

鋼中析出物界面の第一原理計算

First-Principles Study of Interface between Iron and Precipitate

澤田英明 Hideaki Sawada 新日鐵住金 (株) 先端技術研究所 主幹研究員

し はじめに

鋼の高強度化は、固溶強化、析出強化、転位強化、細粒化 という4つの強化機構を基に、複相化などによって強度と延 性のバランスを向上させるように進められている¹⁾。その中 で、析出物による強化は強化能が高いだけではなく、穴広げ 性向上²⁾や溶接時の熱影響部の軟化抑制³⁾にも効果があるな ど、重要な強化機構である。加えて、鋼中に存在する析出物 は、析出強化機構による鋼の強化への寄与だけでなく、粒成 長を妨げることによる粒径制御のために非常に重要な役割を 果たしていたり4,水素脆化対策のための水素の捕捉サイト と考えられたりしている^{5,6)}。そのため、析出物のサイズや密 度を合金組成やプロセス条件に対して見積もることは、鋼の 材質を予測する上で重要である。析出物の析出・成長につい ては、過去の実験で得られた核生成サイト数、溶質元素の拡 散定数、析出物と鉄母相間の界面エネルギーのパラメータを 用いて、他の合金組成やプロセス条件での析出物のサイズや 密度を見積ることができる^{7,8)}。その際に必要な析出物界面の エネルギーについては、実験によって様々なアプローチがな されてきたが⁹⁾、実験的測定の困難さから不明な物性値とし て残されているという現状がある。

一方、鋼中の析出物には、成長によって整合状態から部分 整合状態に遷移すると考えられているものがある。例えば、 鋼強度や組織形成過程において重要な役割を果たす析出物の 1 つとして考えられている NaCl 型析出物もその1 つである。 NaCl 型析出物はα-Fe 母相と (001) NbC// (001) Fe、[010] NbC//[110]Fe、[100]NbC//[110]FeのBaker-Nuttingの関 係¹⁰⁾といわれる結晶方位関係を持ち、2nm 以下の極微小析 出物は鉄母相と整合しているが、析出物が大きくなるにつれ て、母相中に蓄積された歪を解消するために、整合析出物か ら部分整合析出物に遷移すると考えられている。また、整合 状態と部分整合状態では、析出物がもたらす諸々の物性が異 なる可能性があり、整合状態から部分整合状態に遷移する大 きさを知った上で制御することで、鋼の特性を飛躍的に向上 させられる可能性がある。

このように、鋼の中の粒界や析出物などの界面について 調べることは重要であり、実験のみならず、第一原理計算と いった電子論を用いた計算機シミュレーションを用いた研究 も数多くなされている。本報告では、鉄に対する第一原理計 算の現状を紹介した上で、粒界や析出物などを中心とした鋼 中の界面に対して、第一原理計算によってなされた研究例を 紹介する。

(2) 鉄に対する第一原理計算

鉄に対する第一原理計算の結果は、1978年に出版された 書籍¹¹⁾に既にbcc相のスピン分極の計算結果が記されてお り、実験で得られているのと遜色ない磁気モーメントが得ら れているだけでなく、強磁性状態が非磁性状態よりも安定で あることが示されている。しかし、1985年に局所密度近似で は、鉄の基底状態である強磁性のbcc相よりも非磁性のfcc 相の方が安定なことが報告された¹²⁾。この不具合は、一般化 勾配近似の下ではbcc 相の強磁性が基底状態になることが 示されたことで解消された¹³⁻¹⁷⁾が、現在でも、スピン分極が 大きいFe 原子を含む計算は収束性などの困難があることが 知られている。加えて、Jiang らはfcc 相では複数の磁気構造 (強磁性、反強磁性、非磁性)のエネルギーに大きな差異がな く、最安定な磁気構造を得ることの難しさを示した¹⁷⁾。また、 彼らのfcc の強磁性での計算結果は、格子定数が大きくなる につれて、非磁性状態、若しくは、極低スピン状態から、低ス ピン状態、そして、高スピン状態に遷移することを示してお り、原子間距離が磁性状態の遷移境界近傍にある場合には、 磁気構造が不安定になることを暗示している。しかし、低温 相のα相からγ相への遷移はfcc 相の磁気的なエントロピー

