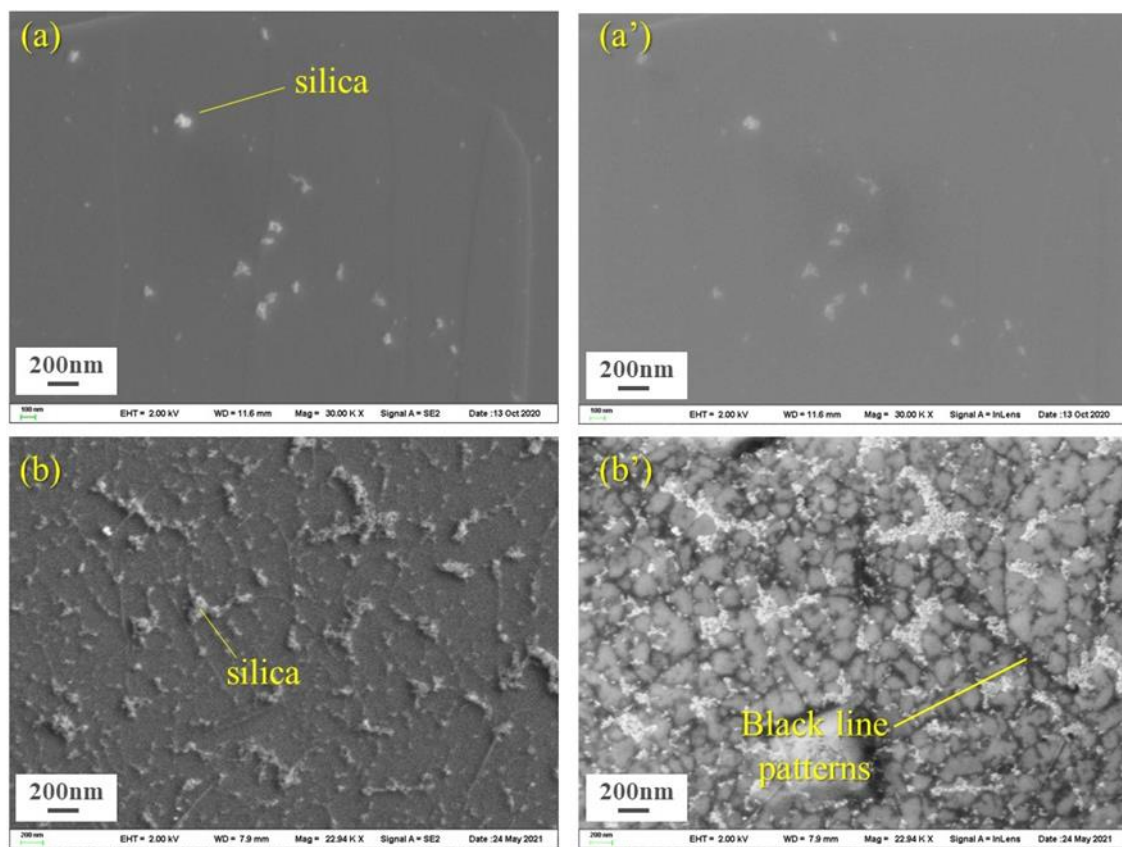


図 4-4 FE-SEM による HOPG (a)SE 像, (a')In-lens SE 像および CVD グラフェン (b)SE 像, (b')In-lens SE 像観察結果

4. 2. 3 グラフェン中の欠陥に対するケイ酸イオンの吸着形態

シリカ付着試験にて示唆されたsp²結合中の欠陥に対するシリカの付着メカニズムを明らかにするため、第一原理計算を用いてシリカとsp²結合中の欠陥との間の吸着計算を行った。

無欠陥のグラフェン、ダングリングボンドを欠陥として有するグラフェン、ダングリングボンド欠陥を水素終端したグラフェンの3モデルに対して、付着性のシリカの最小単位として用いたケイ酸イオンの吸着前後の様子を図4-5に示す。いずれのモデルにおいても吸着計算前のグラフェン中のC原子-ケイ酸イオンのO原子間距離は1.7 Åであったが、無欠陥グラフェンでは2.66 Åに距離が拡大した。一方、ダングリングボンド欠陥を含むグラフェンではC-O原子間距離が1.59 Åに減少した。またダングリングボンドを水素終端したグラフェンではC-O原子間距離が2.08 Åとなり、無欠陥グラフェンとダングリングボンド欠陥を含むグラフェンの中間の値となった。このことから、シリカの吸着力の強さはグラフェン中のダングリングボンド欠陥が最も強く、次いで水素終端となり、無欠陥グラフェンはC-O原子間距離が離れたことから、吸着力が最も弱いものと推察される。

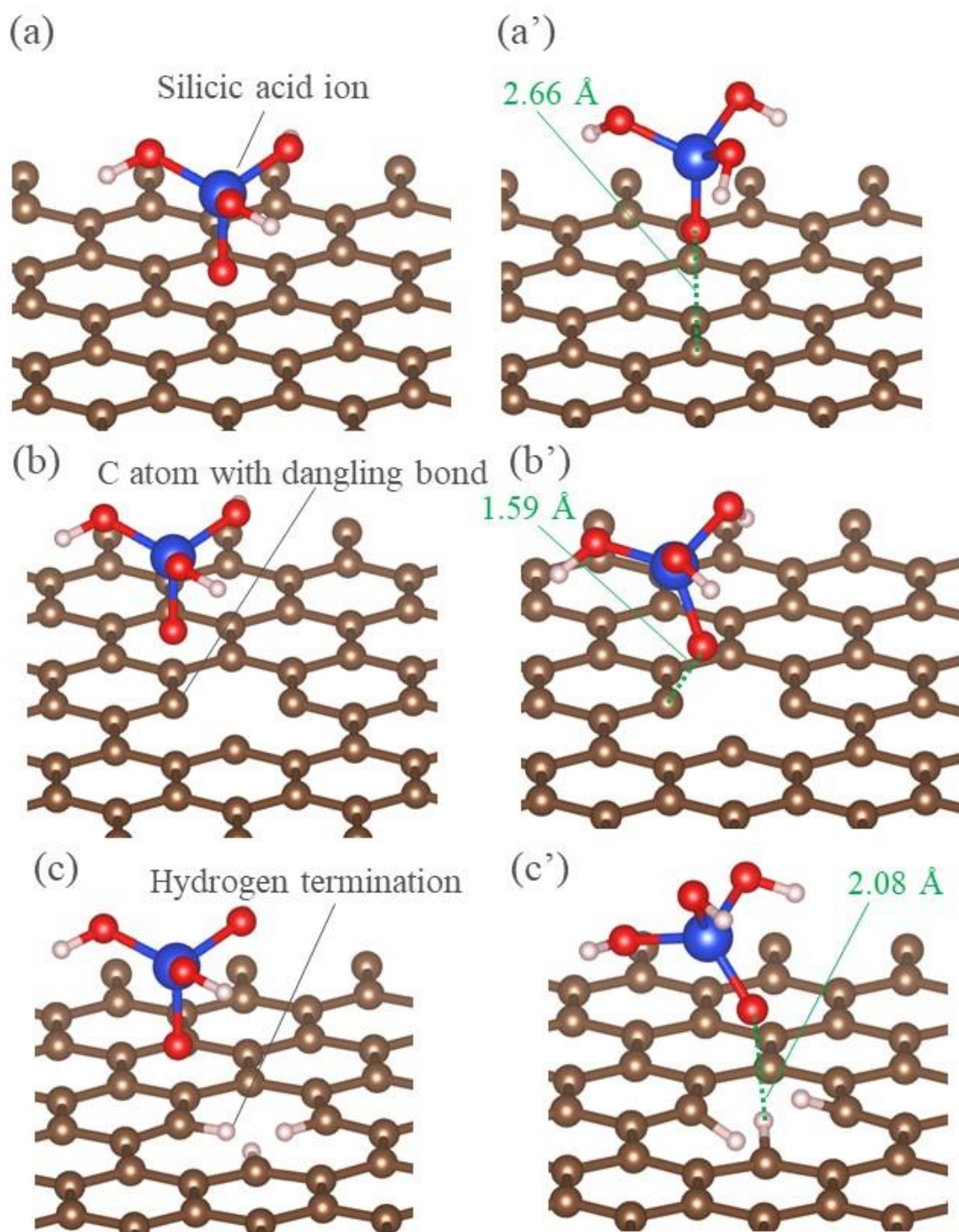


図 4-5 計算前後のケイ酸イオンとグラフェンシート的位置関係
 無欠陥グラフェン (a) 計算前, (a') 計算後
 ダングリングボンド欠陥グラフェン (b) 計算前, (b') 計算後
 ダングリングボンドを水素終端したグラフェン (c) 計算前, (c') 計算後

