

# $\alpha$ -Fe 中での Cu 析出物の相変化と障害物強度への影響に関する 原子論的検討

## Atomistic Simulations of Phase Transformation of Copper Precipitation and its Effect on Obstacle Strength in $\alpha$ -iron

The size- and spacing- dependent obstacle strength due to the Cu precipitation in  $\alpha$ -Fe is investigated by atomistic simulations, in which the effect on phase transformation of Cu precipitation is considered by a conventional self-guided molecular dynamics (SGMD) method that has an advantage to enhance the conformational sampling efficiency in MD simulations. A sequence of molecular statics simulations of the interaction between a pure edge dislocation and spherical Cu precipitation are performed to investigate the obstacle strength associated with phase transformation. It was shown that the SGMD method can accelerate calculating the bcc to 9R structure transformation of a small precipitate, enabling the transformation without introducing any excess vacancies. Such metallographic structures increase the obstacle strength through strong pinning effects as a result of the complicated atomic rearrangement within the Cu precipitation.

**Key words:** Self-guided molecular dynamics, Phase transformation, Obstacle strength, Cu precipitation, Edge dislocation,  $\alpha$ -iron

### 1 緒 言

日本の原子力プラントは高経年化時代を迎えており、今後の原子炉の安全利用において長期間の照射による材料劣化が大きな問題となっている。原子力材料特有の現象について、シュラウド等の炉内構造物における照射誘起偏析や、原子炉圧力容器 (Reactor Pressure Vessel: RPV) における照射脆化が挙げられる。とりわけ RPV は軽水炉が運転を開始してから交換が困難であるため、RPV の照射による材料劣化の研究は軽水炉の経年劣化に対する構造健全性の観点から特に重要である。RPV において、固溶した Cu 不純物は照射により Cu 析出物を形成し、運動転位に対する障害物として作用する。これが脆化の要因の一つであることが知られており、従来から Cu 析出物の組成<sup>1)~7)</sup>や硬化機構<sup>8),9)</sup>の評価のために多くの実験が行われてきた。Cu 析出物の相構造に関しては、熱時効においては最初にマトリックスとコヒーレントであった Cu 析出物は成長するとともに、4 ~ 6 nm を臨界サイズとして、9R 構造と呼ばれる相に変化することが報告されている<sup>3)~6)</sup>。このようなインコヒーレントな Cu 析出物は運動転位と強く相互作用すると考えられるため、相変化のメカニズムおよびその発生条件の理解は照射脆化予測における重要課題の一つである。

分子動力学 (MD) 法に基づく原子論的シミュレーションにより、このような現象の基礎メカニズムとなる

Cu 析出物による  $\alpha$ -Fe 中の可動転位のピンニングと降伏応力の上昇が評価されており、温度・密度等の影響について多数報告されている<sup>10)~12)</sup>。また、析出物組織に関する研究では、空孔を 4.2 ~ 6.0 % 含む 7 ~ 8 nm サイズの Cu 析出物において、多くの微細な fcc クラスターの核形成が観察されている。一方、Cu 析出物中に空孔が存在しない場合には、析出物中心付近に応力場の変化が見られるものの、相変化を起こすような明確な原子の移動は起こらないことが示されている<sup>14)~16)</sup>。しかしながら、計算時間が非常に限られているという問題がある。また、空孔が存在しない場合であっても、せん断応力下でらせん転位が接近した際に生成される応力場により Cu 析出物の相変化が起こることが報告されている<sup>12)</sup>。したがって、空孔を含まない Cu 析出物において相変化が起こるかどうかを、過去の研究 (MD 法、徐冷法による最安定配位の探索<sup>17)</sup>) では到達できないような時間スケールまで拡大可能な計算スキームを用いて評価し、それらが脆化機構に与える影響を評価することは重要であると考えられる。

RPV 中の脆化因子に関する研究として、我々はこれまで不純物元素の偏析傾向に関する包括的な理解のため、不純物が  $\alpha$ -Fe 中に固溶した二元系合金を仮定し、Bragg-Williams 近似を用いて簡便に傾向を予測する手法を提案し、第一隣接間に広がる  $d$  軌道間の相互作用が偏