の増大に、そして、γ相からδ相への遷移はbcc相の高温で の磁気的な揺らぎの増大によるものと考えられており¹⁸⁾、高 温相の状態を知るためには磁気構造を正確に把握する必要が ある。Körmann らは、自由エネルギーに対する磁気的な寄 与を格子位置i, jにあるスピン間の相互作用J_{ij}によって表わ される Heisenberg モデルによって扱い、bcc Fe、fcc Co、fcc Ni といった磁性を持つ金属に対して、磁化、比熱、自由エネ ルギーを求め、計算結果がCALPHAD によって得られたデー タと非常に良く一致することを示している¹⁹⁾。その中では、 第2近接、第3近接といった遠方までの相互作用Jiiは、キュ リー温度Tcを決めるには重要だが、比熱のような温度に対 して相似形となる熱力学量に対してはそれほど重要でないと の研究成果20)を基に、長距離相互作用を最近接間の有効相 互作用に変換し、量子モンテカルロ法によって解いている。 更に、彼らは、近年、複数のランダムな磁気構造で格子振動 を計算し、その平均を取ることによってbcc 相とfcc 相の高 温の常磁性状態での格子振動を求め、強磁性や非磁性を仮定 した計算では再現できなかった実験結果を見事に再現してい 3²¹⁾

○3 鋼中の界面に対する第一原理計算

3.1 結晶粒界への溶質原子の偏析

第一原理計算による鉄中の溶質原子の粒界偏析への取り組 みは、1990年にKraskoとOlsonによって先駆的な研究がなさ れ^{22,23)}、1994 年ごろから Freeman と Olson らによって精力的 に行われた。彼らは、鉄のΣ3(111)の傾角対称粒界とFe(111) 表面を模擬したスラブモデルを作製し、PやBなどの不純物を 粒界直上と表面に配置した時のエネルギーの違いから、粒界強 化と粒界脆化をもたらす元素に類別しており、実験で経験的に 得られている結果を良く再現している。しかし、その当時の計 算機能力と計算手法では、金属中の粒界の複数ある偏析位置 の内、溶質原子の最安定な偏析位置をエネルギー的に決定する ことは容易ではなく、あくまでも溶質原子の偏析位置は仮定に 基づいていた。粒界位置による偏析エネルギーの違いや偏析濃 度による違いなどの計算が行われるようになったのは2000年 頃からである。Yamaguchi らは鉄中の溶質原子のΣ3 (111) 粒 界における粒界偏析エネルギーと表面偏析エネルギーを計算 し、その比較から、BやCは粒界を強化する元素であること、P とSは粒界を脆化させやすい元素であるという経験的に知られ ていた事実を再現する結果を得た²⁴²⁷⁾。彼らは、まず、粒界偏 析エネルギーの偏析濃度依存性について調べ、元素によってそ の傾向が大きく異なることを示した。例えば、粒界脆化元素と して知られているSとPであるが、SはS原子1個当たりの粒 界偏析エネルギーの偏析濃度依存性が大きくなく、偏析濃度が