4. 2. 4 グラフェン中の欠陥に対するケイ酸イオンの結合形態の解析

各グラフェンへのケイ酸イオンの結合状態を明らかにするため、各グラフェンとケイ酸イオンについて Bader 電荷解析[100]-[103]を行い電荷分布を算出した。図 4-6 にグラフェン-ケイ酸イオンにおける電荷解析結果を示す。無欠陥グラフェンでは、ケイ酸イオンとグラフェンとの間の電荷分布は共有されていなかった。しかしながら、ダングリングボンド欠陥を有するグラフェンでは、ケイ酸イオンの O^- とダングリングボンドを有する C 原子との間で電荷が共有されており、化学吸着が生じていた。C のダングリングボンドとケイ酸の O^- 間は電荷共有されていることから共有結合が生じたものと考えられる。また、ダングリングボンドを水素終端したグラフェンではケイ酸イオン-グラフェン間の電荷が共有されておらず物理的吸着が生じている。とケイ酸の O^- に最も距離の近い原子はダングリングボンドを終端した H 原子である。このケイ酸に最近接の H 原子は、計算前にはグラフェンシート面と同一面に配置されていたが、ケイ酸との吸着計算後では H 原子はグラフェンシートとの同一面上からケイ酸側に移動した。この結果、ケイ酸イオンの $Si-O^-$ とグラフェンシートの H-C が対向するような配置となった。このことから $Si-O^- \cdots H-C$ のような位置関係となっていることからケイ酸イオンとグラフェンの水素終端部の間には水素結合が生じている可能性が考えられる。

表 4-1 に各グラフェンの吸着エネルギーと吸着形態を示す。ダングリングボンド欠陥グラフェンの吸着エネルギーは -1.04 eV であり、無欠陥グラフェンの -0.25 eV より大きい。よって、ケイ酸イオンのグラフェンに対する付着力が強い。しかし、ダングリングボンドを水素終端することで吸着エネルギーを -0.69 eV に低下させ、吸着モードは化学吸着から物理的吸着に変化した。これらの結果から、グラフェン中の sp^2 結合自身にシリカは付着しないが、ダングリングボンドのような sp^2 結合中の

欠陥は、シリカの付着サイトとなることを示唆している。さらに、 sp^2 結合中の欠陥を水素で終結させることにより、シリカの付着力を低減できることが示唆された。

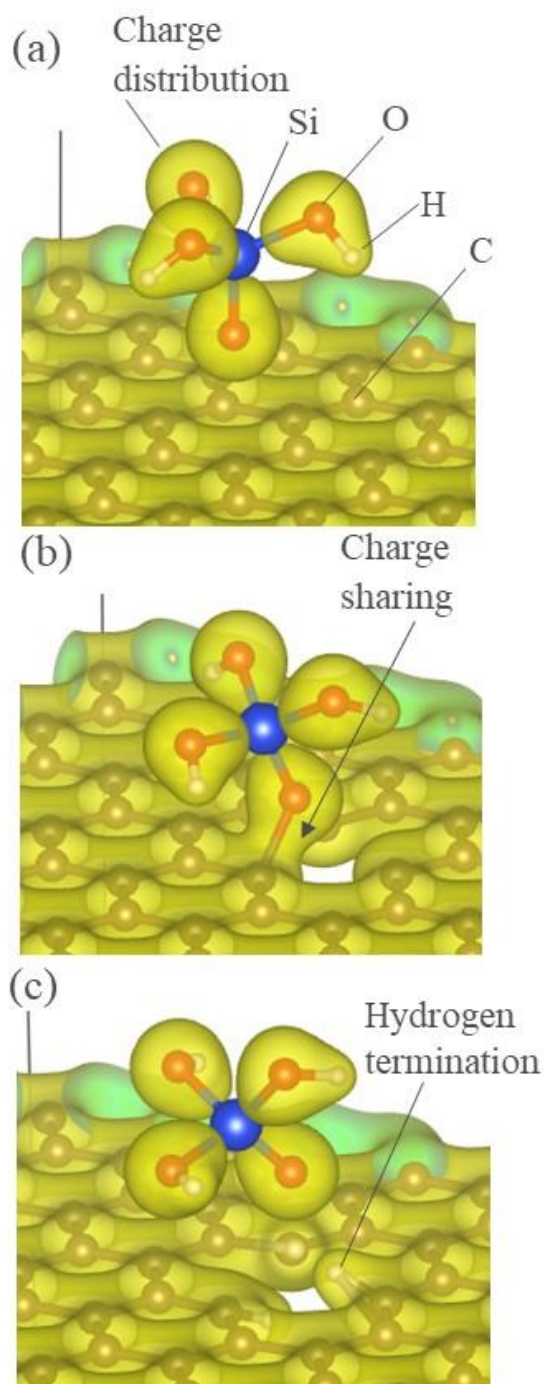


図 4-6 電荷分布解析結果

- (a) 無欠陥グラフェン, (b) ダングリングボンド欠陥グラフェン,
(c) ダングリングボンドを水素終端したグラフェン

表 4-1 各グラフェンにおける吸着エネルギーおよび距離, 吸着形態

Defect type	Interatomic distance, Å	Absorption energy, eV	Absorption type
Defect-free	2.66	-0.25	Physical
Dangling bond	1.59	-1.04	Chemical
Hydrogen termination	2.08	-0.69	Physical

4. 3 考察

4. 3. 1 DLCにおけるシリカ付着メカニズムの推定

4. 2 節の結果および第3章 に示した DLC の化学構造およびシリカ付着形態を総合し, DLC におけるシリカ付着メカニズムを推定した. 第3章 より DLC 最表層 0 ~ 2 nm において, 低 sp² 結合量, 高水素含有量となることでシリカの付着量が低減された. また, DLC 中にはダングリングボンドが $1.0 \times 10^{17} \sim 1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ が含まれていた. 本章にて, sp² 結合量中のダングリングボンド欠陥がシリカの最小単位であるケイ酸イオンと化学吸着を生じ, ダングリングボンド欠陥を終端することでケイ酸イオンとの吸着が物理吸着に変化し, 吸着エネルギーが低減された. これらのことから, DLC 最表層の sp² 結合中に存在するダングリングボンドがシリカ付着の主因子であり, ダングリングボンドを水素により終端することで, シリカの付着を抑制されるメカニズムが考えられる.