析傾向に寄与していることを示した<sup>20)</sup>。また、各物理量のアンサンブル特性を大きく変えることなく構造探索効率を向上させることが可能な Self-guided molecular dynamics (SGMD) 法<sup>18), 19)</sup>を用いて、 $\alpha$ -Fe 中で Cu 析出物中に空孔が存在しない場合においても相変化が起こることを示し、その臨界サイズが実験で観察されているものと一致することを示した<sup>21)</sup>。本研究では、分子静力学 (MS) 法を用いて刃状転位により、障害物強度に対する Cu 析出物のサイズと間隔依存性を検討するとともに、マトリックスとコヒーレントな析出物と、より現実的な状況を模擬していると考えられる相変化後の析出物とを比較し、相変化の硬化に対する影響を明らかにすることを目的とする。第2章では、SGMD 法およびそれを用いた Cu 析出物の相変化過程の計算条件についての説明を行った後、MS 法による刃状転位との相互作用過程のモデリング方法、経験ポテンシャルから得られる種々の特性について記述する。第3章では、マトリックスとコヒーレントな Cu 析出物と相変化後の、刃状転位の運動に対する障害物強度を各析出物サイズについて評価し、相変化による硬化機構への影響について議論する。

## 2 解析方法

SGMD 法<sup>18), 19)</sup>を用いて、Cu 析出物の相変化過程を各析出物サイズに対して計算し、得られた原子配置を用いて刃状転位との相互作用過程を MD 法によりシミュレートする。刃状転位が Cu 析出物を通過するときの臨界応力を評価し、コヒーレントな Cu 析出物の場合と比較することにより、相変化による硬化機構への影響について調べる。本研究では、Cu 析出物は球状で Cu 原子のみからなるものとして解析を行う。

### 2.1 Self-guided molecular dynamics (SGMD) 法

NVE アンサンブルの系について、通常の MD 法では運動方程式は以下のように表わされる。

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i(t). \quad (1)$$

ここで、 $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{f}_i(t)$  はそれぞれ原子  $i$  の質量、位置、作用する力である。SGMD 法では、系の運動を、原子振動に由来するランダム成分と、ゆっくりとした構造変化に寄与する系統的運動成分に分離し、後者に対して局所的な自由エネルギー勾配に沿って働く 'guiding force' を導入することにより構造変化を促進する。SGMD 法により解くべき方程式は、

$$m_i \ddot{\mathbf{R}}_i = m_i (\ddot{\mathbf{r}}_i + \lambda \dot{\mathbf{r}}_i) = \mathbf{f}_i(t) + \lambda \overline{\mathbf{f}}_i(t), \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $\lambda$  はバイアス因子を表わす。式 (2) を解くためには、式 (1) をまず計算し、時間平均  $\overline{\mathbf{f}}_i(t)$  を求める必要があるが、各ステップでこれを行うのは現実的でないため、 $\overline{\mathbf{f}}_i(t)$  を guiding force  $\mathbf{g}_i(t)$  で置き換えた、

$$m_i \ddot{\mathbf{R}}_i \cong m_i (\ddot{\mathbf{r}}_i + \lambda \dot{\mathbf{r}}_i) = \mathbf{f}_i(t) + \lambda \mathbf{g}_i(t), \quad (3)$$

を用いる。ここで、 $\mathbf{g}_i(t)$  は近似的に以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_i(t) &= m_i \overline{\ddot{\mathbf{R}}_i} = \overline{\mathbf{f}_i(t) + \lambda \mathbf{g}_i(t)} \\ &= \left(1 - \frac{\delta t}{t_1}\right) \mathbf{g}_i(t - \delta t) + \frac{\delta t}{t_1} (\mathbf{f}_i(t) + \lambda \mathbf{g}_i(t)). \end{aligned} \quad (4)$$

$\delta t$  は積分ステップであり、本研究では  $\delta t = 1.0$  fs とした。この手続き中でのオーバーラインは、物理量  $P(t)$  についての時刻  $t - t_1$  から  $t$  までの時間平均を表わし、以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \overline{P(t)} &= \frac{\delta t}{t_1} \sum_{\tau=t-t_1}^t P(\tau) \\ &= \left(1 - \frac{\delta t}{t_1}\right) \overline{P(t - \delta t)} + \frac{\delta t}{t_1} P(t). \end{aligned} \quad (5)$$

本研究では、Cu 析出物の安定配位を得るため、パラメータ  $\lambda$  と  $t_1$  を系統的に変化させ、系のエネルギーを評価した。系のエネルギーは系の原子構造に依存するため、幅広い析出物サイズに対してエネルギーを低くすることが可能である  $\lambda = 0.1$ ,  $t_1 = 0.2$  ps を全ての計算に採用した<sup>17)</sup>。析出物サイズは 2.0 ~ 8.0 nm とした。

