

粒界凝集エネルギーの第一原理計算 —bcc Fe Σ 3(111)粒界における溶質元素の偏析と 脆化および強化効果—

山口 正 剛

日本原子力研究開発機構システム計算科学センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 9 (2008), pp. 657-666
© 2008 The Japan Institute of Metals

First-Principles Calculations of the Grain-Boundary Cohesive Energy —Embrittling or Strengthening Effect of Solute Segregation in a bcc Fe Σ 3(111) Grain Boundary—

Masatake Yamaguchi

Center for Computational Science and e-systems, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195

The microscopic mechanism of the grain boundary embrittlement in metals by solute segregation has been not well understood for many years. From first-principles calculations, we show here that the calculated cohesive energy ($2\gamma_{\text{int}}$) of bcc iron Σ 3 (111) symmetrical tilt grain boundary is reduced by the segregation of sulfur (S) or phosphorous (P), while it is increased by the segregation of boron (B) or carbon (C). The rate of the decrease/increase in the $2\gamma_{\text{int}}$ was excellently proportional to the experimental ductile-to-brittle transition temperature (DBTT) shift with increasing segregation; this demonstrates that the grain boundary embrittlement is governed by the change in the $2\gamma_{\text{int}}$.

(Received April 22, 2008; Accepted June 13, 2008)

Keywords: first-principles calculations, grain boundary embrittlement, segregation, iron

1. 緒 言

不純物元素や合金元素などの溶質元素が多結晶材料の結晶粒界に偏析すると材料強度が変化することが知られている¹⁾。その代表的な例が低合金鋼の焼もどし脆性であり、主にリン(P)の粒界偏析が原因である。その他、鉄(Fe)やニッケル(Ni)に対して硫黄(S)はPよりも非常に強い粒界脆化を起こすこと、逆にホウ素(B)や炭素(C)が粒界を強化することもよく知られている。粒界偏析は、平衡偏析の場合粒界面からわずかに数原子層以内に溶質元素がトラップされる現象であり、そのことは破壊表面をスパッタリングにより削りつつ Auger 電子分光法(AES = Auger Electron Spectroscopy)によって観察した結果から分かっている¹⁾。このため、粒界脆化は偏析元素が粒界における原子間の凝集力を変化させることによって生じると考えられる。しかし、それがなぜ、どのようにして起こるのかはよく分かっていなかった。

その粒界脆化メカニズムを解明しようと、1980年頃から多種多様な電子論レベルの研究が行われてきた。最もよく知られているのは、Messmer と Briant²⁾ による Ni₄S クラスター等の電子構造計算である。彼らは Ni から S への電子移動を見出し、それが粒界を支える Ni-Ni 結合を弱めることが粒界脆化の原因ではないか、と考えた(decohesion モデル)。一方、方向性のある原子間結合が増すために転位の生

成や移動すなわち塑性変形が困難になって硬化するために脆化するのではないかと³⁾、という説も現れた(bond mobility モデル)。しかしながら、これらの研究は偏析元素がもたらす粒界の電子構造変化を指摘しているものの、それがどのようにしてマクロな現象としての脆化をもたらすのかについて納得のいく説明ができていない。つまり、電子構造の変化と破壊強度の低下や延性脆性遷移温度(DBTT = Ductile-to-Brittle Transition Temperature)の上昇との関係が明らかでない。これらの研究の1992年頃までの状況については香山による解説⁴⁾が詳しいのでそちらを参照されたい。

それに対し、1989年にRiceとWangによって示された粒界脆化の熱力学的モデル(Rice-Wang モデル)⁵⁾は、ミクロな粒界の電子的エネルギー変化とマクロな脆化現象を理論的に関連づけている。Riceらは、粒界脆化にとって最も重要な物理量は $2\gamma_{\text{int}}$ (the ideal work of interfacial separation)であり、その減少が粒界脆化をもたらすというモデルを提案した。 $2\gamma_{\text{int}}$ は、直訳すれば「界面分離理想仕事」であり、粒界破壊を想定した場合には2つの破壊表面のエネルギー($2\gamma_s$)から割れる前の粒界のエネルギー(γ_{gb})を引いたものである。粒界を割って2つの破壊表面を作るのに最低限必要なエネルギーに相当するので、あまり耳慣れない言葉であるが「粒界凝集エネルギー」(grain-boundary cohesive energy)と呼ぶのが適切と思われる。よく使われる言葉である「粒界結合力」をエネルギーの次元でとらえ直したものの、

ば、き裂進展条件は式(1)に支配される。

式(1)が提案された当初、 γ_p と $2\gamma_{int}$ は独立なものと考えられていたが、後にMcMahonのグループによって依存関係があることが指摘された。その関数形に対しては、Joklら¹¹⁾がDugdale-Billy-Cottrell-Swinden(DBCS)モデルを用いて一つの提案をしており、Ref. 11)中のFig. 6、あるいは亀田による解説¹²⁾中のFig. 13に示されている。Joklらは、き裂先端における転位放出の速度はき裂先端の局所応力に指数関数的に関係すると仮定し、その指数 n としては高速運動転位に対応する $n=1-2$ を用いた。その結果、 γ_p は $2\gamma_{int}$ の増加にしたがって急激に増加していくような関数形になることが示された。すなわち、 $2\gamma_{int}$ のわずかな低下が γ_p の大きな低下をもたらす、結果として式(1)から破壊応力(σ^*)の低下がもたらされることを示した。

DBTTは、式(1)右辺の破壊エネルギー($\gamma_p+2\gamma_{int}$)の低下に伴って上昇することが知られている。すなわち、 $2\gamma_{int}$ の低下が γ_p を低下させるので、結果としてDBTTは上昇するはずである。それを理解するために、Fig. 3にDBTTと式(1)式左辺の σ^* との関係を示す。降伏応力(σ_Y)の増大すなわち硬化によってDBTTが上昇することはよく知られているが、逆に粒界脆性破壊応力($\sigma_{fracture} \sim \sigma^*$)の低下によってもDBTTは上昇することが、Fig. 3を見ると理解しやすい。すなわち、上述のように $2\gamma_{int}$ の低下が σ^* を低下させるので、それに伴ってDBTTが上昇する。ただし、この図は極めて簡略化したものなので、詳しい理解については亀田らの文献¹³⁾のFig. 20を参照されたい。

以上のようにして、マクロなレベルの局所破壊応力 σ^* およびDBTTがミクロな量である $2\gamma_{int}$ と関連づけられ、粒界脆化の問題は $2\gamma_{int}$ を計算することに帰着された。これによって、前節の疑問(v)に対する回答を示した。

2.2 $2\gamma_{int}$ と溶質元素の粒界偏析との関係

粒内に固溶している溶質原子が拡散により粒界へ移動したときに系のエネルギーが低下すれば、その溶質原子は粒界にトラップされ、粒界偏析した状態になる。そのエネルギーの低下分が粒界偏析エネルギー(kJ/mol or eV/atom)に相当する。それを ΔE_{gb}^{seg} と表し、本来負の値であるが議論する場合にはマイナス符号をつけて正の値とし($-\Delta E_{gb}^{seg}$)、正の値が大きいほど偏析しやすいと考える。そして、粒界偏析の面密度が Γ [atom/m²]である場合、 $\Delta E_{gb}^{seg}\Gamma$ だけ粒界エネルギー

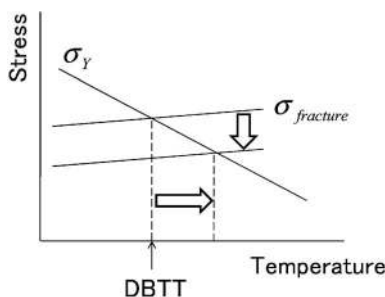


Fig. 3 Schematic illustration to understand the increase of DBTT with decreasing fracture stress ($\sigma_{fracture} \sim \sigma^*$).

