

地熱発電におけるシリカ付着抑制に対する DLC への水素添加の効果

Effect of hydrogen contained in DLC coating to suppress silica adhesion in geothermal power generation systems.

富士電機（正）*中島 悠也 名大・工（正）梅原 徳次 岐大・工（正）上坂 裕之

名大・工（正）野老山 貴行 東北大・工（正）村島 基之

Yuya Nakashima*, Noritsugu Umehara**, Hiroyuki Kousaka***,

Takayuki Tokoroyama** ,Motoyuki Murashima****

*Fuji Electric Co., Ltd., **Nagoya University, ***Gifu University, ****Tohoku University

1. はじめに

地熱発電プラントでは、地下から噴出した蒸気を蒸気タービンに通気することで発電が行われる。地熱蒸気に含まれるシリカ等の不純物が蒸気タービン内で析出・堆積するスケーリングにより、発電出力の低下や高頻度のタービン点検を招く問題がある¹⁾。そこで、本研究では炭素系無機膜である DLC の低摩擦特性を活用し、スケールの主成分であるシリカが低付着となる表面の創生に取り組んでいる。本稿では、DLC によるシリカ付着量低減に向け、シリカ付着量低減可能な DLC の化学構造を明らかにした。また、第一原理計算により DLC 中に含有される水素によるシリカ付着低減効果を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 DLC の成膜方法および構造分析法

窒素含有量の異なる ta-CNx 膜および水素含有量の異なる a-C:H 膜を評価に用いた。ta-CNx 膜は IBA-FAD (Ion Beam Assisted-Filtered Arc Deposition) 装置を用い、窒素ガス流量の変化により窒素含有量の異なる ta-CNx を成膜した。a-C:H 膜はプラズマ CVD 装置を用い、メタンを原料としてバイアス電圧を変化させることで水素含有量の異なる a-C:H 膜を成膜した。DLC 最表層 0~2 nm の sp²結合量の測定には X 線吸収微細構造法 (XAFS) を用いた。高配向性熱分解グラファイト(HOPG)の sp²結合量を 100 %と仮定した際のπ結合起因のピーク面積比から sp²結合量を算出した。水素量の測定には弾性反跳散乱分析法 (ERDA) を用いた。

2.2 シリカ付着模擬試験方法

地熱熱水を模擬した溶液中にてシリカを析出し、実機同等のシリカ析出付着現象を再現した。Table 1 に地熱模擬溶液組成を示す。各サンプルを地熱模擬溶液に 50 °C 48 hr 浸漬した後、48 hr 乾燥させることで水分を除去し、シリカの析出付着を加速させた。その後 10 min 流水洗浄し、残存したシリカをグラフェンに強固に付着したシリカと定義し評価対象とした。シリカ構成元素の Si, もしくは O について、試験前後の検出量の差異を SEM-EDX にて分析を行いシリカの付着量と定義した。

2.3 第一原理計算

sp²結合を有する炭素原子 112 個からなるグラフェンシートに対してシリカの最小単位であるケイ酸イオン (Si(OH)₃O⁻) を吸着させた(Fig. 1)。グラフェンを構成する 6 頁環から炭素原子 1 個を取り除くことでダングリングボンド 3 個を有する計算モデルを作成した。また、DLC 中の水素含有量増加を模擬してダングリングボンドを水素により終端した。これら無欠陥、欠陥有、欠陥を水素終端したもの 3 モデルにより、sp²結合中の欠陥に対するシリカの付着挙動を計算した。

Table 1 Silica adhesion test condition

Chemical component	NaSiO ₃ · 9H ₂ O : 40 mmol/L NaCl : 200 mmol/L
pH	8.5: adjusted by HCl



Fig. 1 Adsorption model of first-principles calculation

3. 実験結果および考察

3.1 シリカ付着量に寄与する DLC 最表層の化学構造の明確化¹⁾

Fig.2にDLC最表層0~2nmにおけるsp²結合量($sp^2/(sp^2+sp^3)$)とシリカ付着量の関係を示す。シリカ付着量はタービン材(SUS420J1)における付着量を1.0としている。ta-CN_x, a-C:Hとともに最表層のsp²結合量とシリカ付着量に相関がみられsp²結合量の低い場合に、シリカ付着量が低減した。最表層に45~47%の水素を含むa-C:Hでは、ta-CN_xよりもsp²結合量が多い場合でもシリカの付着量が低減した。sp²結合量はta-CN_xでは0.27, a-C:Hでは0.57にてシリカ付着量が最も低くなつた。DLC中のsp²結合にシリカ付着因子が多く含まれ、水素含有によりシリカの付着が緩和されることが明らかになった。本稿のDLCでは、膜構造の欠陥として $10^{17} \sim 20 / cm^3$ の多量のダングリングボンドを有する¹⁾。よって、DLC最表層のダングリングボンドなどの欠陥にシリカが付着した可能性が考えられる。a-C:Hでは、ダングリングボンドなどの欠陥が水素で終端された結果、ta-CN_xよりもsp²結合量が多い場合でもシリカの付着低減効果が得られた可能性が考えられる。