### 2.2 Cu 析出物と刃状転位の原子モデル

解析対象として、Fe マトリックスには  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}10 \rangle$  方向にそれぞれ 37.2 nm, 24.3 nm, 二軸に垂直な  $\langle 11\bar{2} \rangle$  方向に 14 nm, 28 nm, 42 nm の大きさをもつ3つのモデルを考える ( $L14$ ,  $L28$ ,  $L42$ )。これが Cu 析出物の間隔に対応するが、それぞれに対して直径が 2 nm, 4 nm, 6 nm ( $D2$ ,  $D4$ ,  $D6$ ) となる球形の Cu 析出物が格子点に埋め込まれた状態を考える。次に、Cu 析出物から離れた位置に  $\langle \bar{1}10 \rangle$  {111} 刃状転位を配置する。 $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}1\bar{2} \rangle$  方向には周期境界条件を考え、 $\langle \bar{1}10 \rangle$  方向は底面を固定し、他方の面に応力増分が 10 MPa となるような等分布荷重を徐々に与えてせん断を負荷する。ここで、 $L42$  についてのみ SGMD 法により得られた Cu 析出物を置換したモデルを考え、相変化を考慮した障害物強度を検討する。

### 2.3 原子間ポテンシャル

本研究ではすべての計算に、Ackland ら<sup>22)</sup>による Finnis-Sinclair 型の原子間ポテンシャルを用いる。まず、この原子間ポテンシャルを用いて議論の対象となる相変化およびすべり特性について検討を行った。Fe と Cu の bcc 相の格子定数、fcc から bcc 相へのエネルギーと体積の変化量、および Cu について準安定の bcc 相から Fe の格子定数と一致するような体積ひずみを与えたときのそれぞれの変化量を Table 1 に示す。ここで、それぞれの特性について、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を用いて得られた値を比較として示している。ここで、DFT 計算は Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)<sup>23), 24)</sup>を用いた。Fe において bcc 相では強磁性、fcc 相では反強磁性の最安定状態を考える。表から、Fe では fcc 相から bcc 相への体積変化は DFT では負になり、純鉄が高温相で密度が低下する特徴を再現している一方、Ackland ポテンシャルではこの特徴を再現出来ないことがわかる。この特徴は一般に経験ポテンシャルを用いて Fe の  $\alpha$  相と  $\gamma$  相を同時に評価することを困難

Table 1 Comparison of phase stabilities between Fe and Cu depending on the predictions by empirical potential and DFT calculations. Note that  $a$ ,  $\Delta E$  and  $\Delta V$  denote lattice constant at bcc structure, energy difference and volume difference.

		$a$	$\Delta E$ (eV/atom)		$\Delta V$ (%)	
			fcc $\rightarrow$ bcc	bcc $\rightarrow$ bcc(Fe)	fcc $\rightarrow$ bcc	bcc $\rightarrow$ bcc(Fe)
Fe	Ackland	2.8665	-0.054	-	-5.48	-
	DFT	2.833	-0.156	-	7.94	-
Cu	Ackland	2.9607	0.0232	0.066	9.87	-9.25
	DFT	2.8904	0.036	0.019	0.49	-5.85

にする要因となるが、本研究では、Feは $\alpha$ 相のみを対象とするため、詳細な議論は割愛する。Cuでは、Acklandポテンシャルではfcc-bcc変態時の体積変化はDFTに比べて変化量が非常に大きくなるが、fcc-bcc(Fe)は相対的に変化量は小さい。また、DFTとAcklandともにエネルギー変化の相違はfcc-bccとfcc-bcc(Fe)で比較的小さいことから、整合界面から十分離れた部分では比較的9Rへの相変化を生じやすいことが示唆される。一方、Fe格子整合時は体積変化とエネルギー変化についても傾向は一致している。ただし、Acklandポテンシャルを用いた場合、弾性係数がDFTの結果よりも大きく見積もられるため、過去に行われてきたAcklandポテンシャルを用いたbcc-Cuの解析では実際よりも析出物を硬く評価していることに注意する必要がある。

次に、 $\{\bar{1}10\}$ 面の $\langle 111 \rangle$ 方向のすべりに対するエネルギー変化を同様の手法により比較したものをFig. 1に示す。図から、すべり変形に要するエネルギーはbcc-Cu内でFeに比べて低くなることわかる。また、Feおよびbcc-Cuの安定状態とFe格子整合時いずれの場合もAcklandポテンシャルを用いて本研究で対象とする $\langle 111 \rangle$   $\{\bar{1}10\}$ 転位のすべり運動の基礎となる特性がよく再現される。