ギー γ_{gb} [J/m²]が減少するとみなすことができる。

次に、この粒界が割れて2つの破壊面が生じると、粒界偏析していた溶質原子は表面偏析(吸着)した状態になる。このとき、溶質原子の粒内固溶状態から見たエネルギー低下の大きさが表面偏析エネルギー ΔE_s^{seg} (kJ/mol or eV/atom)に相当する。ある面積内で粒界偏析していた複数の溶質原子の1つ1つが2つの破壊表面のどちらかに吸着するにしても、全体では $\Delta E_s^{seg}\Gamma$ だけ表面エネルギーが低下するとみなすことができる。そこで、粒界エネルギー、2つの表面エネルギー、粒界凝集エネルギーについて偏析がない場合のそれぞれを γ_{gb}^0 、 $2\gamma_s^0$ 、 $2\gamma_{int}^0(=2\gamma_s^0-\gamma_{gb}^0)$ とすると、偏析がある場合の $2\gamma_{int}$ は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} 2\gamma_{int} &= (2\gamma_s^0 + \Delta E_s^{seg}\Gamma) - (\gamma_{gb}^0 + \Delta E_{gb}^{seg}\Gamma) \\ &= 2\gamma_{int}^0 - (\Delta E_{gb}^{seg} - \Delta E_s^{seg})\Gamma \end{aligned} \quad (3)$$

こうして、溶質元素の表面偏析エネルギー(ΔE_s^{seg})と粒界偏析エネルギー(ΔE_{gb}^{seg})の差が $2\gamma_{int}$ の変化に結びついている。そして、表面偏析エネルギーの方が大きい元素、つまり粒界よりも表面で安定化する元素は $2\gamma_{int}$ を低下させるので脆化効果を持つことになる。

この式(3)がRice-Wangモデルにおける最も基本的な式であり、割れる前と後のエネルギー差が振る舞いを支配するため「粒界脆化の熱力学的モデル」と呼ばれる。直観的には破壊のような複雑で動的な現象を熱力学的に取り扱うことに抵抗を感じるが、式(1)(2)で見たように破壊力学においても同様の熱力学的取扱いがなされている。また、後述のように測定されたDBTTと計算した $2\gamma_{int}$ がよく相関することから(Fig. 8)、このような取扱いが実際によく成り立っていると考えられる。

また、式(3)においては割れた後の2つの破壊表面における溶質原子数は割れる前の粒界における溶質原子数に等しい、つまり、溶質原子の面密度 Γ が破壊の前後で一定であるとしている。本論文では室温(低温)における破壊を念頭においているのでこの点は問題ない。しかし、高温における破壊や水素脆性の場合において、溶質原子の拡散に比べてき裂進展速度が十分に遅ければ、破壊の前後で Γ が一定であるとは限らない。Riceはその点も含めて適用範囲の広いモデルを構築しているが⁵⁾、それについては本論文の範疇を超えるのでここでは触れない。

3. 計算方法

3.1 結晶粒界のモデリング

結晶粒界とは、方位の違う結晶同士が接する界面であり、そこでは原子配置に乱れが生じている。しかしながら、その乱れは粒界面から高々2, 3原子層以内に収まることは、冒頭でも述べたように偏析原子がその範囲内に収まるという実験事実から理解できる。また、表面における原子配置の乱れも同様に2, 3原子層以内である。そこで、bcc Feの(111)面に相当する原子層19層から構成され、bcc FeΣ3(111)対称傾角粒界(回転軸: $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 軸, 傾角: 70.5度)を含むFig. 4に示すユニットセル(76 Fe atom/cell)を用いて計算を行った。セルの上下の部分には厚さ1 nmの真空層(vac)を入れ

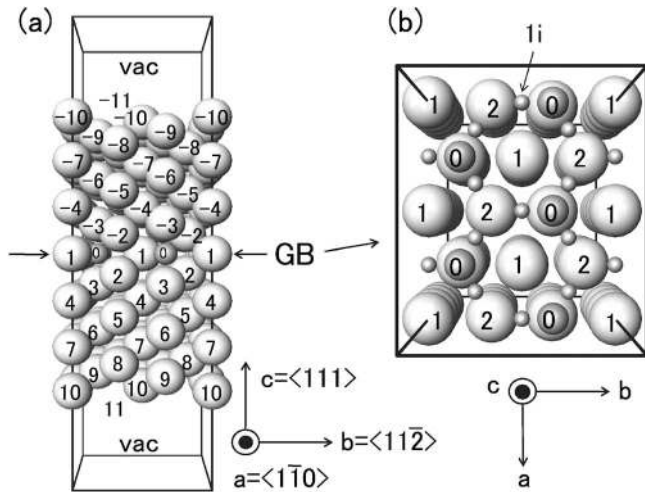


Fig. 4 Unit cell modelling of bcc Fe Σ 3(111) symmetrical tilt grain boundary. (a) Side view. (b) Top view of the grain boundary plane. Atomic sites are denoted by numbers. 0: grain-boundary vacancy site, 11, -11: surface adsorption site, 1i: interstitial octahedral site in the same atomic plane as site 1, others: iron atomic site. The site 1i is not shown in (a) for simplicity.

て、粒界の上下の結晶が粒界面に沿って自由にすべること(粒界すべり)ができるようにしている。後述するが(Fig. 5)、溶質元素の偏析エネルギーが大きい原子サイトは確かに粒界や表面の近傍2, 3原子層以内に限定されているため、偏析原子配置を調べるにはこの程度のセルサイズで十分である。

このセル中の各原子サイト間の距離(核間距離)を Table 1 に示した。粒界空孔サイトである site 0 は site 3, -3 と距離が非常に近いこと, site 2 と -2 も距離が近くて Fe-Fe ダンベル状の構造を作っていること, などがわかる。また, 同じ番号の(同じ原子層上の)等価なサイト間距離は 4.0 \AA であり, bcc Fe 中の最近接原子間距離 (2.45 \AA) よりもかなり長い。同じ原子層上では Fe 原子同士は最近接配置で結合することはなく, 隣接する 2,3 原子層上に最近接原子が配置している。つまり, この粒界の特徴として, 同一原子層内の原子面密度が低い。

粒界エネルギーが高くて割れやすいランダム粒界は小さなユニットセルで表すことができないので, 第一原理計算では実際上取り扱うことはできない。しかしながら, 中島ら¹⁴⁾が経験ポテンシャルを用いて 36 種の粒界のエネルギーを計算した結果によると, かなりの高指数をもちランダム粒界に近いと考えられる $\Sigma 27$ (552) 粒界(回転角 31.7 度)のエネルギーが最大値 1.48 J/m^2 を示したが, $\Sigma 3$ (111) の粒界エネルギーもその 83% にあたる 1.23 J/m^2 を示し, かなり大きいエネルギーとなっている。(この値は, 第一原理の結果 1.52 J/m^2 とほぼ一致する。)また, Fe-1 wt%P 合金において様々な指数の粒界破壊面の P 濃度を AES 分析で調べた実験¹⁵⁾では, ランダム粒界を作っていたと思われる高指数面で P 濃度が高く, 対応粒界を作っていたと思われる低指数面で P 濃度が低いものの, (111) に近い指数のところの破面も観測されている。よって, 「この $\Sigma 3$ (111) 粒界を用いた計算により脆化効果が現れれば, ランダム粒界ではもっと顕著に現れ

Table 1 Distances (\AA) between atomic sites. The Fe-Fe distance in bcc Fe is 2.45 \AA .

site	-4	-3	-2	0	1	2	3	4
0	3.4	1.7	2.6	4.0	2.3	2.6	1.7	3.4
1	2.5	2.9	2.6	2.3	4.0	2.6	2.9	2.5
2	4.3	3.6	2.2	2.6	2.6	4.0	2.4	2.7
3	4.8	3.3	3.6	1.7	2.9	2.4	4.0	2.5