DLC に対する上記のシリカ付着メカニズムを基に第3章 で示した ta-CN_x およ

第4章 DLC内のsp²結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明

びa-C:Hにおけるシリカ付着形態を考察する. 図4-7にta-CNxおよびa-C:Hにおけるシリカ付着形態の比較を示す. ta-CNxでは粒状のシリカがまばらに分布しており, 膜状のシリカに成長していない. 一方, a-C:Hではシリカが膜状に成長し, 付着している様子, また, 膜状のシリカの割れが見られ, 膜状のシリカが剥離した痕跡がみられる. このta-CNxおよびa-C:Hにおけるシリカ付着形態の差異を上記シリカ付着メカニズムで説明する. ta-CNxは $\frac{sp^2}{(sp^2+sp^3)}$ は0.13~0.22と低く, 水素は含有していない. 一方, a-C:Hでは $\frac{sp^2}{(sp^2+sp^3)}$ は0.27~0.40と高く, 水素含有量は45~47%であった. よって, ta-CNxはa-C:Hよりも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ることでシリカ付着サイト量が減少する. よって, シリカの付着は表面積に対して低密度に付着するため, 膜状のシリカ成長はしないが, 水素を含まないため, 化学吸着によりシリカの付着力が高く, 付着した粒状シリカは剥離しにくいものと考えられる. 対照的に, a-C:Hはta-CNxよりも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, シリカ付着サイト量が増加する. よって, シリカの付着は表面積に対して高密度に付着するため, 付着したシリカ同士が面方向に付着され膜状のシリカ成長を生じる. しかしながら, 水素を含むことでシリカとa-C:H間は物理吸着となることでシリカの付着力は小さく, 付着した膜状シリカが剥離した痕跡が見られたものと考えられる. 図4-8にシリカ付着メカニズムに基づくta-CNxおよびa-C:Hにおけるシリカ付着サイトの模式図とシリカ付着形態の関係図を示す. 以上から, DLCのsp²構造中のダングリングボンドをシリカ付着の主因子, 水素終端をシリカ付着抑制因子とする前述のシリカ付着メカニズムにより, ta-CNxおよびa-C:Hにおいてみられたシリカ付着形態を説明できることが示唆されたため, 本シリカ付着メカニズムは妥当であるものとする.

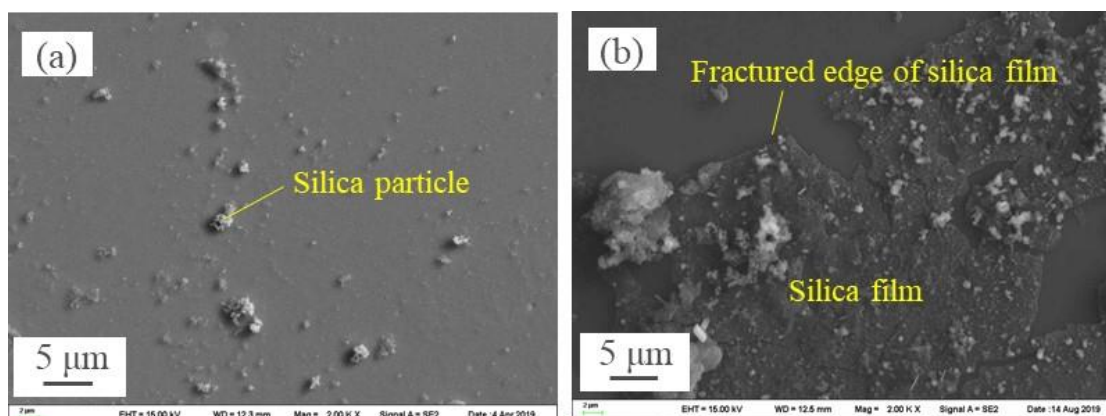


図 4-7 (a) ta-CN_x N/C 比 0.16 および(b) a-C:H 水素含有量 32%におけるシリカ付着形態の比較

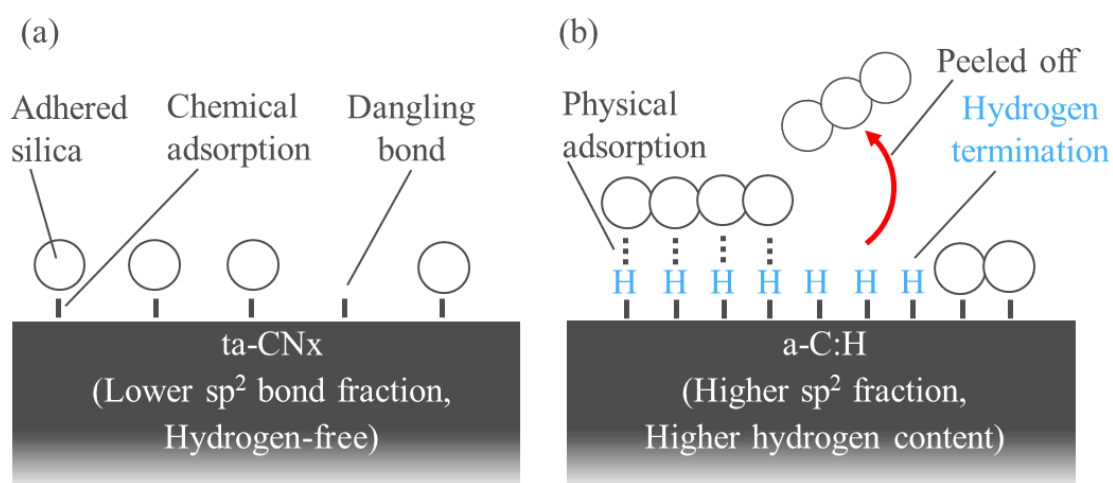


図 4-8 (a) ta-CN_x および(b) a-C:H におけるシリカ付着サイトの模式図とシリカ付着形態の関係図

第4章 DLC内の sp^2 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明

本シリカ付着モデルから、シリカスケール付着堆積過程におけるDLCのシリカ付着の抑制効果を考察する。シリカの成長過程に関してケイ酸のモノマーが高分子化することで、nmオーダーのシリカ粒子が形成され、このシリカ粒子がさらに高分子化し大粒子に成長していくモデルが提唱されている[104]。また、シリカ粒子表面のOH基同士がシロキサン結合を形成することでシリカ粒子同士が結合し、1つのシリカ粒子として成長するモデルが提唱されている[104]。シリカの材料表面への付着過程に関して上述の大小様々なサイズのシリカ粒子が表面に堆積する付着モデルが提唱されている[104]。図4-9にシリカ粒子の付着モデルを示す。上述のシリカ粒子の形成堆積モデルから、大小様々なサイズのシリカ粒子が液中で成長し、これらのシリカ粒子が材料表面に強固に吸着することでシリカスケールとして付着堆積することが考えられる(図4-9(a))。DLCでは sp^2 結合やダングリングボンドの水素終端部でシリカ粒子が物理吸着となり吸着力が弱くなることで、地熱蒸気流などによる吸着したシリカの脱落を促進できるものと考えられる(図4-9(b))。よって、DLCはシリカの付着堆積過程において生じるシリカ粒子の吸着過程において、その吸着力を低減することで、シリカの付着量を低減することができるものと考えられる。

