

分子軌道計算による高い離型性を有する セラミックスコーティングの材料設計

難波徳郎* 藤原二郎* 崎田真一** 紅野安彦*

Material design for the ceramics coating with high mold releasability
by using molecular orbital calculations

Tokuro NANBA*, Jiro FUJIHARA*, Shinichi SAKIDA** and Yasuhiko BENINO*

To explore the ceramic materials appropriate for the coatings with high mold releasability, molecular orbital (MO) calculations have been applied to the ceramics with NaCl structure, such as TiN, TiC, CrN, etc. Chemical bonding characters were evaluated based on the MO calculations, which were correlated to the experimental surface free energy. The dispersion and polar components of surface free energy indicated high correlation with the bond overlap population of the surface bonds and the net charge of inside atoms of the cluster models, respectively. Among the ceramic materials investigated, MoN had the lowest surface free energy, being expected to be most suitable as the ceramic coating material with high releasability.

Key words: Material design, Ceramic coating, Releasability, Molecular orbital calculation

1 緒言

一般に NaCl 型結晶構造を有する金属窒化物や金属炭化物セラミックスは、高融点、高弾性、高硬度、高耐食性などの特性をもつことが知られている。金型表面にこれらのセラミックス材料をコーティングすることにより、金型の寿命を延ばすことが可能になる。また、樹脂や錠剤を成形する場合、セラミックス材料がコーティングされている金型では、成形物が金型から外れやすくなる、つまり離型性が向上することが経験上知られている。過去の研究では、現在広く使用されているいくつかの物質について、表面自由エネルギーなどの熱力学的観点から離型性の解析が行われてきた(河合ら, 1995; 國次ら, 2002)。しかし、物質の離型性について電子状態などの理論的な研究が進んでおらず、離型性の高いコーティング材料の設計指針は未だ確立されているとは言えないのが現状である。

そこで本研究では、離型性の高いセラミックス材料の設計指針を得ることを目的として、分子軌道計算により NaCl 型構造を有するセラミックス材料の電子状態の評価を行った。

2 実験

NaCl 型構造をとる金属窒化物及び炭化チタンのバルク

および(1 0 0)表面を模したクラスターモデルを作成し、DV-X α 法(Adachi ら, 1978)による分子軌道計算を行った。Fig. 1 に計算に用いた代表的なクラスターモデルを示す。Fig. 1 (a)ではクラスターの中心に位置する金属原子について、(b)ではクラスター表面の金属原子について最近接窒素(炭素)原子と合わせて電子状態を評価した。

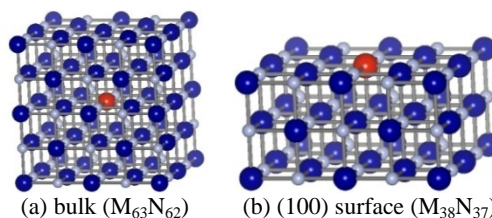


Fig. 1 Example of the cluster models used in MO calculation.

作成したクラスターモデルに対して分子軌道計算を行った。基底関数には、Ti, V, Cr は 1s-4p, Zr, Nb, Mo は 1s-5p, N, C は 1s-2p の原子軌道を用いた。なお、今回の計算ではマデルングポテンシャルは適用しなかった。また、Fig.1(b)のような表面の電子状態評価用のクラスターモデルについては表面での原子の再構成についても考慮していない。

電子状態については、有効電荷(net charge, ΔQ_A)および有効共有結合電荷(bond overlap population, BOP, Q_{AB})を用いて評価を行った。Net charge は原子の有効的な電荷であり、イオン結合性を表すパラメータである。また、BOP は各分子軌道を構成する原子軌道の重なり部分に存在する電子

* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科

** 岡山大学環境管理センター

を全分子軌道分足し合わせたものであり、共有結合性を表すパラメータである。それぞれ以下の式により求められる。

$$\Delta Q_A = Z_A - Q_A, Q_A = \sum_{i \in A} Q_i, Q_i = \sum_l Q_l^i, Q_l^i = \sum_j Q_{ij}^l \quad (1)$$

$$Q_{AB} = 2 \sum_{i \in A, j \in B} Q_{ij}, Q_{ij} = \sum_l Q_{ij}^l \quad (2)$$

$$Q_{ij}^l = n_l c_{il} c_{jl} S_{ij} \quad (3)$$

ここで、 Q_{ij}^l は分子軌道 ϕ_l を構成する原子軌道 χ_i と χ_j 間の重なり電荷で、 ϕ_l に収容された電子数 n_l 、 ϕ_l に対する χ_i と χ_j の寄与の大きさ c_{il} と c_{jl} 、 χ_i と χ_j の重なり積分 S_{ij} の積で与えられる。式(1)で、 Q_A は総電荷(gross atomic population)で各原子軌道の電荷 Q_i の和で求められる。 Q_A を原子番号 Z_A つまり中性原子の電子数から引くことにより、有効電荷 ΔQ_A が得られる。

3 結果と考察

3.1 化学結合状態の評価

Fig. 1に示したクラスターを用いた計算結果をFig. 2に示す。図より、net chargeは内部(bulk)と表面の原子ではほとんど差がないと言える。一方、BOPはMNあるいはMC結合、MM対のいずれも、表面の方が大きな値となっている。内部と異なり、表面では本来あるべき結合が欠如し、ダングリングボンドが存在する。その欠如した結合の形成に使われていた電子が表面原子上に孤立電子などとして局在するのではなく、表面原子同士の結合形成に加わるため、表面の結合のBOPが大きくなったと考えられる。

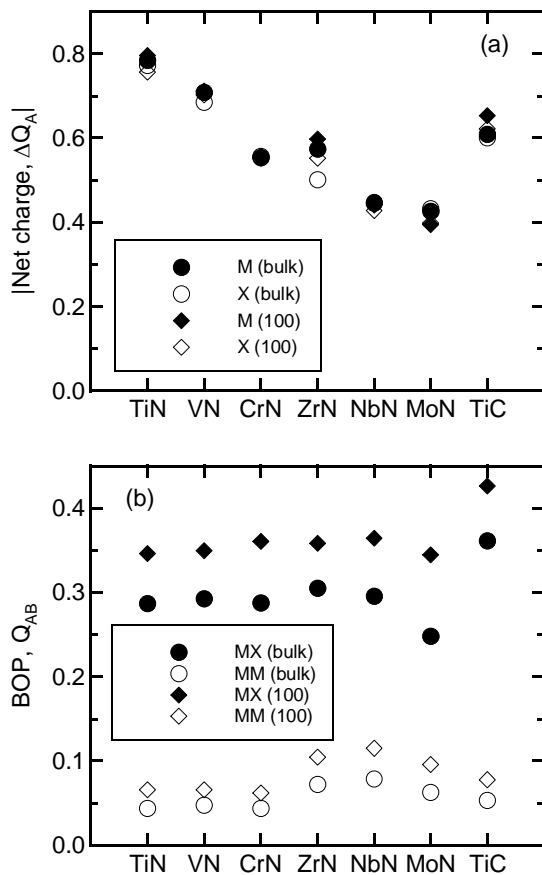


Fig. 2 Net charge (a) and bond overlap population, BOP (b) obtained from MO calculations.

異なる材料間で比較すると、net chargeの減少につれて、BOPは増加している。MoNについては、net chargeの絶対値が最も低い、BOPが最大になっていないことが分かる。また、TiCについては、net charge、BOPともに、TiNとは異なる値をとっている。さらに、net chargeの絶対値が他の窒化物に比べて低い、BOPは最も高くなっている。