増加しても偏析しにくくはならないが、P の場合には、粒界で P原子同士が近接する濃度になるとP原子1個当たりの粒界偏 析エネルギーが減少し、粒界偏析しにくくなることを示した。C やBの粒界強化元素においても、Pと同様の傾向を示し、C原 子やB 原子同士が近接する程度に濃度が上昇すると粒界偏析 しにくくなることも計算されている。更に、粒界を割り2つの破 壊表面を作るのに必要なエネルギー、つまり、2 つの破壊表面 エネルギー2 γ_s と割れる前の粒界エネルギー γ_{sh} の差2 γ_{int} =2 γ_s ー γ_mを計算し、脆化に対する溶質原子の影響を調べた。2γ_{int} の溶質原子濃度上昇に伴う変化Δ2_{γint}をB、C、P、Sに対して 計算した結果は、実験で得られている偏析濃度上昇による延性 脆性遷移温度 (DBTT) の変化と良い傾向の一致を示している。 Freeman のグループやYamaguchi らの計算の他にも、鉄の粒 界の計算は多くあり、上述のP、S、C、B などの粒界脆化や粒 界強化に効果があると考えられている元素だけでなく、合金元 素として用いられている多くの元素の粒界偏析による効果が 調べられている。Shang らは、粒界の凝集をCo は弱めるが、 Cr は逆に強化することを示した²⁸⁾。彼らは粒界での凝集につ いて、それぞれの原子において、粒界の結合に化学的に影響を 及ぼす場合と、構造の変化によって影響を及ぼす場合とがある が、CoやCrについては、Nb、Ti、V、Mn、Moなどと異なり、 構造の変化はほぼ無視できること、そして、化学的な効果が影 響を及ぼしていることを示した。 彼らは∑3[110] (111) 粒界を を模擬したクラスターの計算によって以上の結果を導き出した が、Wachowicz らは、 53 (111) と 5 (210) の2 つの粒界に ついてスーパーセルを用いた計算で、粒界凝集エネルギーの添 加元素による変化Δ2γint を化学的効果、機械的効果、母相原子 除去効果に分割し、Cr の粒界強化に対する効果として化学的 効果が最も重要であることを示した²⁹⁾。

3.2 界面での局所エネルギー、局所応力

純物質の傾角対称粒界の構造と粒界エネルギーについて は、経験的な原子間ポテンシャルを用いた分子動力学計算に よって詳細に調べられ、構造ユニットモデル³⁰³³⁾でよく説明 できることが報告されている³⁴³⁶⁾。そのため、粒界の構造ユ ニットを基にした局所構造のエネルギーや応力によって、粒 界で起こる多種多様な現象を理解することができると解釈で きる。しかし、第一原理計算によってエネルギーや応力の局 所的な分布をユニークな値として求めることは、関数形の選 択に依存するため、困難であった^{37,38)}。Shiihara らは関数形 の選択に依存しない局所領域の選択法として、Bader 積分³⁹⁾ や layer-by-layer 積分が有効であることを見出し、アルミニ ウムや遷移金属の表面に適用した^{40,41)}。また、Yu らは金属や 半導体の点欠陥や表面に適用し、局所エネルギーを見積もっ ている⁴²⁾。Bhattacharya らは、局所エネルギー、局所応力の

解析を、それまで行われていなかった粒界に適用した⁴³⁾。彼 らの鉄の粒界に対する計算結果によれば、粒界近傍のFe 原子 の中でも、大きな原子体積を有するFe 原子は磁気体積効果 の結果として大きい磁気モーメントを持ち、一方、周囲の原 子との結合長が短いFe 原子は共有結合的になって minority spin の占有率が高くなり、磁気モーメントが減少する。ま た、原子体積と磁気モーメントの大きな原子は局所エネル ギーが高いのに対して、結合長が短く磁気モーメントの小さ な原子の局所エネルギーは小さく、粒界の安定化に寄与して いる。このように、Fe の粒界においては、大きな体積を有す る原子と、共有結合的な小さな原子が存在することは一般的 であり、局所応力の視点からは、それらは引張領域と圧縮領 域に相当し、粒界の機械的特性や不純物の偏析や拡散に強く 影響する。更に、彼らは固溶元素Mの粒界偏析に対する局所 エネルギーを用いた解析において、粒界偏析エネルギーを、 M 原子の偏析によって粒界から粒内に移動するFe 原子のエ ネルギー変化、粒内のM 原子の粒界への移動に起因するエ ネルギー変化、M 原子の粒界偏析による粒界と粒内のM 原 子の近傍のFe 原子のエネルギー変化に分割することによっ て、粒界偏析の原因を明確にした⁴⁴⁾。その結果として、粒界 偏析のエネルギー利得は、偏析前の粒界近傍のFe 原子の不 安定性、若しくは、偏析後の偏析原子と周囲の原子との強い 結合に起因していることを示した。以上のように、小さな構 造ユニットの集まりとして理解することができる粒界は、局 所エネルギーや局所応力によってより深い理解を得ることが でき、彼らの開発した局所的なエネルギーと応力の導出手法 は、粒界での現象を電子の振る舞いに基づいた解釈をするの に大変役立っている。もっともこの局所的なエネルギーと応 力を計算する手法は粒界に限られたものではなく、あらゆる 不均一場における現象の理解を深めるのに有用な手法であ り、最近ではSharmaらが鉄中の析出物界面に対してこの手 法を用いた解析を行っており、注目される⁴⁵⁾。