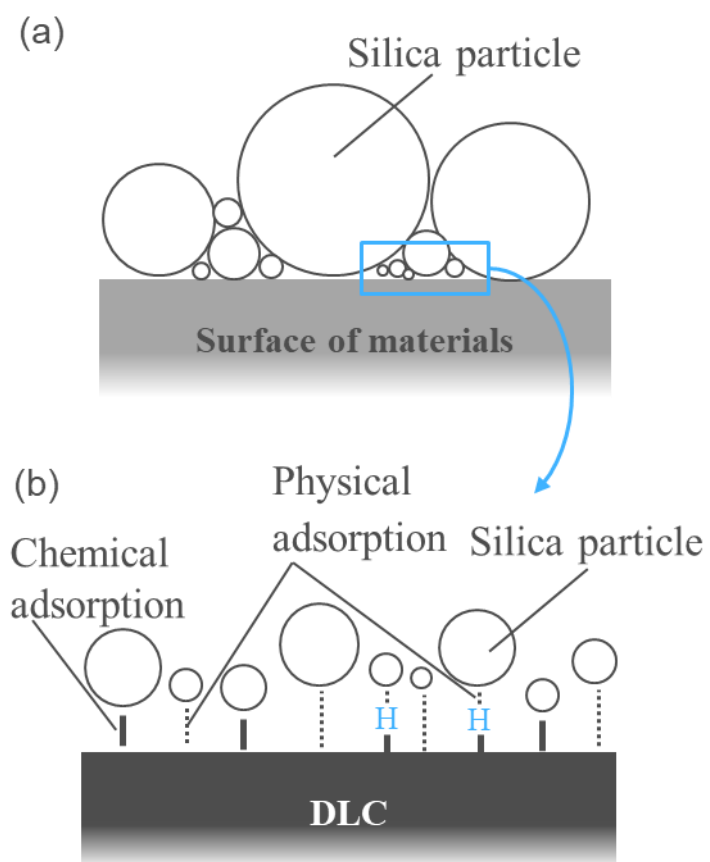


図 4-9 DLC 表面におけるシリカ粒子の付着堆積モデル (a)シリカ粒子の材料表面への付着モデル[104], (b)DLC 表面とシリカ粒子の付着形態

4.3.2 シリカ付着低減に向けたDLC成膜指針の提案

前述までの結果および考察に基づき、シリカ付着抑制にむけたDLC成膜指針を提案する。DLCの成膜法は様々な手法が存在するが大別するとPVDプロセスもしくはCVDプロセスにより成膜が行われる。本研究では、PVDプロセスの一例としてta-CN_xを用い、CVDプロセスの一例としてa-C:Hを用いた。ta-CN_xではシリカ付着因子であるsp²結合量がa-C:Hよりも低い傾向があり、a-C:Hではsp²結合量がta-CN_xよりも高い傾向にあるものの、シリカ付着抑制因子である水素を高濃度に含有できる特徴があり、本研究では従来用いているタービン翼材のSUS420J1に対して、ta-CN_xでは最大で3%、a-C:Hでは最大で2%までシリカ付着量を抑制でき、ta-CN_x、a-C:H共に同水準のシリカ付着抑制効果が得られた。よって、PVD、CVDプロセス共に地熱発電におけるシリカスケール付着対策としてDLCを適用できる可能性がある。しかしながら、前述のようにシリカの付着抑制メカニズムがta-CN_xとa-C:Hで異なっており、シリカの付着形態にも差異が見られた。DLCの適用先の一つとして想定している地熱蒸気タービンはタービン停止および洗浄にかかるコストが高いため、極力停止させることなく連続運転させることが望ましい。a-C:Hのシリカ付着形態でみられた膜状シリカの剥離現象から、ある程度シリカが付着した後にシリカが剥離脱落し自己洗浄されることが期待できる。よって、地熱蒸気タービンを長期連続運転実現のためにはa-C:Hのように水素含有量の多いDLCがta-CN_xのような水素非含有のDLCよりも有用であると推察される。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。ただし、a-C:Hはsp²結合量が高いため、sp²結合量が低減できれば、更にシリカは剥離しやすくなることが想定される。そこでta-CN_xのような低sp²結合量のDLCに水素を含有させることも有効であるものと推察される。ta-CN_xは膜質を変化させるために

第4章 DLC内の sp^2 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明

窒素イオンビームを成膜中に導入しているが窒素の代わりに水素イオンを導入することで低 sp^2 結合と高水素含有量を両立させることができれば、シリカ付着が抑制されかつ自己洗浄機能に優れたDLCが実現できるものと推察される。また、 $a-C:H$ のように sp^2 量が多い場合であっても、 sp^2 結合中の欠陥量を低減することも有効であるものと考えられる。従来研究において、Logothetidis[60]は、 $a-C:H$ 成膜中のバイアス電圧の有無により、 sp^3 結合量が同一であっても血液の付着量に有意差があることを報告している。これは同一の sp^2 結合量であっても成膜条件により sp^2 結合中の欠陥量が異なることを示唆しているものと考えられる。図4-10にDLCの化学構造に対するシリカ付着モデルを示す。図4-10のようにDLC中の sp^2 結合中に欠陥が生じるものと考えると、DLC中の sp^2 結合のドメインサイズを細分化することで sp^2 結合中の欠陥が生じにくくなる可能性が考えられる。よって、 sp^2 結合ドメインサイズの小さく結晶性の低い $a-C:H$ も有効である可能性が考えられる。

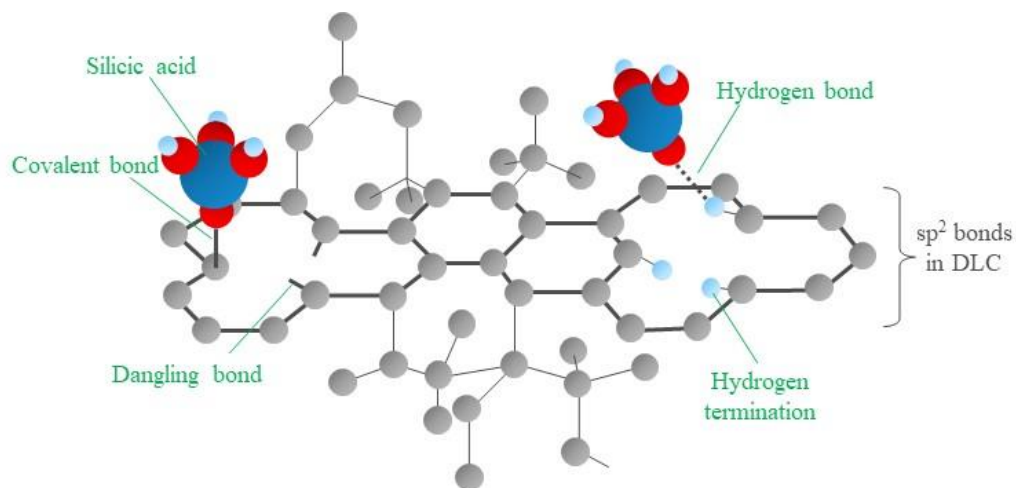


図 4-10 DLCの化学構造とシリカ付着の関係模式図

4.4 結言

低 sp^2 結合量, 高水素含有量のDLCにてシリカ付着が抑制されるメカニズムを解明するため, DLC中の sp^2 結合の単純モデルとしてHOPGおよびCVDグラフェンを用いることで, ダングリングボンドなどにより構成される sp^2 結合中の欠陥とシリカ付着サイトの相関を明らかにした. また, 水素によるシリカ付着抑制効果を確認するため, 第一原理計算を用いて, シリカの最小単位であるケイ酸イオンとグラフェン中のダングリングボンド欠陥およびダングリングボンドの水素終端部との間の給茶形態および吸着エネルギーの計算を行った. このことにより, DLC中の sp^2 結合におけるシリカ付着メカニズムを明らかにした. 得られた主な結論を下記に示す.