TiNについて、Fig. 1(a)のbulk構造モデルを用いた分子軌道計算結果より、重なり電荷のエネルギーダイアグラム(overlap population diagram)と状態密度(density of states, DOS)を求め、結果をFig. 3に示した。ここでは、最高被占軌道(highest occupied molecular orbital, HOMO)のエネルギーを0 eVとした。-10から-5 eVの価電子帯はTi 3dとN 2pから成る結合性軌道で、-2から5 eVの伝導帯もTi 3dとN 2pから構成されている。伝導帯は完全な空軌道ではなく、電子が部分的に満たされている金属的な電子の充填様式になっていることが見てとれる。これより、TiNは共有結合より、むしろ金属的な結合性を有すると言える。

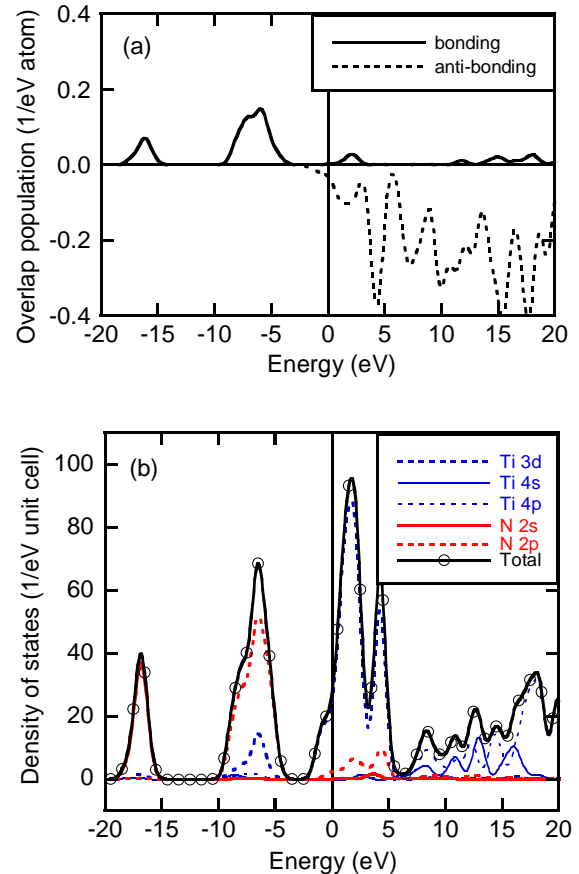


Fig. 3 Overlap population diagram of TiN bonds (a) and density of states of TiN_6 unit (b) in TiN bulk model obtained from MO calculation.

3.2 化学結合性と離型性の相関解析

離型性は成形物と金型表面との濡れ性が関与していると考えられており、濡れ性は金型表面の自由エネルギーで決まるとされている。表面自由エネルギーは液滴と固体表面との接触角の測定から実験的に求めることができる(河合ら, 1995)。接触角が大きければ表面自由エネルギーが小さく濡れ性が高く、小さければ表面自由エネルギーが大きく濡れ性が低いとされている。また、表面自由エネルギーは分散成分と極性成分に分けられ、拡張Fowkesの式により接触角から算出することができる。