るだろう」と推測できる。以上のことは, 第 1 節の終わりで述べた疑問(ii)に対する答えになっている。

3.2 電子構造計算の詳細

構造最適化や全エネルギーの計算は, Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) コード^{16,17)}を用いて行った。ポテンシャルには, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) タイプの Projector-Augmented-Wave (PAW) ポテンシャル¹⁸⁾を用いた。各元素についてさらに 2, 3 種類のポテンシャルがあるが, 平面波基底関数のデフォルトのカットオフエネルギーが $250\text{--}280 \text{ eV}$ 程度のもので選んだ。そして, カットオフエネルギーは 280 eV に統一して計算した。そのため, Fe, S, P に対しては標準的な精度であるが, C, B については少し精度を落としたポテンシャルを用いている。しかし, 計算した偏析エネルギーは約 1 eV/atom の大きさになるため, 計算結果の精度が 0.1 eV/atom 程度と低めであったとしても議論には差し支えない。そのため, これらのポテンシャルで十分と考えられる。k 点メッシュは Monkhorst Pack $3 \times 4 \times 1$, 収束性向上のため 0.1 eV 幅の Methfessel-Paxton の smearing 法を用いた。Fe 原子に関しては, 磁気モーメントが $3\mu_B$ の強磁性を仮定した初期状態から繰り返し計算をスタートさせた。力の最小化による構造緩和に関しては, 全エネルギーが少なくとも 0.001 eV の精度で収束するように, 原子に働く力が $0.02\text{--}0.03 \text{ eV/\AA}$ 以下になってから打ち切った。

3.3 粒界偏析と脆化のモデリング

3.3.1 粒界/表面偏析エネルギーの計算

粒界偏析を模擬して原子拡散まで含めた分子動力学計算を第一原理から行うことは時間がかかりすぎてできない。そこで, 溶質原子を Fig. 4 のセルの様々なサイトに「手で」置換あるいは挿入し, 原子に働く力がゼロになるように構造緩和を行い, 得られた安定構造の全エネルギーから粒界偏析エネルギーを算出し, 偏析エネルギーが大きければそのサイトに偏析しやすいと考えるようにした。また, 各偏析濃度に対しては最も偏析エネルギーの大きい偏析原子配置を可能な限り探した。後述するが, 偏析エネルギーから McLean 式¹⁹⁾を用いて偏析の程度を推定することができる。このようにして, 第 1 節の疑問(i)を解消するよう努めている。ただし, 置換型溶質原子の拡散に必要な空孔の存在は, 複雑になるので考慮していない。

Fig. 4 のセルを用いて構造最適化した後の全エネルギーを $E_{\text{tot}}^{\text{GB}}(\text{conf.}, N_{\text{Fe}}, N_{\text{X}})$ とする。ここで, 「conf.」は原子の配置(configuration)を表し, N_{Fe} と N_{X} はそれぞれ Fe 原子

と溶質原子(X=B, C, P, S)の数であり, GBは粒界を含むセル(GBセル)を用いていることを示す. 偏析がないクリーンな粒界の場合は $E_{\text{tot}}^{\text{GB}}(\text{clean}, 76, 0)$ と表す. 純粋なbcc Feの1原子あたりの全エネルギーを $E_{\text{tot}}^{\text{bccFe}}$, 真空中に孤立して存在する溶質原子Xの全エネルギーを $E_{\text{tot}}^{\text{atom}, X}$ と表すと, ある偏析原子配置(conf.)による凝集エネルギー(cohesive energy)の利得 $\Delta E_{\text{coh}}^{\text{GB}}(\text{conf.}, N_X)$ は次のように表すことができる.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{coh}}^{\text{GB}}(\text{conf.}, N_X) &= E_{\text{tot}}^{\text{GB}}(\text{conf.}, N_{\text{Fe}}, N_X) - N_X E_{\text{tot}}^{\text{atom}, X} \\ &\quad - E_{\text{tot}}^{\text{GB}}(\text{clean}, 76, 0) + (76 - N_{\text{Fe}}) E_{\text{tot}}^{\text{bccFe}} \end{aligned} \quad (4)$$

最後の項は, X原子がFe原子と置換することによってセル内のFe原子の数(N_{Fe})が減ることに対する調整である.

偏析エネルギーの基準となる溶質原子の粒内固溶状態(sol.)の計算のため, Fig. 4のセルと格子パラメータや原子層数は同じだが粒界を含まず free surfaceのみを含むセル(FSセル)を作った. そして, 溶質原子のない場合の全エネルギーを $E_{\text{tot}}^{\text{FS}}(\text{clean}, 76, 0)$ とし, FSセルの中心付近で1個の溶質原子Xを置換あるいは格子間に挿入したときの全エネルギーを $E_{\text{tot}}^{\text{FS}}(\text{sol.}, [75 \text{ or } 76], 1)$ とする. 置換したときはFe原子が75個になり, 挿入したときには76個である. そして, 凝集エネルギーの利得 $\Delta E_{\text{coh}}^{\text{FS}}(\text{sol.})$ を次のように表す.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{coh}}^{\text{FS}}(\text{sol.}) &= E_{\text{tot}}^{\text{FS}}(\text{sol.}, [75 \text{ or } 76], 1) - E_{\text{tot}}^{\text{atom}, X} \\ &\quad - E_{\text{tot}}^{\text{FS}}(\text{clean}, 76, 0) + [1 \text{ or } 0] E_{\text{tot}}^{\text{bccFe}} \end{aligned} \quad (5)$$

式(4)(5)の計算結果を用いて, Fig. 4のセル内で N_X 個の溶質原子Xからなるある偏析配置(conf.)の偏析エネルギーは, 次のようになる.

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{seg}}(\text{conf.}, N_X) &= \Delta E_{\text{coh}}^{\text{GB}}(\text{conf.}, N_X) \\ &\quad - N_X \Delta E_{\text{coh}}^{\text{FS}}(\text{sol.}) \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)では, 式(4)(5)に表れていた $E_{\text{tot}}^{\text{atom}, X}$ は相殺されている. $\Delta E^{\text{seg}}(\text{conf.}, N_X)$ は, 偏析サイトがFig. 4の粒界近傍のサイト(例えば0, 1)ならば粒界偏析エネルギーとなり, 表面近傍のサイト(例えば10, 11)ならば表面偏析エネルギーとなるので, gb/sの添字で区別はしていない.

式(6)を用いた計算により, 様々な偏析濃度において偏析エネルギーの最も大きい最安定な粒界偏析原子配置(stable conf.)を見つけ出していく. そして, そのときの原子1個あたりの偏析エネルギーを実験結果と比較する. つまり,

$$\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_X) = \Delta E^{\text{seg}}(\text{stable conf.}, N_X) / N_X, \quad (7)$$

として計算によって得られた $\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_X)$ を, 実験の粒界偏析エネルギーと比較する.

3.3.2 擬似的な引っ張り試験計算による $2\gamma_{\text{int}}$ の計算

得られた偏析原子配置に対して脆化の程度を調べるため, 粒界凝集エネルギー $2\gamma_{\text{int}}$ を計算する. 理想的には, Fig. 4のセルを用いて粒界に溶質原子を偏析させた状態を作り, 粒界から遠い上下の部分(サイト8, 9, 10, -8, -9, -10あたり)をつかんで粒界に垂直な方向へ徐々に引っ張っていき, 原子面分離を発生させながら粒界凝集エネルギー($2\gamma_{\text{int}}$)と最大引っ張り応力にあたる粒界凝集力(σ_{max})を求めたい. このとき, 同時に原子位置の緩和を行うのはもちろんだが, さらに粒界面に平行な方向のセルパラメータを最適化(ポアソン

比を考慮)しつつ行えば, 絶対0度という条件下ではあるが理想的な引っ張り試験計算となる. しかしながら, このような計算は非常に時間がかかり現実的でない. そのため, 以下のように $2\gamma_{\text{int}}$ のみをほぼ正確に求める擬似的な引っ張り試験計算⁹⁾を行った.