- ▶ ラマン分光測定によりHOPGでは 1581cm^{-1} にのみピークがみられ, CVDグラフェンでは 1334cm^{-1} および 1581cm^{-1} ピークがみられた. HOPGはGバンドのみ, CVDグラフェンではGおよびDバンドが測定され, HOPGは無欠陥の sp^2 結合, CVDグラフェンは sp^2 結合中に欠陥を有していた. シリカ付着試験後のCVDグラフェンはHOPGよりもシリカ付着量が多かった. また, CVDグラフェンにおいてIn-lensSE像で可視化された sp^2 結合中の欠陥部分に沿って, 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 sp^2 結合では吸着エネルギーは -0.25eV , 結合距離は 2.66\AA であり物理吸着が生じていた. 一方, sp^2 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 -1.04eV に増加し, 結合距離は 1.59\AA に減少した. ダングリングボンド欠陥を水素で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 -0.69eV に減少し, 結合距離は 2.08\AA に増加した.

第4章 DLC内の sp^2 結合由来の欠陥に対するシリカ付着メカニズムの解明

- ▶ DLCに対するシリカ付着メカニズムとして、DLCの sp^2 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 sp^2 結合量かつ水素含有のない $ta-CN_x$ では sp^2 結合量が少ないため sp^2 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。このことから、 $ta-CN_x$ では粒状のシリカが部分的に付着するシリカの付着形態となる。一方、高 sp^2 結合量だが高水素含有量の $a-C:H$ では sp^2 結合量が多いため sp^2 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たことによりシリカの付着力が小さいため付着したシリカが剥離脱落するシリカ付着形態となる。

第5章 結論

5.1 結論

地熱発電において蒸気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 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 最表層の化学構造の異なる 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、シリカ付着量が低減できる DLC の化学構造を明らかにした。また、従来研究において、実際の地熱発電所の地熱水にて行われていたシリカ付着試験について、実機の地熱水を模擬した溶液を用いることで実機にて付着する非晶質のシリカ析出付着形態を再現し、シリカ付着量の評価を表現した。

次に、DLC におけるシリカ付着メカニズムの解明に取り組んだ。DLC の単純モデルとして 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。また、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形態を明らかにし、DLC におけるシリカ付着メカニズムを提言した。さらに、これらの結果の考察から、地熱発電機器の中でも主要機器である地熱蒸気タービンへの適用に適した化学構造を有する DLC の成膜指針の提言を行った。得られた結果を下記に示す。

- 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、DLC 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 sp^2 結合を有する HOPG の方が sp^2 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 sp^2 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 sp^2 結合では吸着エネルギーは -0.25eV 、結合距離は 2.66\AA であり、物理吸着が生じた。一方、 sp^2 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 1.59\AA 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 2.08\AA に増加した。ケイ酸イオンの吸着エネルギーの強さは sp^2 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 sp^2 結合の順に減少することを明らかにした。このことから、 sp^2 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 sp^2 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 sp^2 結合量かつ水素含有のない ta-CN_x では sp^2 結合量が少ないため sp^2 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 sp^2 結合量だが高水素含有量

の a-C:H では sp^2 結合量が多いため sp^2 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. よって, 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 sp^2 結合を有する ta-CN_x よりも, 高 sp^2 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, $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 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 sp^2 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.

5. 2 今後の課題

5. 2. 1 DLC のシリカ付着性評価手法

本研究では、シリカの付着化に向けた DLC 最表層の構造の解明および、DLC におけるシリカ付着メカニズムを明らかにした。この結果、DLC 最表層の sp^2 結合中の欠陥量を低減すること、水素含有量を向上することが、シリカ付着サイトを低減するために有効であることを示した。しかしながら、DLC 最表層の sp^2 結合中の欠陥量を直接測定する方法がなく、DLC の膜質からシリカ付着量の推定ができないことが課題として挙げられる。これは、4. 3. 2 節でも述べたとおり、地熱発電機器は長期運用し、かつ点検頻度を下げたいニーズがあるため、シリカ付着抑制効果を事前に推定できることが重要であるためである。本研究では、最表層の DLC の化学構造を測定する手法として、XAFS および ERDA を用いた。本手法では DLC 最表層の sp^2 結合量および水素量を測定することは可能であるが、シリカの付着因子である sp^2 結合中の欠陥量は測定することができない。 sp^2 結合中の欠陥量を測定する方法として、ラマン分光による D バンドや ESR によるダングリングボンド測定が挙げられ、本研究においても利用したが、これらは DLC のバルク測定であり、最表層の欠陥量を測定するに至っていない。このように DLC の最表層かつ欠陥量測定の両者を満たす DLC の化学構造分析手法の確立が課題である。この要件を満たす方法の一つとして、表面増強ラマン分光法 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy : SERS) が挙げられる。この方法は金属ナノ粒子による電場増強効果を利用することでラマン分光測定の深さ分解能を表層数 nm にできる技術である。よって、SERS による DLC の化学構造分析法の確立が今後の課題の一つであるものとする。また、DLC の成膜法に関して、4. 3. 2 節に述べたように、低欠陥量かつ高水素含有量の DLC 成膜法の確立が課題であり、これが確立できれば長期

にわたりシリカ付着抑制効果を発揮する地熱発電機器用のコーティングとして、実用が進むものと推察される。

5. 2. 2 シリカ付着抑制に向けた DLC の実用化の課題

これまで DLC をシリカスケールの低付着効果について述べてきたが、地熱発電用蒸気タービンは長期間に渡り運転される機器であることから、シリカに対する低付着性能に加えて長寿命(高耐食性, 高耐摩耗性)であることが求められる。また、タービン翼に対する DLC の成膜コストが経済的に現実的な範囲に収まることも実用化に対して重要な因子である。これらの観点から実用化に向けた課題を以下に述べる。

➤ 耐食性

地熱蒸気には、腐食性の高い不純物が含まれるため、高い耐食性が求められる。特に硫化水素や塩化物などの腐食性元素や低 pH が腐食を促進することから、これらの腐食性成分を含む環境における耐食性が求められる。上記腐食環境におけるコーティングの耐食寿命を確認する方法として、硫化水素、塩化物の添加により地熱蒸気環境を模擬した液中における応力腐食割れ(SCC)試験による耐食寿命の検証方法が提案されており[105]、本 DLC においても同様に SCC 試験による耐食性の検証が課題である。

➤ 耐摩耗性

地熱蒸気中の固形物が翼に対して高速で衝突することにより生じる侵食であるソリッドパーティクルエロージョン(SPE)[106]も腐食と併せて生じるため、SPE に対する耐摩耗性も併せて求められる。実用で想定している DLC の成膜厚さは1~2 μm 程度と薄いため、シリカスケールなどの不純物が飛来・衝突した際に、タービンブレード材ごと降伏し凹みが生じることで、DLC が剥離す

ることが懸念される。そこで、CrN や TiAlN などの厚膜成膜可能な硬質膜を DLC 直下に設ける多層構造化により SPE に対する耐久性を向上できる可能性がある。よって、DLC 直下に CrN や TiAlN などの硬質膜を設ける多層化および SPE を模擬したブラストエロージョン試験による耐摩耗性の検証が課題である。

➤ 成膜コスト

シリカスケールの付着が激しくことから DLC の成膜対象として想定している初段静翼では、耐食性・耐摩耗性の向上のための選択肢として、チタン合金により構成された翼を用いる場合がある。よって、チタン製の翼よりも成膜コストが安価であれば実用可能な経済性が得られると考えた。チタン合金製の翼のコストは約 10 万円/本である[14]。シリカ付着低減効果が期待できるプラズマ CVD 法を用いた a-C:H を地熱発電用蒸気タービンの初段静翼へ適用する際の成膜コストについて、DLC 成膜費、翼材料費、成膜治具費から試算したところ、成膜コストは翼 1 本あたり 2.6 万円となった[14]。よって、チタン合金製の翼よりも低コストとなるためコストの観点からは実用性があるものと考えられる。