3.3 鋼中析出物の整合界面

NaCl 型析出物と α 鉄との析出物界面に対する第一原理計 算による取り組みは多々あるが⁴⁶⁵⁶⁰、筆者が知る限り初めて の析出物と鉄母相の界面の計算はHartford によって行われ た⁴⁶⁰。Hartford は α 鉄と VN の整合界面を作成し、その界面 での原子の結合や界面エネルギーなどについて調べた。 α 鉄 中の VN は10~20nm 程度の直径を持った部分整合の板状析 出物として観察されることがあるが、 α 鉄と VNの格子定数 のミスフィットは1% と小さく、整合状態として扱うことが 可能な対象と考えられる。界面での Fe 層と VN 層の結合は、 Fe 原子とN 原子間の強い pd σ 結合と Fe 原子と V 原子間の 弱い dd σ 結合に因っていることを明確にした。析出物と鉄と の界面の結合強度という視点では、Lee らが第一原理計算で α 鉄とTiC の界面を分離させることによって調べている⁴⁷⁾。 また、過酷な環境での使用を見据えた鉄表面へのTiC コー au ィングという応用を視野に、同様な計算をArya らが行っている⁴⁸⁾。彼らの結果は基本的に一致しており、Fe 原子とC $原子の結合は<math>pd\sigma$ 結合による短距離相互作用に依存してお り、結合強度は短距離ではFe 原子間の強度と同程度である ことを明らかにした。また、長距離での結合は、金属結合と 共有結合の違いがあり、Fe 原子とC 原子の結合よりも、Fe 原子同士の結合の方が強いことを示した。

3.4 鋼中析出物の部分整合界面

整合界面の界面エネルギーについては上述のHartford の論文の他、Jung らなどの文献⁴⁹⁵²⁾に記載があるが、 Johansson らはそれを部分整合界面のエネルギーの計算に進 展させた⁵⁴⁵⁶⁾。彼らは、まず、VNとα鉄の界面について計算 し、整合歪に伴う弾性エネルギーが析出物の厚みに比例して 増加するため、7 層までの整合析出物は安定であるが、より 厚い析出物はミスフィット転位を導入して部分整合界面を作 ることによって歪エネルギーが緩和されることを示した。こ の際、彼らは、界面エネルギーを第一原理計算による界面を 介した化学結合エネルギーと、弾性歪エネルギーの連続体的 記述を結合させたPeiels-Nabarroの枠組みによって計算し、 弾性歪の寄与が大きいことを示した。彼らは大規模な部分整 合界面を計算しているのではないが、化学結合エネルギーを γ 面の積分によって求め、Peiels-Nabarroの枠組みによって 求めた弾性歪エネルギーを含めて、2次元界面に変換してい る。更に、Fors らはVN だけではなく、3d、4d、5d の多くの 遷移金属の炭化物、窒化物に対して計算を実施しており、界 面エネルギーがd 軌道の電子数の増加とともに系統的に低下 していることを、遷移金属原子のd 軌道が占有されるほど遷 移金属原子とFe 原子のd 軌道同士の化学的な結合が強くな るためとして解釈している55)。