まず, ある破壊面を仮定する. 例えば, 「site 1 からなる原子層と site 2 からなる原子層の間」というように, 粒界の近くで互いに隣り合う原子層の間に破壊面を設定する. 次に, 破壊面の上下のブロックを引き離し, 2つの破面間距離(Fig. 2の δ)の異なるデータを10点程度用意し, それぞれの点で構造最適化を行う, という方法をとる. このとき, 2つの破面が再びくっつかないように, 粒界から遠い原子の位置は固定しておく. そして, 2つの破面が十分離れた点と最初の $\delta=0$ の点とのエネルギー差が $2\gamma_{\text{int}}$ となる. また, その他の例えば site 2 からなる原子層と site 3 からなる原子層の間に破壊面を設定した計算も行う. このようにして粒界近傍2, 3原子層の範囲でいくつかの仮定した破壊面に対して計算を行い, 最も小さい $2\gamma_{\text{int}}$ を与える破壊面を選ぶ.

σ_{max} を与える破面間距離 δ の近辺では, 原子間距離が伸びて弾性エネルギーがため込まれるため, 構造が不安定になり計算が収束しにくい. そのため, この領域のデータは捨て, δ が比較的大きな領域と $\delta=0$ におけるデータを用いて簡単な関数でフィッティングし, その関数の最大の微係数を求めて σ_{max} とした⁹⁾. δ が大きい領域ならば, ポアソン比の影響は少ないので考慮しなくてよい. こうして求めた σ_{max} は近似的な値でしかないが, 第2節の式(3)にあるように粒界偏析の効果は $2\gamma_{\text{int}}$ の変化として現れるので σ_{max} は参考程度の扱いでよいだろう. このようにして, 第1節の疑問(ii)を解消するよう努めている.

4. 計算結果と考察

4.1 低い偏析濃度における粒界/表面偏析エネルギー

Fig. 4のセル中の様々な原子サイトに1個の溶質原子を置換または挿入して計算した偏析エネルギー($-\Delta E^{\text{seg}}(\text{site}, 1)$)の結果をFig. 5に示す. この場合, 偏析の面密度としては 1.8 atom/nm^2 に相当し, 粒界から0.5 nm以内の領域における偏析濃度に換算すると $1.8 \text{ at.}\% \text{ GB}$ 程度であり, 非常に低い値である. B, C, P, Sはよく粒界偏析する元素として知られているが, Fig. 5に示すようにいずれの元素も粒界近傍において偏析エネルギーが約 1 eV/atom (約 100 kJ/mol)以上の偏析サイトを持っている.

この 1 eV/atom という偏析エネルギーが非常に大きいことは, 平衡偏析のMcLeanモデル¹⁹⁾からある程度理解できる. 系が熱平衡にある場合, 温度に依存する振動エントロピー項の寄与($-T\Delta S_{\text{vib}}$)を含む偏析自由エネルギー($\Delta g_{\text{gb}}^{\text{seg}} = \Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}} - T\Delta S_{\text{vib}}$)に対する偏析確率(トラップ確率, C)は, 以下のように与えられている.

$$C = \frac{C_0 \exp(-\Delta g_{\text{gb}}^{\text{seg}}/RT)}{1 + C_0 \exp(-\Delta g_{\text{gb}}^{\text{seg}}/RT)} \quad (8)$$

C_0 は溶質元素の固溶濃度, R は気体定数, T は絶対温度である. Ref. 8-10)に式(8)をプロットした例があり, それに

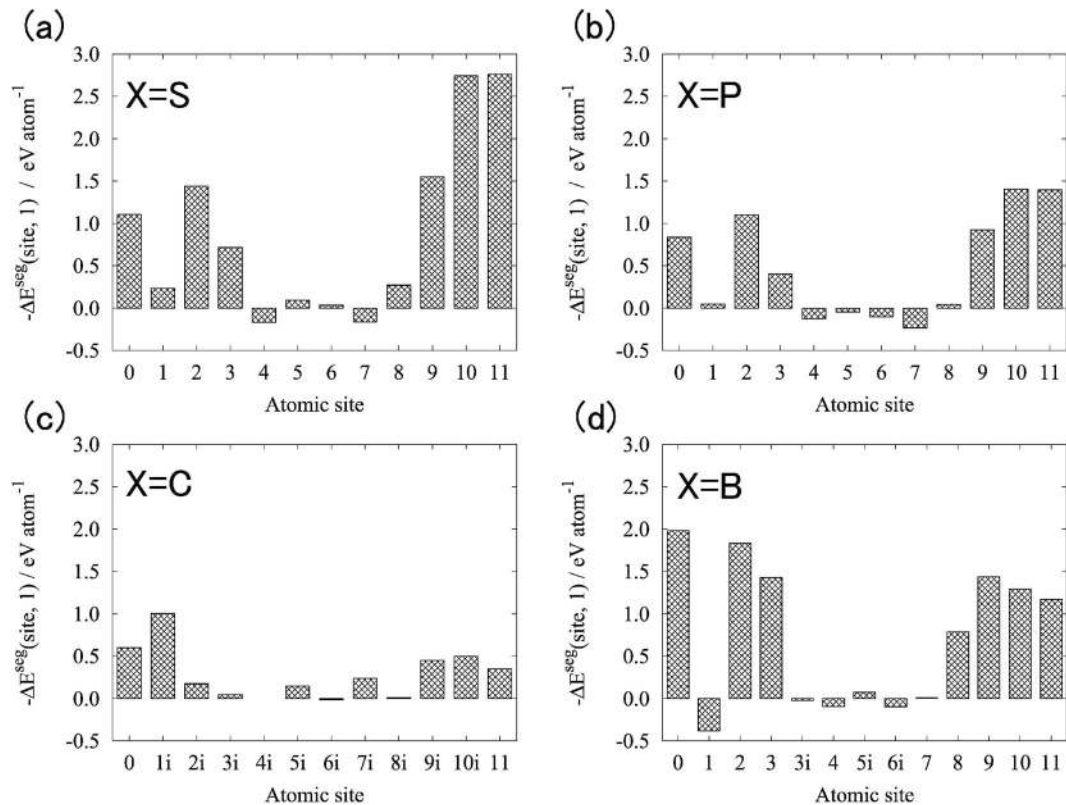


Fig. 5 The calculated segregation energy, $-\Delta E^{\text{seg}}(\text{site}, 1)$, is shown at each atomic site for solute atom X. (a) X=S, (b) X=P, (c) X=C, (d) X=B. Only one X atom is substituted for Fe atom or interstitially introduced in the unit cell (Fig. 4). For examples, the site 1 is an iron atomic site for which the solute atom is substituted, and the site 1i is an interstitial site that lies in the same plane as site 1. The segregation concentration ($N_X=1$) is 1.8 atom/nm² (or roughly at.%GB).