参考文献

- [1] Fridleifsson IB. Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2001; 5:3. 299-312.
- [2] Ármannsson H, Fridriksson T, Kristjánsson BR. CO₂ emissions from geothermal power plants and natural geothermal activity in Iceland. *Geothermics*, 2005; 34:3, 286-296.
- [3] Yonekura H. Overview of Policies on Geothermal Development in Japan, https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Events/2013/Jan/11_4/11_Yonekura.pdf?la=en&hash=B3A8454BF076F83053364120562261A32FAF8979 (accessed 1 November 2022).
- [4] “太陽光出力の乱高下が電力需給逼迫の一要因に——九州エリアの実態を見る”. 電気新聞. 2021.2.9. <https://www.denkishimbun.com/sp/106886> (accessed 1 November 2022).
- [5] 川原義隆, 柴田浩晃, 久保田康幹. "地熱熱水利用バイナリー発電システムにおけるシリカスケール対策技術". 富士電機技報. 86.2 (2013): 102-106.
- [6] Pambudi NA, Itoi R, Jalilinasrady S, Gürtürk M. Sustainability of geothermal power plant combined with thermodynamic and silica scaling model. *Geothermics*, 2018;71,108–117.
- [7] Thorhallsson S. Common Problems Faced in Geothermal Generation and How To Deal With Them. <https://orkustofnun.is/gogn/unu-gtp-sc/UNU-GTP-SC-12-44.pdf> (accessed 1 November 2022).
- [8] World Energy outlook 2022, International Energy Agency, <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022/outlook-for-electricity>

- [9] 今村 栄一,井内 正直, 坂東 茂. “日本における発電技術のライフサイクル CO₂ 排出量総合評価“. 電力中央研究所報告. Y06 (2016)
- [10] 地熱発電の特徴. 日本地熱協会.
<https://www.chinetsukyokai.com/information/tokucho.html> (accessed 1 November 2022)
- [11] 令和3年度エネルギーに関する年次報告:エネルギー白書 2022,経済産業省 資源エネルギー庁, (2022)
- [12] 小山弘. "地熱発電の仕組みと動向". 電気設備学会誌 36.6 (2016): 384-387.
- [13] 阪本将英. “地熱発電の普及促進に向けた制度設計に関する若干の問題提起”. 専修ビジネス・レビュー 17.1(2022): 27-39.
- [14] “2018～2020 年度成果報告書 熱発電技術研究開発/地熱エネルギーの高度利用化に係る技術開発/酸性熱水を利用した地熱発電システム実現に向けた耐酸性・低付着技術の研究開発”. 新エネルギー・産業技術総合開発機構.(2022)
- [15] 酒井吉弘. "地熱用蒸気タービン." ターボ機械 32.9 (2004): 528-532.
- [16] 加藤耕一,上田晃. "地熱発電と熱水中のシリカスケール除去回収資源化". *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan: セッコウ・石灰・セメント・地球環境の科学* 17.349 (2010): 436-443.
- [17] “酸性熱水の対策技術等に関する調査研究”. 新エネルギー・産業技術総合開発機構. (1993)
- [18] 境 昌宏, 荒谷 心太. シリカおよび塩化物イオンを含む人工淡水中における銅の皮膜形成挙動, *材料と環境* 62(2013):107-110
- [19] 上田晃, 加藤久遠, 宮内啓, 加藤耕一. "pH 調整によるシリカスケール防

- 止評価のためのカラム試験 澄川地熱水の例". 日本地熱学会誌 25.3 (2003): 163-177.
- [20] 安達正敏. "地熱発電の材料に関わる技術的課題の概観." 表面技術 54.12 (2003): 1010-1012.
- [21] 志賀弘, 桶口昌史, 東保男, "ケイ酸の水溶液中での初期重合過程". 無機マテリアル 4 (1997): 223-231.
- [22] 中島悠也. "地熱発電技術研究開発/地熱エネルギーの高度利用化に係る技術開発/酸性熱水を利用した地熱発電システム実現に向けた耐酸性・低付着技術の研究開発". 2019 年度 NEDO 新エネルギー成果報告会発表資料. https://www.nedo.go.jp/events/report/ZZFF_100017.html (accessed 1 November 2022)
- [23] 広渡和緒. "地熱発電所の排出ガスを用いたスケール付着防止法の研究". 日本地熱学会誌 12.4 (1990): 347-362.
- [24] 米谷道夫, 白石正夫, 池庄司民夫. "カソード電流による pH 上昇を利用したシリカスケールの付着防止". 日本化学会誌 (化学と工業化学). 1986.8 (1986): 1065-1068.
- [25] Kasai K, Sato K, Kimura S, Shakunaga N, Obara K. "Characterization of smectite scale and scale inhibition test by pH control at the Mori geothermal power plant, Japan". Proceedings of World Geothermal Congress. 2000.
- [26] 広渡和緒. "地熱発電所における防食およびスケール対策." まてりあ 35.3 (1996): 215-219.
- [27] Koichi K, Mogi K, Ueda A, Ishimi K. "Recovery of silica from the Sumikawa geothermal fluids by addition of cationic nitrogen-bearing reagents". Proceedings of World Geothermal Congress. 2000.

- [28] 山村隆男, 石崎徹, 高須一広. 特殊ピグによる地熱熱水配管系のスケール除去. 地熱 28.4 (1991): 297-307
- [29] “スケール除去方法およびスケール除去装置”.特開 2013-202424 (2013)
- [30] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 2000; 61:20, 14095
- [31] Liu X, Yamaguchi R, Umehara N, Deng X, Kousaka H, Murashima M. Clarification of high wear resistance mechanism of ta-CN_x coating under poly alpha-olefin (PAO) lubrication. *Tribology International*, 2017; 105, 193-200.
- [32] Mabuchi Y, Higuchi T, Yoshimura D, Murashima M, Kousaka H, Umehara N. Influence of carbon black in engine oil on wear of H-free diamond-like carbon coatings, *Tribology International*, 2014; 73, 138-147.
- [33] Wu W, Murashima M, Saso T, Tokoroyama T, Lee WY, Kousaka H, Umehara N. New in situ superlow-friction method for nitrogen-containing diamond-like carbon coatings using dielectric barrier discharge treatment in ambient air. *Tribology International* 2022;174:107749.
- [34] Murashima M, Oyama S, Kousaka H, Tokoroyama T, Lee WY, Umehara N. New in situ low-friction technology for diamond-like carbon coatings using surface discharge treatment in ambient air. *Tribology International* 2022;165:107306.
- [35] Murashima M, Maeda M, Xingrui D, Umehara N, Kousaka H. Development of a new DLC surface treatment method with electric discharge for short running-in and friction reduction. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2021.
- [36] Nishimura H, Umehara N, Kousaka H, Murashima M. Clarification of effect of

- transformed layer and oil film on low friction coefficient of CN_x coating in PAO oil lubrication by in-situ observation of friction area with reflectance spectroscopy. *Tribology International*, 2017; 113, 383-388.
- [37] Deng X, Kousaka H, Tokoroyama T, Umehara N. Thermal stability and high-temperature tribological properties of a-C:H and Si-DLC deposited by microwave sheath voltage combination plasma. *Tribology Online*, 2013; 8, 257-264.
- [38] Deng X, Kousaka H, Tokoroyama T, Umehara N. Tribological behaviors of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) coatings at elevated temperature. *Tribology International*, 2014; 75, 98-103.
- [39] Tasdemir HA, Wakayama M, Tokoroyama T, Kousaka H, Umehara N, Mabuchi Y, Higuchi T. Ultra-low friction of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) under boundary lubrication in poly alpha-olefin (PAO) with additives. *Tribology International*, 2013; 65, 286-294.
- [40] Ohkubo H, Sasaki S. In situ Raman observation of structural transformation of diamond-like carbon films lubricated with MoDTC solution: Mechanism of wear acceleration of DLC films lubricated with MoDTC solution. *Tribology International*, 2017; 113, 399-410.
- [41] Hashizume N, Murashima M, Umehara N, Tokoroyama T, Lee WY. In situ observation of the formation of MoDTC-derived tribofilm on a ta-C coating using reflectance spectroscopy and its effects on friction. *Tribology International* 2021; 162, 107128.
- [42] Ohara K, Hanyuda K, Kawamura Y, Omura K, Kameda I, Umehara N, Kousaka H. Analysis of wear track on DLC coatings after sliding with