彼らの計算手法は部分整合界面のエネルギーをγ面のエネ ルギーとPeiels-Nabarroの枠組みによる弾性歪エネルギーの によって効率的に算出するものであるが、部分整合界面のミ スフィット転位近傍の原子構造を正確に再現しているのでは ないため、界面エネルギーの確からしさが不明である他、ミ スフィット転位近傍での他元素の偏析などを議論することは 難しい。それに対して、筆者らは、鋼中に析出するNaCl型析 出物の1つであるNbCの部分整合界面の界面エネルギーを 大規模計算によって計算し、析出物によって生じる母相中の 歪エネルギーの計算と合わせて、板状析出物の広い面の成長 時の整合状態から部分整合状態への遷移を見積もった⁵⁷⁾。し かし、NbC とα鉄の部分整合界面を直接扱うためには、異相 界面を挟んだNbC と α 鉄の格子定数に10% ほどの差異があ ることから、1400 原子を超える原子数の計算を行う必要があ る。この規模の計算を、従来の第一原理計算の手法で扱うの は難しく、今回の計算では計算時間が計算規模に対して線型 に増加するオーダーN 法と呼ばれる大規模計算手法のプログ ラムパッケージの1 つである OpenMX⁵⁸⁾を用いた。部分整合 界面は[100] と [010] 方向に、それぞれ、m 個の α 鉄の単位格 子 (Fe 原子2 個) と n 個のNbC の単位格子 (Nb₂C₂) によっ て構成される。上に述べたように、 α 鉄とNaCl 型析出物の界 面は Baker-Nutting の関係¹⁰⁾ が成り立ち、NbC の格子定数 a_0 (NbC) は、立方晶系の格子定数の $1/\sqrt{2}$ である。 α 鉄とNbC の部分整合界面のミスフィット ϵ は以下の式で表わされる。

 $\epsilon = | m \times a_0 (\text{Fe}) - n \times a_0 (\text{NbC}) |$ (1)

ここで、 a_0 (Fe) $\geq a_0$ (NbC) は、 α 鉄とNbC の格子定数であ る。NbC のサイズn の増加に対してミスフィット ϵ は周期的 に極小値を取り、m = 9、n = 8 で最初の極小値を取る。つま り、格子定数のみからはここが最も小さな安定な部分整合界 面に相当する。図1 には、m = 9、n = 8の場合の部分整合界面 の界面エネルギーを別途計算した2 つの整合界面の界面エネ ルギーとともに示した。部分整合界面の層間距離は、Nb 原子 がFe 原子の近接位置に存在している整合界面の層間距離に 近い。界面エネルギーの計算値はFors らによる計算結果⁵⁵⁾ に近く、今回の大規模計算が彼らの歪エネルギーの見積りの 正確さを証明しているとも考えられる。

構造最適化した部分整合界面の原子位置を図2 に示す。界 面付近のFe 原子がC 原子に近接するように移動し、Fe 原子 列が湾曲していることが分かる。また、界面の中央付近のNb 原子は、Fe 原子との距離を保つように、[001] 方向に移動し ている。これらは、図1 で示したように、Fe 原子は界面でNb 原子と近接するよりは、C 原子と近接する方が好ましいこと と良く合っている。[110] 方向の両端付近の界面では1 つの Fe 原子が1 つのC 原子に近接しているのに対して、中央付近 に1 つのC 原子と2 つのFe 原子の組み合わせになっている 位置があり、ミスフィット転位があることが分かる。