よれば、焼き戻し脆性が生じる温度近辺(400–500°C)では 1.0 eV/atom の偏析自由エネルギーがあれば固溶濃度が 0.0001–0.001 at.%程度でも十分な偏析が生じること、0.5 eV/atom ぐらいの偏析自由エネルギーだと 0.1–1 at.%程度の固溶濃度が無いと十分な偏析が生じないこと、などがわかる。計算においては振動エントロピー項を無視しているが、一般的にはその項はエネルギー(エンタルピー)項に比べて小さく、大きくなったとしても 0.2–0.3 eV/atom 程度と考えられている⁵⁾。

Fig. 5 に示すように、置換型の S, P の場合には粒界空孔サイトである site 0 や Fe 原子のサイトである site 2 に偏析しやすい。この理由は、すでに Table 1 を用いて説明したように、site 0 や 2 が bcc Fe バルク中の格子サイトとはかなり異なった近接原子配置を持つためと考えられる。また、C は侵入型元素として知られるとおり、格子間サイトの site 1i に最も偏析しやすい。B の場合、原子半径が比較的大きいため粒内固溶状態としては置換型の方が侵入型よりも 0.1 eV/atom ほど安定である。そして、粒界において site 1i や 2i に B 原子を侵入させても構造緩和後は粒界空孔サイトである site 0 へと移動してしまった。結果として S, P と同じような振る舞いをしており、site 0, 2, 3 で偏析しやすい。

P, S は粒界脆化元素、B, C は粒界強化元素としてよく知られているが、そのことは Fig. 5 の結果から推測できる。P, S は粒界(site 0, 1, 2 等)よりも表面(site 9, 10, 11 等)で偏析エネルギーが大きい。すなわち、粒界よりも表面で安定化

するので $2\gamma_{\text{int}}$ を低下させる効果を持つ。つまり脆化元素である。逆に、B と C は表面よりも粒界で安定化するので粒界強化元素である。

4.2 粒界偏析エネルギーの偏析濃度依存性

粒界偏析濃度を上げつつ粒界偏析エネルギーが最大になるように粒界偏析原子配置を決めていく際、計算時間の制約からあらゆる偏析配置を試すことはできないため、次のような手続きをとった。(1)溶質原子数(N_X)が 1–4 の計算(1 原子層まで) : Fig. 5 から判明した粒界偏析エネルギーの大きいサイトについて、それぞれのサイトからなる 1 原子層に 1–4 個の溶質原子を偏析させて計算する。例えば S の場合、site 0, 2(–2), 3(–3)の偏析エネルギーが大きいので、site 0 からなる原子層に 1–4 個、site 2 からなる原子層に 1–4 個、というように偏析させて計算する。(2) $N_X=8$ の計算(2 原子層) : 偏析エネルギーの大きい 2 つの原子層に合計 8 個の溶質原子を偏析させて計算する。例えば S の場合、「site 0 と site 2」や「site 2 と site –2」からなる 2 原子層に 8 個の溶質原子を偏析させて計算する。格子間サイトは 1 原子層に 12 個あるので、C 原子の場合には site 1i に 8 個まで偏析させた状態も計算する。(3) $N_X=5-7$ の計算 : (2)で最も安定であった配置から、2 原子層のうちの片方の原子層から溶質原子を 1–3 個取り除き(置換型偏析の場合は Fe 原子で置換し直し)、結果として 5–7 原子を偏析させた状態にして計算を行う。以上の(1)–(3)により、溶質原子が 1–8 個偏析した状態

について計算を行った。そして、各偏析濃度(溶質原子数 N_X)に対して最も大きな値を示した粒界偏析エネルギーの計算結果を Fig. 6 に示し、その時の原子配置は Table 2 に示した。上記の計算の範囲内に含まれないもっと安定な配置があるかもしれないが、その点は今後の検討課題である。

まず、セル中の溶質原子数 N_X が 1-4 個の場合の計算結果について述べる。これは、偏析原子の面密度が 1 原子層以内、1.8-7.2 atom/nm²(at.%GB)の場合に相当する。Fig. 4 と Table 1 からわかるように、粒界面に平行な 1 つの原子層にある同じ番号のサイトはセル中で 4 個あり、そのサイト間距離は 4.0 Å と長い。そのため、そこへ順々に溶質原子を偏析させて行ったときには、原子間に直接の相互作用はほとんど働かないようである。実際、Fig. 6 と Table 2 に示した P, C, B の場合、まず最も偏析エネルギーの大きいサイトに 1 原子ずつ偏析していくが、そのとき原子 1 個当たりの偏析エネルギー($-\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_X)$)にはほとんど変化がない。S の場合には 1-4 個の偏析の間にも偏析エネルギーが約 10% 下がるが、その理由についてはまだよく調べていない。

次に、偏析原子がセル中に 5-8 個(1.25-2.0 原子層)、面密度が 9.0-14.4 atom/nm²(at.%GB)の場合を述べる。置換型の S, P, B については同じ番号のサイトには 4 個までしか偏析できないため、5 個目からは違う番号の別の原子層にあるサイトに偏析する。置換型と侵入型の両方になり得る B の場合、4 個目までは置換型原子として振る舞っていたが、5 個目からは侵入型として site 2i に侵入させる配置が最も安定であった。侵入型の C についても、同一平面上では互

いに十分離れた格子間サイトは 4 個までしかとれないため、5 個目からは隣り合う配置になる。そのため、セル中で 5 個以上の溶質原子が偏析する場合には一部の原子同士が互いに隣り合いその間の相互作用が現れる。X=S, P, C, B いずれの場合も、互いに隣り合うと反発が生じるようである。そのため、Fig. 6 にあるように、4 個以上の原子の偏析では原子 1 個当たりの偏析エネルギー($-\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_X)$)が下がっていくが、S の場合にはその下がりはかなり小さい。トータルの偏析エネルギー($-\Delta E^{\text{seg}}(\text{stable conf.}, N_X)$)で見ると、P, C, B の場合にはあまり上がらなくなるので明らかに偏析しにくくなっている。それに対して S の場合には順調に上がっていくのであまり偏析しにくくないと考えられる。

溶質原子 X 同士が隣り合うと、X-X 間の平衡原子間距離に比べて偏析サイト間距離が短い場合に反発するのだが、そ

Table 2 The most stable configurations of grain boundary segregation for X (=S, P, C, B) for each segregation concentration (N_X).

N_X =	1	2	3	4	5	6	7	8
S	site 0				1	2	3	4
	site 2	1	2	3	4	4	4	4
P	site -3				1	2	3	4
	site 2	1	2	3	4	4	4	4
C	site 1i	1	2	3	4	5	6	7
B	site 0	1	2			4	4	4
	site 2			3	4			
	site 2i					1	2	3