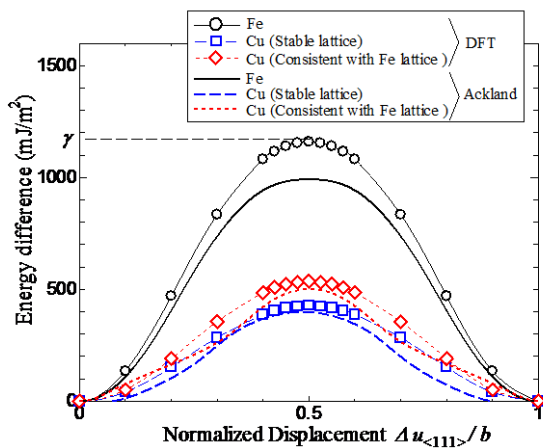


Fig. 1 Energy differences of  $\langle 111 \rangle \{\bar{1}10\}$  slip of Fe and bcc Cu evaluated by empirical potential and DFT.

### 3 結果および考察

#### 3.1 Cu析出物の相変化

1000 Kにおいて、通常のMD法とSGMD法により得られたCu析出物内原子の平均配位数の時間発展をFig. 2に示す。SGMD法は系のダイナミクスを追跡するものではなく、系の安定配位を効率よく探索する手法であるため、図中の横軸に示す時間ステップは各手法で異なることに注意が必要である。4.0 nmサイズのCu析出物では、SGMD法により配位数がマトリックスとコヒーレントなbcc構造に対応する8.0から9.0に変化していることから、部分的に9R構造への相変化が再現されていることが示唆される。ここで、Cu析出物内原子の動径分布関数を解析したところ、理想的な9R構造によるピーク分布<sup>14)</sup>とよい対応を示すことがわかった。一方、通常のMD法では、配位数は8.0のまま、動径分布関数もbcc構造のピーク分布と同様の傾向を示すことが確認された。8.0 nmサイズのCu析出物においては、通常のMD法とSGMD法ともに部分的な相変化を再現できることわかるが、最終的な配位数はSGMD法によるものの方がやや大きくなっている。このことは、Cu析出物中の原子構造がbccから9R構造に変化している領域が広いことを示している。実際、系のエネルギーはSGMD法の方が低くなっており、SGMD法を用いた場合では、構造変化を促進するguiding forceにより効果的に安定な原子構造が得られていると考えられる。通常のMD法によっても長時間積分が可能であれば、SGMD法と同様な原子構造を得ることが原理的に可能であると考えられる。つぎに、このようにして得られた相変化後のCu析出物と、マトリックスとコヒーレントなそれに対して、刃状転位に対する障害物強度をMS法により評価する。

#### 3.2 Cu析出物による障害物強度

MS法により、モデルL14~L42に対してそれぞれD2~D6のCu析出物が埋め込まれたモデルに対して、一つの

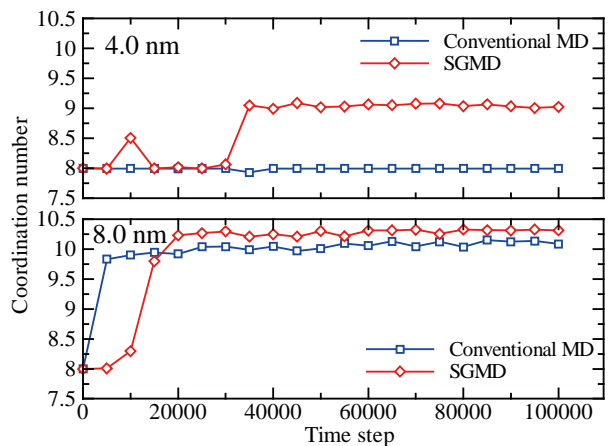


Fig. 2 Evolutions of coordination number in cases of Cu precipitate of 4.0 (upper panel) and 8.0 nm (bottom panel) in conventional MD and SGMD ( $\lambda = 0.1$ ,  $t_1 = 0.2$  ps).