析出物の周囲の歪エネルギーを古典分子動力学法によって 見積もった。計算に用いているセルは、析出物領域と母相領 域の2 つの領域に分割しているが、両方の領域とも原子間ポ テンシャルとしてEmbedded-Atom 法による鉄のポテンシャ ルを用いた^{59,60)}。仮想的な析出物領域の中の原子の位置を NbC の格子定数に合うように固定して析出物を模擬し、母相 領域では、各原子に働く力が小さくなるようにその原子位置 を最適化することによって歪を計算した。計算された歪エネ ルギーは図3(a)に示すが、析出物のサイズ増加に対して、整 合析出物の歪エネルギーが増加するのに対して、部分整合析 出物の歪エネルギーは減少するという対称的な振る舞いを見 せる。これは、α鉄と部分整合析出物の格子のミスフィット がこのサイズ領域では析出物のサイズ増加とともに減少して いくからである。図3(b)は、整合析出物と部分整合析出物に 対して、図3 (a) の歪エネルギーと界面エネルギーの和を取っ たものである。この図から、小さい析出物に対しては、整合析 出物の歪エネルギーと界面エネルギーの和は、部分整合析出 物のそれに比べて低く、整合析出物が安定に存在するが、析 出物があるしきい値を超えて大きくなると、部分整合析出物 に対する界面エネルギーと歪エネルギーの和が、整合析出物 の値に比べて低くなり、整合析出物から部分整合析出物へと 遷移することが分かる。

整合析出物から部分整合析出物への遷移を実験的に明確に 観察した例はない。Wei らは、広い面の辺の長さが6nm であ るTiC 析出物にさえ転位を観察しており、厳密には α 鉄と整 合していないことが分かっている⁶¹⁾。この観察結果から、TiC の格子は α 鉄の格子と[100] 方向には4.2nm 毎に一致し、そ



図1 界面エネルギーの層間距離依存性。Fe-C:整合界面でFe とC が近接した場合、Fe-Nb:整合界面でFe とNbが近接した場合、 semi-coherent:部分整合界面の場合



図2 部分整合界面の原子構造。原子位置が分かりやすいように、--部のFe 原子を [001] 方向に破線でつないだ



図3 (a) 析出物に起因する界面エネルギーと歪エネルギーと、(b) 界面エネルギーと歪エネルギーの和 を、板状析出物の広い面の辺長に対してプロットした

れよりも小さい析出物は整合析出物である可能性があると推 測している。ちなみに、α鉄とTiCの格子定数から(1)式と 同様にミスフィットを計算すると、ミスフィットが極小にな るサイズが4.2nmである。α鉄とNbCとのミスフィットに置 き換えて考えると、NbCの場合には2.5nm程度で整合析出物 から部分整合析出物に遷移すると推測できる。黒沢らは、電 子顕微鏡とAtom Probe Field Ion Microscopy による観察か ら整合と部分整合の境界は2.7nm程度と見積もっている⁶²⁰。 これらの実験では、整合析出物を直接観察しているのではな いので、本研究で得られた整合析出物から部分整合析出物に 遷移する析出物サイズが、実験での推測よりも小さい値であ ることは、実験結果と矛盾していない。

4 おわりに

鋼中析出物の異相界面を中心に第一原理計算を用いて行 われている鋼中の界面の研究について概説した。析出物は それ自体の強化能だけではなく、相変態や粒成長、溶質原子 の偏析など、鋼の特性を制御するのに重要な1つの因子で ある。しかし、鋼中の界面に対する第一原理計算による研究 は、膨大な計算機資源を要することから、これまでは単純化 された界面を中心に行われてきており、複雑な界面に対する 計算についてはようやく緒に就いたところというのが現状 である。実際の材料中の異相界面に近い複雑な界面を第一原 理計算で扱えるようになったきっかけは、オーダーN 法と 呼ばれる計算手法と、京コンピュータをはじめとする High Performance ComputingInfrastructure (HPCI) によるもの である。今後、この技術の進化や、局所応力や局所エネルギー の解析などにより、より複雑な界面における偏析などの現象 や、析出初期過程の理解が進展することを期待している。