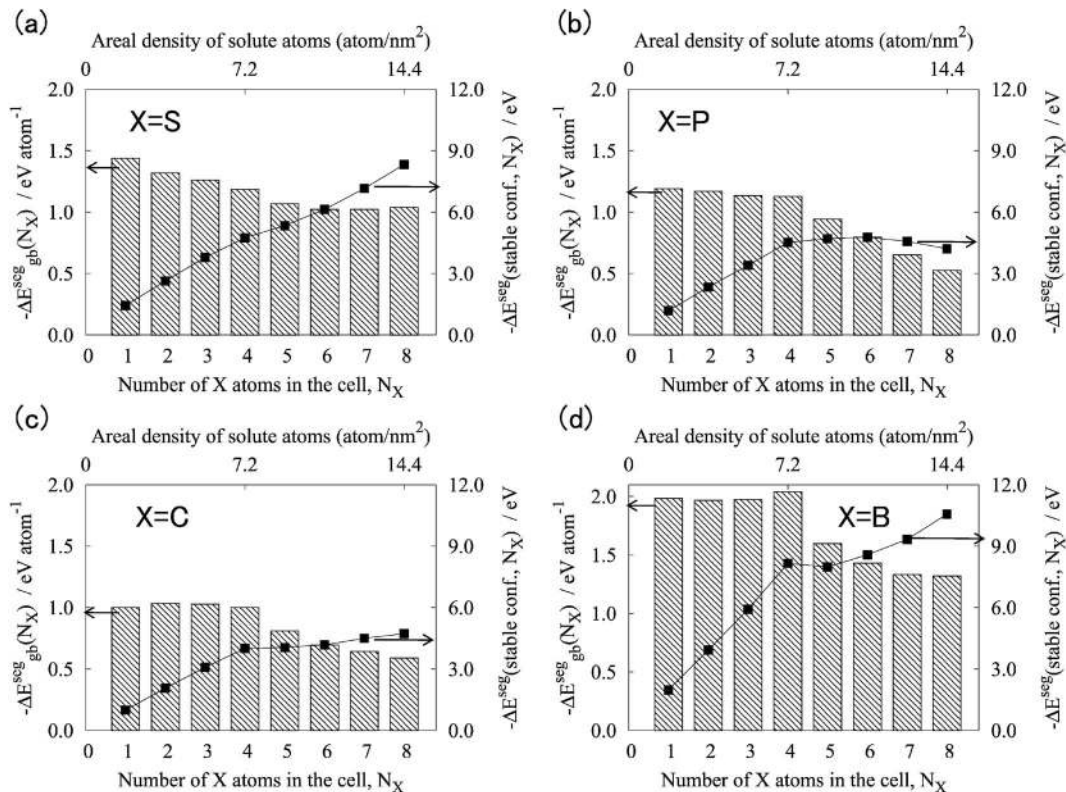


Fig. 6 The calculated grain-boundary segregation energies for solute atom X. (a) X=S, (b) X=P, (c) X=C, (d) X=B. The energies per a solute atom ($-\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_X) = -\Delta E^{\text{seg}}(\text{stable conf.}, N_X)/N_X$) for the most stable segregation configurations (in Table 2) are shown by bar graphs. The total segregation energies for the all segregated X atoms ($-\Delta E^{\text{seg}}(\text{stable conf.}, N_X)$) are shown by points. N_X is the number of segregated solute atom X in the unit cell. The areal density of 1 atom/nm² is roughly equal to 1 at.%GB.

の際、Fe-X 結合の方が強いために X-X 結合引力が強く働かなくなり、結果として X-X 間の平衡原子間距離が伸びる効果が反発に寄与している。そして、反発が生じる偏析原子配置でも、偏析エネルギーの低い他のサイトに偏析するより系全体としてエネルギーの利得がある場合にはその配置が実現しやすいと考えられる。

P の場合、P-P 原子間反発によって P の偏析原子層が互いに少し離れた site 2 と site -3 からなる原子層に分かれ、スプリットした 2 つの偏析原子層を形成する。一方、S の場合には隣り合う site 2 と site 0 からなる 2 つの偏析原子層を形成するが、その層間にほとんど表面に近い状態を作って強く安定化するため、偏析しにくくならない。その様子(電子密度図)については Ref. 8-10)を参照されたい。Fig. 5(a)からわかるように S は表面で非常に強く安定化するため、粒界中における S-S 原子間反発により S-S 原子間距離が大きく伸びた場合、さらに伸びて表面に近い状態を形成してますます安定化する効果が働くと考えられる。

4.3 粒界凝集エネルギー $2\gamma_{\text{int}}$ の偏析濃度依存性

第 3.3.2 節で少し説明したが、粒界近傍において互いに隣接する 2 つの原子層を選んでその間に破壊面を仮定して擬似的な引っ張り試験計算を行い、 $2\gamma_{\text{int}}$ を計算した。そして、粒界近傍 2, 3 原子層以内でいくつか仮定した破壊面の

中から最も $2\gamma_{\text{int}}$ が小さい破壊面を選んだ。近似的な σ_{max} も計算し、それらの結果を Fig. 7 に示した。偏析のない場合、 $\Sigma 3(111)$ 粒界の $2\gamma_{\text{int}}$ は、site 0(1) と site 2 の間に破壊面を設定したときが 3.8 J/m^2 となって最も小さくなった。これは、 $\Sigma 3(111)$ 粒界の粒界エネルギー($\gamma_{\text{gb}} = 1.51 \text{ J/m}^2$)と(111)表面エネルギー($\gamma_{\text{s}} = 2.69 \text{ J/m}^2$)を用いて式(2)を使って算出した値 3.87 J/m^2 とほとんど一致し、引っ張り試験計算がうまく行っていることを確認した。

脆化元素である S, P の場合に最も弱い破壊面となったのは、Table 2 と Fig. 4 を参照しつつ説明すると、S の場合は site 0 と site 2 の間、P の場合は $N_{\text{P}} = 1-6$ では site 0 と site 2 の間、 $N_{\text{P}} = 7-8$ では site 0 と site -2 の間であった。つまり、偏析原子層が 1 原子層の場合には偏析原子層と隣の Fe 原子層の間に破壊面が生じ、偏析原子層が 2 原子層にまたがる場合にはその中間に破壊面が生じた。すなわち、破壊表面上に S, P 原子ができるだけ出るような配置をとって割れる場合に $2\gamma_{\text{int}}$ が最も小さくなった。このことは、Fig. 5 で示したように S, P が表面に出る原子配置が最も安定であることから理解できる。

強化元素である B, C についてもそれらが表面に出る配置で破壊面を選んだ方が最も $2\gamma_{\text{int}}$ が小さくなった。つまり、B については site 0 と site 2(2i)の間、C については site 1i と site 2 の間であった。B, C 共に Fig. 5 で示したように表面

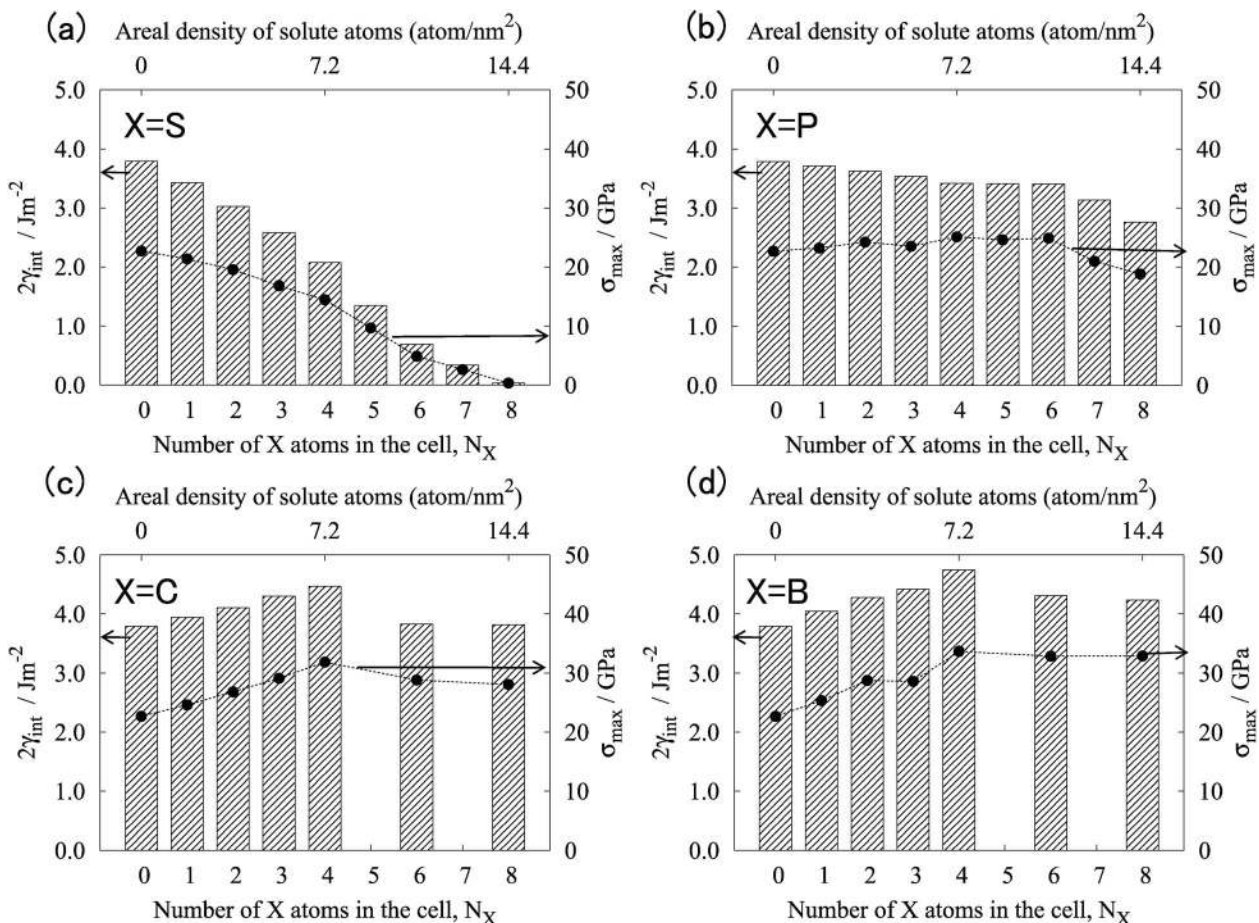


Fig. 7 The calculated grain-boundary cohesive energy ($2\gamma_{\text{int}}$) are shown by bar graphs, and the maximum tensile stress (σ_{max}) by points for the most stable segregation configurations (in Table 2) of solute atom X. (a) X=S, (b) X=P, (c) X=C, (d) X=B. The other details are the same as in Fig. 6.