刃状転位が存在する場合のせん断変形を考える。まず、相変化が起こらない場合について析出物間隔の依存性について検討する。それぞれの間隔で  $D2$  の析出物が埋め込まれている場合に得られた、応力-ひずみ関係を Fig. 3 に、それぞれの原子イメージを Fig. 4 (a) に示す。ここで、転位芯と Cu 析出物を可視化している。Fig. 3 から、介在物間隔に関わらず  $\alpha$ -Fe の  $\langle 111 \rangle$   $[\bar{1}10]$  刃状転位における Peierls 応力に対応して、せん断応力が 25 MPa 程度で応力の低下が見られる。Peierls 応力を越えると転位は Cu 析出物にトラップされるが、bcc-Cu の弾性係数はマトリクスのものより小さいため、析出物と転位は引

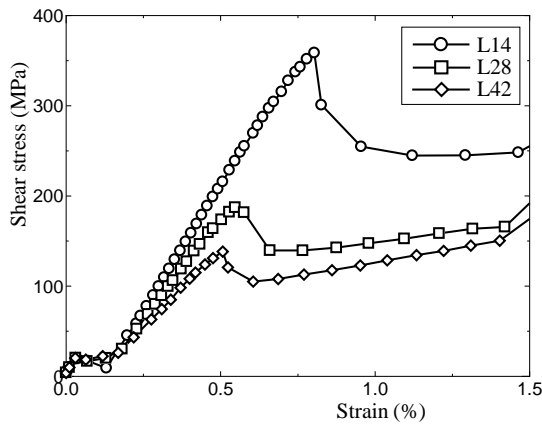


Fig. 3 Shear stress-strain responses of  $\alpha$ -Fe including  $D2$  precipitation.

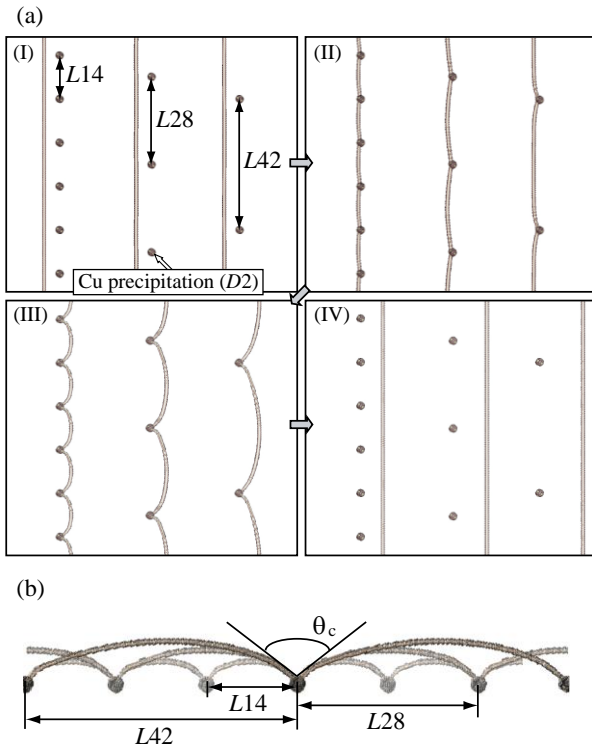


Fig. 4 Atomic configurations of the interactions between a pure edge dislocation and a Cu precipitation in the case of  $D2$ . (a) Spacing-dependent processes of dislocation motion. (b) Critical bow-out angle.

力型の相互作用を生じる (Fig. 4 (a)(II)). トラップされた転位は Cu 析出物から張り出し (Fig. 4 (a)(III)), 析出物間隔に依存した降伏応力を越えると析出物を切りながら通過する (Fig. 4 (a)(IV)) 様子がわかる。ここで、Fig. 3 において、析出物間隔が大きくなるにつれて、降伏応力に至るまでの傾きは小さくなっている。これは、Fig. 3 のひずみは全ひずみを示しているが、析出物間隔が大きい場合は張り出しに応じた塑性ひずみの割合が大きくなるためである。同様の理由から、析出物間隔が等しく直径が異なる場合の応力-ひずみ関係においては、張り出しが同程度であるため傾きが等しくなることが確認された。Fig. 4(b)に(a)(III)の  $L14 \sim L42$  を重ねて示しているが、析出物のピンニング効果を越えるときの臨界角  $\theta_c$  は、相変化がない場合析出物間隔によらずほぼ同程度となることがわかる。一般に障害物強度  $T_m$  は最大せん断応力  $\tau_m$ , Burgers ベクトル  $b$  を用いて、 $T_m = \tau_m b L$  で表される。このとき、Fig. 3 から得られる最大せん断応力から間隔に応じて、 $T_m^{L28} = 1.04 T_m^{L14}$ ,  $T_m^{L42} = 1.15 T_m^{L14}$  の関係で得られ、析出物間隔が大きくなるにつれて障害物強度は大きくなるのがわかる。これは、障害物強度は張り出した転位の線張力との釣り合いを満たすが、臨界角が同程度であれば線張力も増加するためである。