3.2 水素終端によるシリカ付着低減効果²⁾

Fig.4に第一原理計算後のグラフェンとケイ酸イオンの電荷分布および吸着エネルギーを示す。無欠陥のsp²結合では、グラフェン-ケイ酸イオン間に電荷共有はみられず、物理吸着が生じており、吸着エネルギーは-0.25eVであった。一方、ダングリングボンド欠陥を設けたグラフェンに対してケイ酸イオンは炭素原子と電荷共有を生じており化学吸着が生じていた。また、吸着エネルギーは-1.04eVに増加した。このダングリングボンド欠陥を水素で終端することで、ケイ酸イオンとグラフェン間の電荷共有がなくなり、吸着モードが物理吸着に変化した。また、吸着エネルギーは-0.69eVに減少した。よって、DLC中のsp²結合中のダングリングボンド欠陥がシリカ付着点となり、この欠陥を水素終端することによりシリカの吸着力が低減されたものと考えられる。

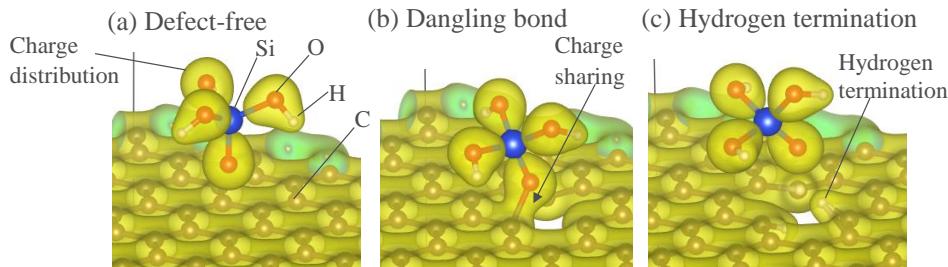


Fig. 3 Distance from graphene to silicic ion after first-principles calculation at (a) defect-free, (b) defected, (c) hydrogen-terminated graphene

Table. 2 Adsorption energy and adsorption type at (a) defect-free, (b) defected, (c) hydrogen-terminated graphene

Defect type	Absorption energy, eV	Absorption type
Defect-free	-0.25	Physical
Dangling bond	-1.04	Chemical
Hydrogen termination	-0.69	Physical

4. まとめ

本稿では地熱発電におけるシリカスケール付着抑制に向け、シリカ付着が低減できるDLCの化学構造を実験および解析を用いて明らかにした。DLC中のsp²結合量減、水素含有量増によりシリカ付着が低減した。また、DLC中の水素が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の吸着モードが化学吸着から物理吸着に変化し、吸着エネルギーも併せて減少した。よって、DLCに水素を含有することでシリカの付着が抑制できることを明らかにした。

5. 文献

- Nakashima, Y., Umehara, N., Kousaka, H., Tokoroyama, T., Murashima, M., & Mori, D. Carbon-based coatings for suppression of silica adhesion in geothermal power generation. *Tribology International*, 177, 107956. (2023).
- Nakashima, Y., Umehara, N., Kousaka, H., Tokoroyama, T., Murashima, M., & Murakami, K. Influence of Defects in Graphene-Like Network of Diamond-Like Carbon on Silica Scale Adhesion. *Tribology Letters*, 71(1), 17. (2023).

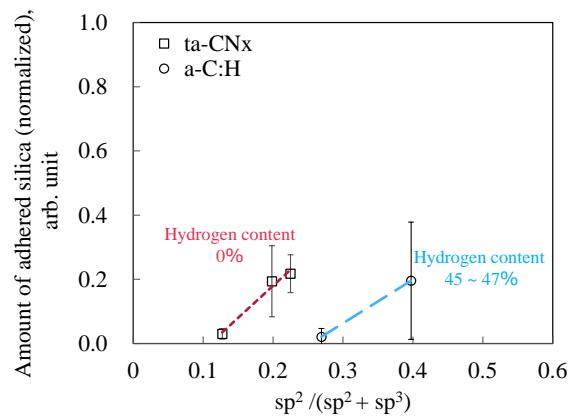


Fig. 2 Correlations between sp² bond fraction and amount of adhered silica