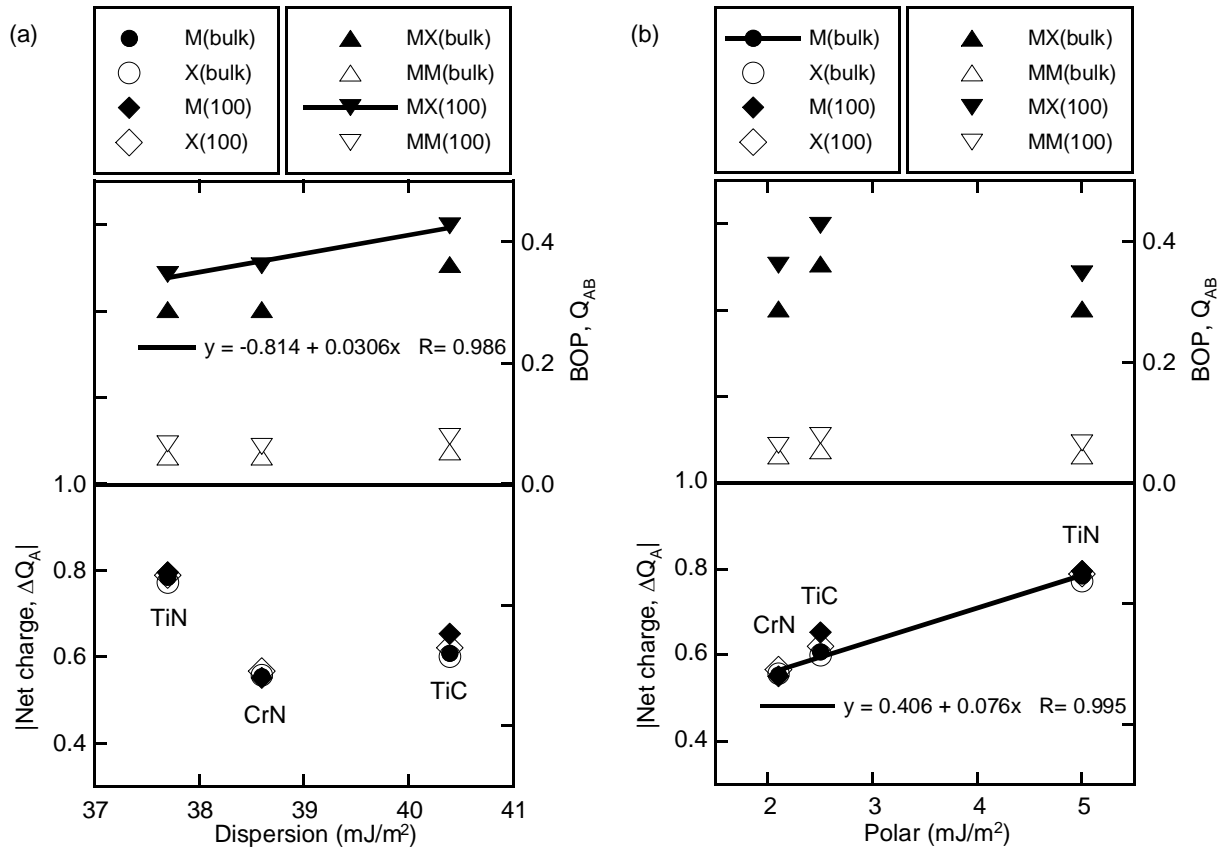


Fig. 4 Relations between MO calculation and surface free energy. (a) dispersion and (b) polar components.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\{(\gamma_s^d \times \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \times \gamma_L^p)^{1/2}\} \quad (4)$$

ここで、 γ_L は液滴の表面自由エネルギー、 θ は接触角、 γ_s^d と γ_s^p はそれぞれ固体表面の表面自由エネルギーの分散成分と極性成分を、 γ_L^d と γ_L^p はそれぞれ液滴の表面張力の分散成分と極性成分を表している。Table 1に既報(國次ら, 2002; Sun ら, 2006)の表面自由エネルギーを示した。

Table 1 Surface free energy (mJ/m²)

	dispersion		polar		total	
TiN	37.7 ^a	50.2 ^b	5.0 ^a	13.0 ^b	42.7 ^a	63.2 ^b
CrN	38.6 ^a	39.1 ^b	2.1 ^a	5.4 ^b	40.7 ^a	44.5 ^b
ZrN		48.1 ^b		4.1 ^b		52.2 ^b
TiC	40.4 ^a		2.5 ^a		42.9 ^a	

(a: Kunitzugu et al., 2002; b: Sun et al., 2006)