参考文献

- 1) 牧正志: 第29, 30 回白石記念講座, (1995), 63.
- 2) Y.Funakawa, T.Shiozaki, K.Tomita, T.Yamamoto and E.Maeda : ISIJ Int., 44 (2004) , 1945.
- 3) 須藤正俊, 橋本俊一, 神戸章史: 鉄と鋼, 68 (1982), 1211.
- 4) Q.Yong, X.Sun, G.Yang and Z.Zhang : in Advanced Steels: The Recent Scenario in Steel Science and Technology, ed. by Y.Weng, H.Dong and Y.Gan, (2011), 109.
- 5) G.M.Pressouyre and I.M.Bernstein : Metall.Trans. A, 9A, (1978) , 1571.
- 6) 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, 83 (1997), 454
- 7) 岡本力, 末広正芳: 鉄と鋼, 84 (1998), 650.
- 8) N.Fujita, H.K.D.H.Bhadeshia and M.Kikuchi : Modelling Simul.Sci.Eng., 12 (2004), 273.
- 9) 古原忠:鉄と鋼,89 (2003),497.
- 10) R.Baker and J.Nutting: ISI Special Report, 64 (1959), 1.
- V.L.Moruzzi, J.F.Janak and A.R.Williams : Calculated electronic properties of metals, Pergamon, New York, (1978), 168.
- 12) C.S.Wang, B.M.Klein and H.Krakauer : Phys.Rev.Lett., 54 (1985) , 1852.
- 13) P.Bango, O.Jepsen and O.Gunnarrson : Phys.Rev.B, 40 (1989) , 1997.
- 14) T.Asada and K.Terakura : Phys.Rev. B., 46 (1992) , 13599.
- 15) G.Kresse and D.Joubert : Phys.Rev. B., 59 (1999) , 1758.
- 16) G.Y.Guo and H.H.Wang : Chinese J.Phys., 38 (2000) , 949.
- 17) D.E.Jiang and E.A.Carter : Phys.RevB., 67 (2003) , 214103.

- H.Hasegawa and D.G.Pettifor: Phys.Rev.Lett., 50 (1983) , 130.
- 19) F.Körmann, A.Dick, T.Hickel and J.Neugebauer : Phys. Rev.B, 83 (2011), 165114.
- 20) F.Körmann, A.Dick, T.Hickel and J.Neugebauer : Phys. Rev.B, 81 (2010), 134425
- 21) F.Körmann, A.Dick, B.Grabowski, T.Hickel and J.Neugebauer : Phys.Rev.B, 85 (2012), 125104.
- 22) G.L.Krasko and G.Olson : Solid State Commun., 76 (1990), 427.
- 23) G.L.Krasko and G.Olson : Solid State Commun., 79 (1991), 113.
- 24) M.Yamaguchi, Y.Nishiyama and H.Kaburaki : Phys.Rev. B, 76 (2007), 035418.
- 25) 山口正剛:日本金属学会誌, 72 (2008), 657
- 26) 山口正剛:ふぇらむ,15 (2010),755.
- 27) M.Yamaguchi : Metall.Mater.Trans.A., 42A (2011), 319.
- 28) J.Shang, X.Zhao, F.Wang, C.Wang and H.Xu : Comput. Mater.Sci., 38 (2006), 217.
- 29) E.Wachowicz, T.Ossowski and A.Kiejna : Phys.Rev.B, 81 (2010), 094104.
- 30) A.P.Sutton and V.Vitek : Phil.Trans.R.Soc., 309 (1983), 1.
- 31) A.P.Sutton and V.Vitek : Phil.Trans.R.Soc., 309 (1983) , 37.
- 32) A.P.Sutton and V.Vitek : Phil.Trans.R.Soc., 309 (1983) , 55.
- 33) A.P.Sutton and R.W.Balluffi : Phil.Mag.Lett., 61 (1990) ,91.
- 34) 中島英治, 竹内宗孝: 鉄と鋼, 86 (2000), 357.
- 35) N.Takata, K.Ikeda, F.Yoshida, H.Nakashima and H.Abe : Mater.Sci.Forum, 467-470 (2004), 807.
- 36) 高田尚記,池田賢一,吉田冬樹,中島英治,阿部弘:日本 金属学会誌,68 (2004),240.
- 37) C.L.Rogers and A.M.Rappe : Phys.Rev.B, 65 (2002) , 22417.
- 38) R.M.Martin : Electronic structure: Basic theory and practical methods, Cambridge: Cambridge University Press, (2004)
- 39) R.F.W.Bader : Atoms in molecules: A quantum theory, Oxford, Oxford University Press, (2004)
- 40) Y.Shiihara, M.Kohyama and S.Ishibashi : Phys.Rev.B, 81 (2010) , 075441.