次に、 $L42$  のモデルに  $D2 \sim D6$  の Cu 析出物が埋め込まれた場合について、エネルギー最小化により構造緩和したもの  $\text{SGMD}$  により相変化を考慮したものについて得られた応力-ひずみ関係を Fig. 5 に示す。図から、それぞれの場合で Cu 析出物と刃状転位の相互作用する際、降伏応力は析出物径が大きくなるにつれて上昇する。また、Cu 析出物の相変化に着目すると、Fig. 5(a)の  $D2$  の場合は、相変化は生じないため降伏応力  $\tau_m$  はほぼ等しくなり、その際の転位と析出物の相互作用は Fig. 4 に示すとおりである。一方、 $D4$  と  $D6$  ではピンニングから脱

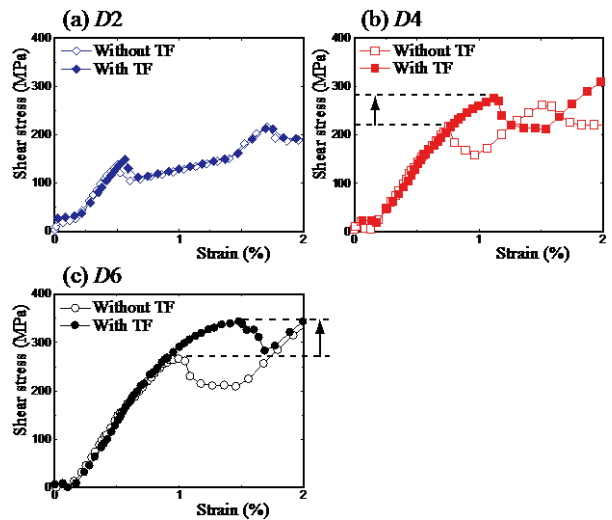


Fig. 5 Shear stress-strain responses of  $\alpha$ -Fe including  $D2$  to  $D6$  precipitation, where two types of crystallographic structures with/without transformation (TF) of Cu precipitation are shown.

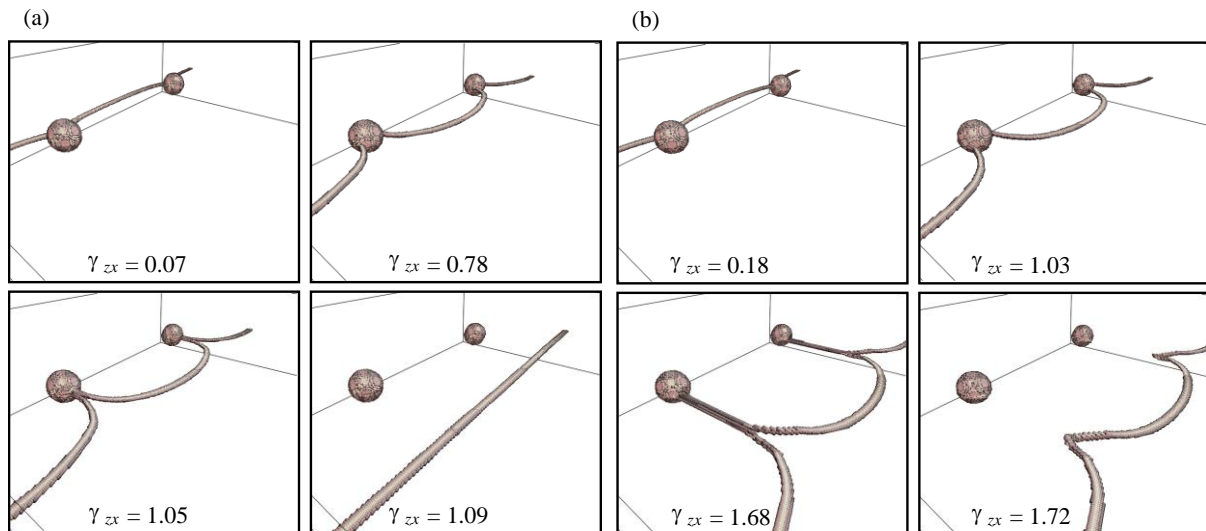


Fig. 6 Atomic images of the dislocation configurations during the interaction between an edge dislocation and (a) coherent and (b) transformed Cu precipitations.