上では粒界よりも不安定になるが、それでも固溶状態よりは安定なので表面に出やすいと考えられる。また、 $\Sigma 3(111)$ 粒界が強化されても $2\gamma_{\text{int}}$ の最大は Fig. 7(d) に示す 4.7 J/m^2 であり、 (111) 表面の $2\gamma_s (5.38 \text{ J/m}^2)$ を超えないことも理由になる。ただし、 $\Sigma 3(111)$ 粒界は一つの原子層上の原子面密度が低い粒界なので、もっと密度の高い粒界ならば最大の強化効果はもっと大きくなる可能性がある。ちなみに bcc Fe のへき開面である (100) 面の $2\gamma_s$ は 5.0 J/m^2 であり、粒界の $2\gamma_{\text{int}}$ が B や C の偏析によってへき開面の $2\gamma_s$ より大きくなるかもしれない。

5 個以上の C 原子を粒界偏析させたときには C-C 原子間に反発が生じているので、C 原子が 2 つの破面に分かれる方が安定になるように思われるがそうはならず、一方の破面にすべてが吸着した状態で破面が形成された。これは、C 原子の結合の強い異方性のために偏析エネルギーのサイト依存性が強いと考えられる。木村²⁰⁾も同様に C 原子のサイト依存性(粒界依存性)を指摘しており、異なる粒界を用いた計算と比較検討する必要がある。

4.4 計算と実験の比較

計算と実験を比較するため、木村²⁰⁾による高純度鉄における B, C, P, S の粒界偏析自由エネルギー ($-\Delta g_{\text{gb}}^{\text{seg}}$) と偏析濃度上昇による DBTT シフト (ΔDBTT) の測定結果を Table 3 に示した。

4.4.1 粒界偏析エネルギーにおける比較

偏析エネルギーの計算と実験の比較には難しい点が多々ある。まず、AES 分析における Auger 電子の脱出深さ(数 nm 以下)はそれほど正確には分からないため、実験における粒界偏析濃度は定義されている深さが曖昧である。そのため計算と比較しにくい、問題にしている偏析濃度は実験と計算で大まかには一致しているようである。例えば、Table 3 に示した P についての実験の偏析自由エネルギーは、P をかなり高濃度(0.07-0.3 wt.%) に固溶させて粒界破壊を起こしやすくした場合に測定されたものであるが、そのときの偏析濃度は最大で 20 at.% GB 程度とされている²⁰⁾。一方、計算においては 1 atom/nm^2 の偏析面密度を粒界から 0.5 nm 以内の領域(厚さ 1 nm の領域)における濃度に換算すると大まかには 1 at.% GB の粒界濃度になる。P について計算した最大の偏析濃度は、すでに示したように 2 原子層の偏析で 14.4 atom/nm^2 (at.% GB) という濃度なので、実験とほぼ同じオーダーの偏析濃度領域を扱っていると思われる。しか

し、これ以上の定量的な比較は難しい。

その他の困難な点を以下に述べる。実験的には溶質元素の粒界偏析自由エネルギーは粒界破面の AES 分析から得られた偏析量の温度変化から(8)の McLean 式を用いて見積もられている。異なる偏析原子配置(conf.)は区別できず、様々な種類の粒界に偏析した多数の溶質原子に対する平均(原子 1 mol あるいは 1 個あたり)として偏析自由エネルギーが算出される。また、偏析濃度に依らず一定という仮定もなされている。一方、計算においては温度に依存する振動エントロピー項 ($-T\Delta S_{\text{vib}}$) の寄与を除く偏析エネルギー(エンタルピー)項のみを求めている。また、1 種類の $\Sigma 3(111)$ 粒界のみで計算したものであり、しかも偏析エネルギーは偏析濃度に依存して大きく変化する。

上述の理由により、粒界偏析エネルギーの計算と実験の比較は難しいのだが、それでも比較してみると各元素についての大小関係はほぼ一致していると言える。Table 3 の粒界偏析自由エネルギーの実験結果 ($-\Delta g_{\text{gb}}^{\text{seg}}$) は、S, P については高濃度、C, B については低濃度の偏析状態における測定結果である。なぜなら、脆化元素の S, 特に P は粒界に高濃度に偏析させて粒界破壊が起こる状態にして測定され、C と B の場合には、あらかじめ P を 0.2 wt.% 入れて粒界破壊が起きる状態にした上で C または B を加えたときの变化から読み取られているからである。仮に、低濃度の偏析は $N_x = 1-4$ の範囲、高濃度の偏析は $N_x = 5-8$ の領域に対応するとして、粒界偏析エネルギーの計算値 ($-\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_x)$) を Fig. 6 から大まかに読み取ると、S: 1.0 eV/atom, P: 1.0-0.5 eV/atom, C: 1.0 eV/atom, B: 2.0 eV/atom という結果になる。それを Table 3 に示して実験と比較すると、大きさの順序はほぼ一致していることがわかる。ただし、計算では B が突出して大きな偏析エネルギーを示すが、実験ではそれほどでもない。この不一致の理由は明らかではないが、偏析エネルギーが粒界の種類によって大きく変化している可能性もある。

P についての偏析エンタルピーと振動エントロピーの項が別々に求められている²⁰⁾。その結果では、エンタルピー項が 0.25 eV/atom 、絶対温度 T に比例する振動エントロピー項が $3.1 \times 10^{-4} T \text{ eV/atom}$ である。このエンタルピー項が計算で求めた偏析エネルギーに相当するが、計算値と比較してかなり小さな値である。計算では P の偏析濃度が増大するにつれて急激に(原子 1 個あたりの)偏析エネルギーは低下していくが、それでも $N_x = 8 (14.4 \text{ atom/nm}^2)$ の濃度で 0.5 eV/atom である(Fig. 6)。この不一致の理由を探ることは今後の検討課題である。

4.4.2 $2\gamma_{\text{int}}$ (計算)と DBTT(実験)の比較

「S は強い脆化元素、P は弱い脆化元素、C と B は粒界を強化するがその効果は B の方が強い」ということはよく知られた事実だが、Fig. 7 に示した $2\gamma_{\text{int}}$ の計算結果はそのような経験的事実と非常によく一致している。S, P 共に $2\gamma_{\text{int}}$ を低下させるものの S による低下は非常に激しく、P による低下は S ほどではない。また、強化元素である C, B は 1 原子層以内の偏析で $2\gamma_{\text{int}}$ を上昇させるが、B による $2\gamma_{\text{int}}$ の上昇は C による上昇よりも大きい。

Table 3 に示した偏析濃度上昇に対する DBTT の変化

Table 3 The experimental change in DBTT by increasing segregation (ΔDBTT), the experimental free energy for segregation at 1073 K ($-\Delta g_{\text{gb}}^{\text{seg}}$), and the calculated segregation energy ($-\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_x)$) within the range of segregation concentration (N_x) are shown. See text.