- MoDTC-Containing Lubricants. *Tribology Online*, 2017; 12:3, 110-116.
- [43] Kassim KAM, Tokoroyama T, Murashima M, Umehara N. The wear classification of molybdenum-derived particles on silicon and hydrogenated diamond-like carbon at room temperature. *Tribology International*, 2020; 147,
- [44] Kassim KAM, Tokoroyama T, Murashima M, Lee W.-Y, Umehara N, Mustafa MMB. Wear acceleration of a-C:H coatings by molybdenum-derived particles: Mixing and temperature effects. *Tribology International*, 2021; 159, 106944.
- [45] Taib MTB, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M. The effects of oil additives and mating materials to the friction, wear and seizure characteristics of a-C:H coating. *Jurnal Tribologi* 2018; 1-19.
- [46] Aboua KAM, Umehara N, Kousaka H, Tokoroyama T, Murashima M, Mabuchi Y, Higuchi T, Kawaguchi M. Effect of carbon diffusion on friction and wear behaviors of diamond-like carbon coating against Cr-plating in boundary base oil lubrication. *Tribology Online*, 2018; 13: 290-300.
- [47] Aboua KAM, Umehara N, Kousaka H, Tokoroyama T, Murashima M, Mabuchi M, Higuchi T, Kawaguchi M. Effect of carbon diffusion on friction and wear behaviors of diamond-like carbon coating against germanium in boundary base oil lubrication. *Tribology Letters*, 2019; 67: s11249-019-1179-2.
- [48] Aboua KAM, Umehara N, Kousaka H, Tokoroyama T, Murashima M, Mustafa MMB, Mabuchi, Y, Higuchi T, Kawaguchi M. Effect of mating material and graphitization on wear of a-C:H coating in boundary base oil lubrication. *Tribology Letters*, 2020; 68: s11249-019-1248-6.
- [49] Deng X, Kousaka H, Tokoroyama T, Umehara N. Deposition and tribological

- behaviors of ternary BCN coatings at elevated temperatures. *Surface Coating Technology* 2014; 259, 2-6.
- [50] Tokoroyama T, Goto M, Umehara N, Nakamura T, Honda F. Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CN_x coating against Si₃N₄ ball in nitrogen gas. *Tribology Letters*, 2004; 22, 215-220.
- [51] Imai T, Harigai T, Tanimoto T, Isono R, Iijima Y, Suda Y, Takikawa H, Kamiya M, Taki M, Hasegawa Y, Kaneko S, Kunitsugu S, Ito M. Hydrogen-free fluorinated DLC films with high hardness prepared by using T-shape filtered arc deposition system. *Vacuum*, 2019; 167, 536-541.
- [52] Nyberg H, Tokoroyama T, Wiklund U, Jacobson S. Design of low-friction PVD coating systems with enhanced running-in performance - carbon overcoats on TaC/aC. *Surface Coating Technology*, 2013; 222, 48-54.
- [53] Tokoroyama T, Hattori T, Umehara N, Kousaka H, Manabe K, Kishi M, Fuwa Y. Ultra-low friction properties of carbon nitride tantalum coatings in the atmosphere. *Tribology International*, 2016; 103, 388-393.
- [54] Tokoroyama T, Tagami Y, Murashima M, Umehara N, Kousaka H. Tribological property of ta-CN_x:Ta deposited via ion beam assisted-filtered arc deposition. *Tribology International*, 2022; 168, 107450.
- [55] Marek K. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr) oxides: 50 years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016; 238, 1-61.
- [56] 伊藤伍朗. “鉄鋼材料の高温水中腐食“. *鉄と鋼* 63 2 (1977): 345-359.
- [57] Vasconcelos J M, Zen F, Stamatini S N, Behan J A, Colavita P E. Determination of surface ζ -potential and isoelectric point of carbon surfaces

- using tracer particle suspensions. *Surface and Interface Analysis*, 2017; 49:8, 781-787.
- [58] Chen JY, Fu KY, Huang N, Leng Y, Leng YX, Yang P, Wang J, Wan GJ, Sun H, Tian XB, Chu PK. Blood compatibility and sp^3/sp^2 contents of diamond-like carbon (DLC) synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2002; 156:1-3, 289-294.
- [59] Pandiyaraj KN, Selvarajan V, Heeg J, Junge F, Lampka A, Barfels T, Wienecke M, Rhee YH, Kim HW. Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surfaces using PECVD and its blood compatibility. *Diamond and Related Materials*, 2010; 19:7-9, 1085-1092.
- [60] Logothetidis S. Haemocompatibility of carbon based thin films. *Diamond and Related Materials*, 2007; 16:10, 1847-1857.
- [61] Hofrichter A, Bulkin P, Drevillon B. An interfacial study of a hydrogenated carbon interlayer for adhesion enhancement of plasma deposited silica thin films on polycarbonate. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2002; 16: 4, 395-407.
- [62] Li X, Umehara N, Murashima M. Effect of nanoparticles as lubricant additives on friction and wear behavior of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) coating. *Jurnal Tribologi*, 2018; 16, 15-29.
- [63] Liu X, Yamaguchi R, Umehara N, Murashima M, Tokoroyama T. Effect of oil temperature and counterpart material on the wear mechanism of ta-CN_x coating under base oil lubrication. *Wear*, 2017; 390-391:15, 312-321.
- [64] Mustafa MMB, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M, Shibata A,

- Utsumi Y, Moriguchi H. Effect of pillar and mesh structure of tetrahedral amorphous carbon ta-C coatings on the wear properties and fracture toughness of the coating. *Tribology Online*, 2019; 14:5, 388-397.
- [65] Mustafa MMB, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M, Shibata A, Utsumi Y, Moriguchi H. Effect of mesh structure of tetrahedral amorphous carbon ta-C coating on friction and wear properties under base-oil lubrication condition. *Tribology International* 2020; 147, 105557.
- [66] Lee WY, Tokoroyama T, Jang YJ, Umehara N. Effect of substrate bias and temperature on friction and wear properties for ta-C coating prepared under different substrate bias voltages with filtered cathodic vacuum arc deposition. *Tribology Online*, 2018; 13:5, 241-247.
- [67] Lee WY, Tokoroyama T, Murashima M, Umehara N. Investigating running-in behavior to understand wear behavior of ta-C coating with filtered cathodic vacuum arc deposition. *Jurnal Tribologi*, 2019; 23, 38-47.
- [68] Lee WY, Jang YJ, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M. Effect of defects on wear behavior in ta-C coating prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition. *Diamonds and Related Materials*, 2020; 105, 107789.
- [69] 菅井秀郎. “プラズマエレクトロニクス”. オーム社 (2000)
- [70] 白藤立. “プラズマ CVD の化学反応工学”. *高温学会誌*, 37. 6 (2011): 281-288.
- [71] 森北博巴. “プラズマプロセス技術 ナノ材料作製・加工のためのアトムテクノロジー プラズマ・核融合学会編”. 森北出版株式会社. (2017)
- [72] 分光測定入門シリーズ 6 赤外・ラマン分光法, 講談社サイエンティフィック, (2009)