國次ら(2002)の求めた表面自由エネルギーの分散成分および極性成分の値とFig.2に示した分子軌道計算結果との相関分析を行った。その結果、Fig.4に示すように分散成分はBOPと、極性成分はnet chargeとそれぞれ高い相関を示した。その中でも、図中に近似直線で示したように、分散成分はクラスター表面のMX結合のBOPと、また極性成分はクラスター内部の金属原子Mのnet chargeとそれぞれ最も高い相関を示した。電荷の偏りが大きければ電気双極子モーメントも大きくなると考えられる。このため極性成分とnet chargeの間に高い相関が得られたと考えられる。一方、分散力は外部電場によって誘起される電子の揺らぎにもとづく力と言える。このため、各原子に局在した電荷、つまりnet chargeよりも、複数の原子の間で共有され非局在化している電子の量、つまりBOPが大きければ外部電場による変位も大きくなると考えられ、分散成分とBOPの間に高い相関が現れたと考えられる。

Fig.4に示した相関式を用いて、他の物質についても表面自由エネルギーを見積もった。その結果、Fig.5に示すように、今回評価した物質の中ではMoNが分散成分、極性成分ともに最も表面自由エネルギーが小さく、最も高い離型性を有すると推察される。

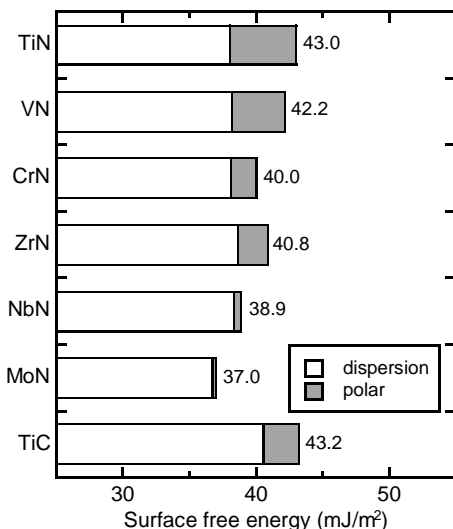


Fig. 5 Estimated surface free energy based on the results of MO calculations.

上述の通り、BOPは物質の共有結合性の尺度を表し、またnet chargeはイオン結合性の尺度を表す。今回の検討結果より、離型性の高い物質に求められる条件として、共有結合、イオン結合共に低い化学結合性を有することが示唆された。それぞれの結合性は物質を構成する原子の電気陰

性度から予想することができるが、ともに低い組み合わせを見つけることは容易ではない。分子軌道計算のような理論計算を行うことで、離型性に優れたセラミックス材料の探索を比較的容易に行うことができ、材料設計に有用な指針を得ることが可能になると言える。

4 総括

表面自由エネルギーの分散成分は BOP と、極性成分は net charge とそれぞれ高い相関を有することが分かった。BOP と net charge が共に小さな物質、つまり共有結合性もイオン結合性も低い物質が小さな表面自由エネルギーを有し、離型性が高い物質と言える。この考え方に基づくと MoN が今回検討した物質の中では最も離形性が高いと考えられる。

謝辞：本研究を進めるにあたり、岡山県工業技術センター・國次氏ならびに西田氏に有用な助言をいただいた。ここに謝意を表す。

参考文献

- Adachi, H., Tsukada, M. and Satoko, C.(1978): Discrete Variational $X\alpha$ Cluster Calculations. I. Application to Metal Clusters, *Journal of the Physical Society of Japan*, **45**, pp.875-883.
- 河合晃, 熊谷武司, 高田雅介(1995): 接触角法により測定した遷移金属薄膜の分散および極性成分, *日本接着学会誌*, **31**, pp.307-311.
- 國次真輔, 西田典秀, 後藤雅宏(2002): PVD膜の表面自由エネルギー解析, *岡山県工業技術センター報告*, **28**, pp.45-46.
- Mulliken, R.S.(1955): Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I-IV, *Journal of Chemical Physics*, **23**, pp.1833-40, 1841-1845, 2338-2342 and 2343-2346.
- Sun, C-C., Lee, S-C., Hwang, W-C., Hwang, J-S., Tang, I-T. and Fu, Y-S.(2006): Surface Free Energy of Alloy Nitride Coatings Deposited Using Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating, *Materials Transactions*, **47**, pp.2533-2539.