	ΔDBTT K/at.%GB	$-\Delta g_{\text{gb}}^{\text{seg}}$ eV/atom	$-\Delta E_{\text{gb}}^{\text{seg}}(N_x)$ eV/atom	N_x
S	40	0.78	~1.0	5-8
P	13	0.58	1.0~0.5	5-8
C	-13	0.82	~1.0	1-4
B	-21	0.95	~2.0	1-4
Ref.	[20]	[20]	Fig. 6 in this work	

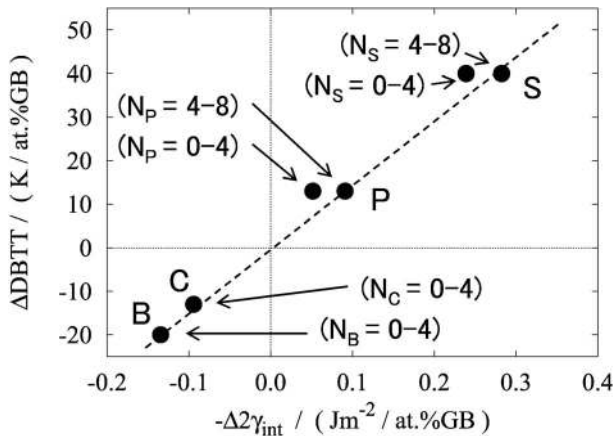


Fig. 8 The experimental shift in DBTT (ΔDBTT in Table 3) vs. the calculated shift in $2\gamma_{\text{int}}$ ($-\Delta 2\gamma_{\text{int}}$) by increasing segregation for solute atom X (X=B, C, P, S). The dashed line is a guide to eye. " N_X " indicates the range of segregation concentration in which $-\Delta 2\gamma_{\text{int}}$ is calculated; see Fig. 7.

(ΔDBTT)²⁰⁾は、計算で得られた $2\gamma_{\text{int}}$ の変化 ($-\Delta 2\gamma_{\text{int}}$) と非常によく相関することがわかった。Fig. 8 にその様子を示す。

$-\Delta 2\gamma_{\text{int}}$ は、Fig. 7 の棒グラフの高さの偏析濃度に対する変化分であり、P, S においてデータ点が 2 つあるのは偏析濃度が低濃度領域 ($N_X=0-4$) と高濃度領域 ($N_X=4-8$) の 2 つの場合に対応する。一方、実験結果である ΔDBTT は高純度鉄の試料において硬さや粒径、組織等を注意深く揃えた上で測定されている。そのため、 ΔDBTT が $2\gamma_{\text{int}}$ の変化のみを反映した結果、Fig. 8 のような極めてよい相関が得られたと考えられる。Rice らが示した同様の相関図⁵⁾には不十分な点や第 1 節で述べたような曖昧な点(i)(ii)(iv)があったが、Fig. 8 においてはそのような点がかなり解消し、 $2\gamma_{\text{int}}$ が粒界脆化にとって重要であることがより明らかとなった。

4.5 粒界脆化(強化)効果の起源について

本研究では、脆化元素としての性質の起源は「粒界よりも表面で安定化する」性質にあることを粒界凝集エネルギーの計算から示した。ただし、もう一步踏み込んで「ある元素がなぜ粒界よりも表面で安定になるのか?」という点については答えていない。それには電子密度や状態密度を用いた詳しい検討が必要である。

その点については周期律表の溶質元素の位置と相関があることが、以前の筆者らの計算結果⁷⁾から分かっている。様々な非遷移金属の溶質元素について、Ni Σ 5(012)粒界と(012)表面での偏析エネルギー差を大まかに計算したところ、周期律表の左右両端付近の元素は表面において粒界よりも強く安定化し、中央付近にある元素ほど表面における安定化が小さいかあるいは粒界の方が安定になった。そして、周期律表の上の方の軽くて小さい元素ほど粒界で安定になりやすい傾向が見られた。結果として Be, B, C や Si などが表面よりも粒界で安定すなわち強化効果を示すという結果になり、経験事実ともほぼ一致している。よって、ある元素が「表面で安定か粒界で安定か?」については、電子構造から大まかに説明がつかせらるうと期待できる。

5. 結 言

bcc Fe Σ 3(111)対称傾角粒界を含むユニットセルを用いて B, C, P, S の各溶質元素を粒界偏析させた状態を作り、第一原理計算により偏析エネルギーを計算し、それが最も大きくなる安定な偏析原子配置を決めた上で粒界凝集エネルギー $2\gamma_{\text{int}}$ を計算した。これをいくつかの偏析濃度に対して行ったところ、偏析濃度上昇に対する $2\gamma_{\text{int}}$ の減少(増加)が、高純度鉄における DBTT の上昇(下降)の実験結果と非常によく相関した。この結果により、粒界脆化において $2\gamma_{\text{int}}$ が重要なパラメータになっているという Rice らの予言⁵⁾を支持する結果を得た。すなわち、粒界脆化の熱力学的取扱いはよく成り立っていること、脆化元素としての性質の起源は $2\gamma_{\text{int}}$ の減少をもたらす「粒界よりも表面で安定化する性質」にあること、強化元素についてはその逆であること、などを示した。粒界脆化という現象を破壊力学の基礎から説き起こし、以上のことが破壊力学上も妥当な考え方であることを示した。

Acknowledgment(敬称略) 亀田純, 西山裕孝, 鬼沢邦雄, 加治芳行, 塚田隆, 實川資朗, 蕪木英雄, 鈴木知明, 海老原健一の諸氏に感謝いたします。この研究は、原子力機構の大型計算機システム SGI Altix 3700Bx2 を利用して行われました。

文 献

- 1) M. P. Seah: *Practical Surface Analysis (Second Edition)*, edited by D. Briggs and M. P. Seah (John Wiley & Sons Ltd., 1990) pp. 311-356.
- 2) R. Messmer and C. Briant: *Acta Metall.* **30**(1982) 457.
- 3) S. Crampin, D. D. Vvedensky, J. M. MacLaren and M. E. Eberhart: *Phys. Rev. B* **40**(1989) 3413.
- 4) M. Kohyama and R. Yamamoto: *Bullet. Japan Inst. Metals* **31**(1992) 86.
- 5) J. R. Rice and J. S. Wang: *Mater. Sci. Eng. A* **107**(1989) 23.
- 6) R. Wu, A. J. Freeman and G. B. Olson: *Science* **265**(1994) 376.
- 7) M. Yamaguchi, M. Shiga and H. Kaburaki: *J. Phys.: Condens. Matter* **16**(2004) 3933.
- 8) M. Yamaguchi, M. Shiga and H. Kaburaki: *Science* **307**(2005) 393.
- 9) M. Yamaguchi, M. Shiga and H. Kaburaki: *Mater. Trans. JIM* **47**(2006) 2682.
- 10) M. Yamaguchi, Y. Nishiyama and H. Kaburaki: *Phys. Rev. B* **76**(2007) 035418.
- 11) M. L. Jokl, V. Vitek and C. J. McMahon: *Acta Metall.* **28**(1980) 1479.
- 12) J. Kameda: *Bullet. Japan Inst. Metals* **19**(1980) 595.
- 13) J. Kameda and C. J. McMahon: *Metall. Mater. Trans. A* **11**(1980) 91.
- 14) H. Nakashima and M. Takeuchi: *ISIJ Int.* **86**(2000) 73.
- 15) S. Suzuki, K. Abiko and H. Kimura: *Scr. Metall.* **15**(1981) 1139.
- 16) G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B* **47**(1993) R558.
- 17) G. Kresse and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B* **54**(1996) 11169.
- 18) G. Kresse and D. Joubert: *Phys. Rev. B* **59**(1999) 1758.
- 19) D. McLean: *Grain boundaries in metals* (Oxford Univ. Press, London, 1957).
- 20) H. Kimura: *J. ISIJ* **79**(1993) N754.