- [73] 崔竣豪, 石井啓資, 加藤孝久, 川口雅弘. “ラマン分光法による DLC 膜の機械特性評価および予測(第 1 報)”. トライボロジスト. 58.8 (2013): 596-602.
- [74] Tamor MA, Vassell WC. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films, *Journal of Applied Physics*, 1994; 76:6, 3823.
- [75] 飯田武揚. "電子スピン共鳴装置". CACS FORUM. 1. (1981): 17-20.
- [76] Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1992.
- [77] Saikubo A, Yamada N, Kanda K, Matsui S, Suzuki T, Niihara K, Saitoh H. Comprehensive classification of DLC films formed by various methods using NEXAFS measurement. *Diamond and Related Materials*, 2008; 17:7-10.
- [78] Kimura, K., Nakajima, K., Yamanaka, S., Hasegawa, M., & Okushi, H. Hydrogen depth-profiling in chemical-vapor-deposited diamond films by high-resolution elastic recoil detection. *Applied Physics Letters*, 2001; 78:12, 1679-1681.
- [79] Kyowa Interface Sci. Co., FACE Contact Angle Meter, model CA-Z, Tokyo, Japan
- [80] D. K. Owens, R. C. Wendt. "Estimation of the surface free energy of polymers". *Journal of applied polymer science* 1969; 13: 8, 1741-1747.
- [81] 米谷道夫. "電解電流法によるシリカスケール防除実験と数値解析." 東北工業技術試験所報告 25 (1992): 15-22.
- [82] 児島昌也."STM・AFM による炭素材料の観察". 炭素. 192 (2000) :144-149
- [83] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee SK, Colombo L, Ruoff RS. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009; 324:5932, 1312–1314.

- [84] Liang X, Sperling BA, Calizo I, Cheng G, Hacker CA, Zhang Q, Obeng Y, Yan K, Peng H, Li Q, Zhu X, Yuan H, Walker ARH, Liu Z, Peng L, Richter CA. Toward clean and crackless transfer of graphene. *ACS Nano*, 2011; 5:11, 9144–9153.
- [85] Li X, Zhu Y, Cai W, Borysiak M, Han B, Chen D, Piner RD, Colombo L, Ruoff RS. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Letters*, 2009; 9:12, 4359–4363.
- [86] Wang J, Ma F, Liang W, Sun M. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. *Materials Today Physics*, 2017; 2, 6–34.
- [87] Zhou Y, Fox DS, Maguire P, O’Connell R, Masters R, Rodenburg C, Wu H, Dapor M, Chen Y, Zhang H. Quantitative secondary electron imaging for work function extraction at atomic level and layer identification of graphene. *Scientific Reports*, 2016; 6, 21045.
- [88] Akada K, Terasawa T, Imamura G, Obata S, Saiki K. Control of work function of graphene by plasma assisted nitrogen doping. *Applied Physics Letters*, 2014; 104:13, 131602.
- [89] 内野隆司.” 量子化学計算によるガラスの構造と物性の研究”. *ニューガラス*. 22.1 (2007):20-27
- [90] Hamann DR, Schlüter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979; 43:20, 1494.
- [91] Giannozzi Y, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, Dabo I, Corso AD, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M,

- Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen AP, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch RM. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009; 21:39, 395502.
- [92] Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Nardelli MB, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Cococcioni M, Colonna N, Carnimeo I, Corso AD, de Gironcoli S, Delugas P, DiStasio Jr RA, Ferretti A, Floris A, Fratesi G, Fugallo G, Gebauer R, Gerstmann U, Giustino F, Gorni T, Jia J, Kawamura M, Ko H-Y, Kokalj A, Küçükbenli E, Lazzeri M, Marsili M, Marzari N, Mauri F, Nguyen NL, Nguyen H-V, Otero-de-la-Roza A, Paulatto L, Poncé S, Rocca D, Sabatini R, Santra B, Schlipf M, Seitsonen AP, Smogunov A, Timrov I, Thonhauser T, Umari P, Vast N, Wu X, Baroni S. Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017; 29:46, 465901.
- [93] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996; 77:18, 3865.
- [94] Rydberg H, Dion M, Jacobson N, Schroder E, Hyldgaard P, Simak SI, Langreth DC, Lundqvist BI. Van der Waals density functional for layered structures. *Physical Review Letters*, 2003; 91:12, 126402.
- [95] Dion M, Rydberg H, Schroder E, Langreth DC, Lundqvist BI. Van der Waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 2004; 92:24, 246401.
- [96] Berland K, Cooper VR, Lee K, Schroder E, Thonhauser T, Hyldgaard P,

- Lundqvist BI. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics*, 2015; 78:6, 066501.
- [97] Robertson J. Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*, 1993; 2:(5-7), 984-989.
- [98] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science & Engineering Reports*, 2002; 37: 4-6, 129-281.
- [99] Tokoroyama T, Murashima M, Umehara N. The surface enhanced Raman scattering analysis for carbonaceous coating by using Au nano-particles. *Tribology Online*, 2020; 15:5, 1881-2198.
- [100] Tang W, Sanville E, Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009; 21:8, 084204.
- [101] Sanville E, Kenny SD, Smith R, Henkelman G. An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 2007; 28:5, 899–908.
- [102] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 2006; 36:3, 354–360.
- [103] Yu M, Trinkle DR. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *Journal of Chemical Physics*, 2011; 134, 064111.
- [104] Iler RK. *THE CHEMISTRY OF SILICA*. Wiley interscience; 1979
- [105] 加藤秀雄, 塩川国夫, 酒井吉弘. “地熱タービン用耐エロージョン・耐食コーティング材の特性評価”. *ターボ機械* 32.10 (2004): 599-606
- [106] 川岸裕之, 池田一昭. “蒸気タービンの固体粒子による侵食”, *ターボ機*

械, 21.4 ,(1993):240-245

謝辞

本研究において、終始懇切丁寧なご指導およびご鞭撻賜りました指導教官の名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノ機械理工学専攻 梅原徳次 教授に深く感謝申し上げます。

本研究において、有益なご指導およびご鞭撻賜りました学位審査員の名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノ機械理工学専攻 巨陽 教授に深く感謝申し上げます。

本研究において、有益なご指導およびご鞭撻賜りました学位審査員の名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻 北英紀 教授に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行および議論にあたり、有益なご指導およびご鞭撻賜りました岐阜大学大学院工学研究科 上坂裕之 教授に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科 マイクロ・ナノ機械理工学専攻 野老山貴行 准教授に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました、東北大学大学院 工学研究科 機械機能創成専攻 村島基之 准教授に深く感謝申し上げます。

研究生生活を通して常に有益なディスカッションをさせていただいた梅原研究室の大学院生、学部生、卒業生ならびにスタッフの方々に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、分析に関わるご助力・ご助言賜りました、富士電機株式会社 技術開発本部 先端技術研究所 材料基礎技術研究センター 分析解析技術研究部 分析技術グループ 森大輔主任、同センター 先端材料技術研究部 機能材料技術グループ 村上幸平殿および株式会社コベルコ科研 技術本

部 計算科学センター 情報数理グループ 狩野 恒一様に深く感謝申し上げます。

本研究の第 2 章は, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 委託事業「地熱発電技術研究開発」により実施された「酸性熱水を利用した地熱発電システム実現に向けた耐酸性・低付着技術の研究開発」の成果の一部であり, NEDO 関係各位の皆様に感謝申し上げます。

最後に会社生活と学生生活の両立で非常に多忙な中いつも支えてくれた家族に心より感謝の意を表します。ありがとうございました。