- 41) Y.Shiihara, M.Kohyama and S.Ishibashi : Phys.Rev.B, 87 (2013), 125430.
- 42) M.Yu, D.R.Trinkle and R.M.Martin : Phys.Rev.B, 83 (2011) ,115113.
- 43) S.K.Bhattacharya, S.Tanaka, Y.Shiihara and M.Kohyama: J.Phys.: Condens.Matter., 25 (2013), 135004.
- 44) S.K.Bhattacharya, M.Kohyama, S.Tanaka and Y.Shiihara: submitted to J.Phys.: Condens.Matter.
- 45) V.Sharma, 香山正憲, 田中真悟, 椎原良典:日本金属学 会講演大会概要集, 154 (2014), S3_10.
- 46) J.Hartford : Phys.Rev.B, 61 (2000) , 2221.
- 47) J.H.Lee, T.Shishidou, Y.J.Zhao, A.Freeman and G.B.Olson : Phil.Mag., 85 (2005), 3683
- 48) A.Arya, E.A.Carter and J.Chem : Phys., 118 (2003), 8982.
- 49) S.H.Chung, H.P.Ha, W.S.Jung and J.Y.Byun : ISIJ Int., 46 (2006), 1523.
- W.S.Jung, S.H.Chung, H.P.Ha and J.Y.Byun : Modelling Simul.Mater.Sci.Eng., 14 (2006), 479.
- 51) W.S.Jung, S.H.Chung, H.P.Ha and J.Y.Byun : Solid State Phenomena, 124-126 (2007), 1625.
- 52) W.S.Jung, S.C.Lee and S.H.Chung : ISIJ Int., 48 (2008), 1280.
- 53) W.S.Jung and S.H.Chung : Modelling Simul.Mater.Sci. Eng., 18 (2010), 075008.
- 54) S.A.E.Johansson, M.Christensen and G.Wahnström : Phys.Rev.Lett., 95 (2005) , 226108.
- 55) D.H.R.Fors and G.Wahnström : Phys.Rev.B, 82 (2010) , 195410 .
- 56) D.H.R.Fors, S.A.E.Johansson, M.V.G.Petisme and G.Wahnström : Comput.Mater.Sci., 50 (2010), 550.
- 57) H.Sawada, S.Taniguchi, K.Kawakami and T.Ozaki : Modelling Simul.Mater.Sci.Eng., 21 (2013), 045012.
- 58) The OpenMX software package is available on the web site, http://www.openmx-square.org.
- 59) M.W.Finnis and J.E.Sinclair : Phil.Mag., A 50 (1984) , 45.
- 60) M.W.Finnis and J.E.Sinclair : Phil.Mag., A 53 (1986) , 161.
- 61) F.G.Wei and K.Tsuzaki : Metall.Mater.Trans.A, 37A (2006), 331.
- 62) 黒澤文夫, 秋本智博:日本金属学会誌, 71 (2007), 641.

(2014年7月11日受付)