出するための降伏応力は、整合析出物（相変化しない場合）に比べて相変化した場合に大きく上昇している。ここで、Fig. 5 (c)のD6について、整合と不整合それぞれのCu析出物と転位が相互作用する様子をFig. 6(a), (b)に示す。Fig. 6 (a)の整合析出物では、転位が析出物と相互作用し、張出しを生じたのち脱出することがわかる。このとき転位はFig. 4と同様に析出物を切りとって通過するが、臨界角はD2の場合に比べて大きくなり、介在物径が大きくなるにつれて障害物強度が大きくなることわかる。このことは従来から行われてきた多数の研究と同様である<sup>10, 11</sup>。一方、Fig. 6 (b)の相変化後の析出物と相互作用する場合には、転位の張出し量は大きくなり、介在物を通過するのに必要なせん断応力は上昇する。Russell と Brown は、運動転位と析出物の相互作用に関して、析出物の剛性率がマトリックスのそれよりも小さい場合において、転位線のエネルギーに基づく理論モデルを提案しており（Russell-Brown モデル）<sup>25</sup>、析出物の成長によるサイズ依存性の予測に広く用いられている。Russell-Brown モデルによる剛性率効果から、障害物強度は整合析出物に対して相変化するときの方が小さく評価されるが、本研究では逆の傾向が得られている。Fig. 7に示すように<111>方向から見た相変化した析出物と転位の相互作用において、析出物から張り出しながら生じた転位のらせん成分が{11 $\bar{2}$ }面にすべり系を変えながら界面を伝わる様子が観察される。Fig. 7ではCu析出物の相対変位を可視化した図をあわせて示しているが、整合析出物では転位は析出物の内部でもマトリックス同様のすべり変形を生じる一方、相変化後の析出物では内部で9Rのすべりを生じるために、張り出したらせん転位は界面で原子間の再配列を生じながらすべり系を変化させることがわかった。その結果、相変化した析出物も切ることで転位が通過し、このようなすべり系の変化はせん断応力が300 MPaを越えて急激に生じる。また、このように転位の張り出しが進行すると、異符号の転位

線ベクトルをもつらせん転位が接近するため、転位の弾性相互作用により引力を生じ、障害物強度の評価はさらに複雑になる。これらのことは、Cu析出部直径が4 nm

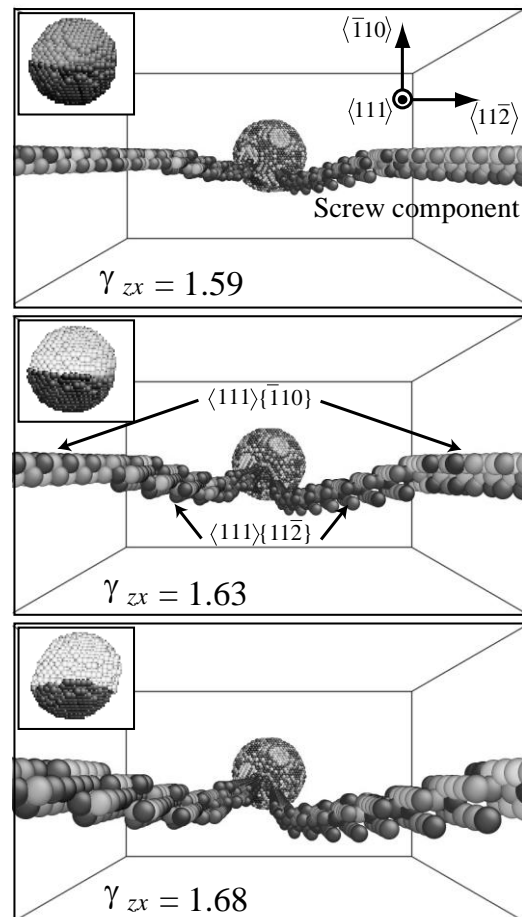


Fig. 7 Bowing out of dislocation from the D6 mismatched precipitation, where relative displacement of Cu precipitation in view of <11 $\bar{2}$ > direction are shown at the upper left. The light color corresponding to the displaced atom.

を越えるサイズになる場合では、剛性率効果とともに相変化による影響を考慮する必要があることを示唆している。

#### 4 結 言

$\alpha$ -Fe 中の Cu 不純物の相変化と障害物強度に対する影響に関して、原子論的手法に基づく解析を行った。その結果、以下の結果が得られた。

- (1) Cu 析出物は空孔のない場合でも直径が 4 nm を越えると bcc 構造から 9R 構造に相変化する。
- (2) 整合析出物と転位の相互作用では、障害物強度は析出物の間隔が大きくなるにつれて上昇する。
- (3) 相変化した析出物では内部で 9R のすべりを要するため、張り出したらせん転位は界面で原子間の再配列を生じ、その結果障害物強度は上昇する。このことは、従来の Russell-Brown モデルによる剛性率効果からは見積もることができないため、析出物の成長とともに相変化を考慮した予測が必要である。

#### 参 考 文 献

- 1) J. T. Buswell, C. A. English, M. G. Hetherington, W. J. Phythian, W. Smith, G. M. Worrall, X. Wu and S. Wang, "An analysis of small clusters formed in thermally aged and irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Ni model alloys", *Effects of Radiation on Materials: 14th International Symposium, ASTM STP 1046, Vol. 2*, pp. 127-153 (1990).
- 2) W. J. Phythian, A. J. E. Foreman, C. A. English, J. T. Buswell, M. G. Hetherington, K. Roberts and S. Pizzini, "The structure and hardening mechanism of copper precipitation in thermally aged or irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Ni model alloys", *Effects of Radiation on Material: 15th International Symposium, ASTM STP 1125*, pp. 131-150 (1992).
- 3) P. J. Othen, M. L. Jenkins, G. D. W. Smith and W. J. Phythian, "Transmission electron-microscope investigations of the structure of copper precipitates in thermally-aged Fe-Cu and Fe-Cu-Ni", *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 64, pp. 383-391 (1991).
- 4) P. J. Othen, M. L. Jenkins and G. D. W. Smith, "High-resolution electro-microscopy studies of the structure of Cu precipitates in  $\alpha$ -Fe", *Philosophical Magazine A*, Vol. 70, pp. 1-24 (1994).
- 5) K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, R. Kurosawa and R. Uemori, "SANS study of phase-decomposition in Fe-Cu alloy with Ni and Mn addition", *ISIJ International*, Vol. 34, pp. 346-354 (1994).
- 6) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low, "An FIM-atom probe study of the precipitation of copper from iron-1.4 at. pct copper II: Atom probe analyses", *Metallurgical Transactions*, Vol. 4, pp. 2371-2378 (1973).
- 7) R. Monzen, M. L. Jenkins and A. P. Sutton, "The bcc-to-9R martensitic transformation of Cu precipitates and the relaxation process of elastic strains in an Fe-Cu alloy", *Philosophical Magazine A*, Vol. 80, pp. 711-723 (2000).
- 8) K. C. Russell and L. M. Brown, "A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system", *Acta Metallurgica*, Vol. 20, pp. 969-974 (1972).
- 9) G. R. Odette, "On the dominant mechanism of irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels", *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, pp. 1183-1188 (1983).
- 10) Y. N. Osetsky, D. J. Bacon and V. Mohles, "Atomic modelling of strengthening mechanisms due to voids and copper precipitates in  $\alpha$ -iron", *Philosophical Magazine*, Vol. 83, pp. 3623-3641 (2003).
- 11) A. C. Arokiam, A. V. Barashev, D. J. Bacon and Y. N. Osetsky, "Atomic-scale computer simulation study of the interaction of Cu-rich precipitates with irradiation-produced defects in  $\alpha$ -Fe", *Philosophical Magazine*, Vol. 87, pp. 925-943 (2007).
- 12) J. H. Shim, Y. W. Cho, S. C. Kwon, W. W. Kim and B. D. Wirth, "Screw dislocation assisted martensitic transformation of a bcc Cu precipitate in bcc Fe", *Applied Physics Letters*, Vol. 90, pp. 021906 (2007).
- 13) Y. N. Osetsky and A. Serra, "Study of copper precipitates in alpha-iron by computer simulation. III. The evolution of vacancies within precipitates", *Philosophical Magazine A*, Vol. 75, pp. 1097-1115 (1997).
- 14) J. J. Blackstock and G. J. Ackland, "Phase transitions of copper precipitates in Fe-Cu alloys", *Philosophical Magazine A*, Vol. 81, pp. 2127-2148 (2001).
- 15) Y. L. Bouar, "Atomistic study of the coherency loss during the B.C.C.-9R transformation of small copper precipitates in ferritic steels", *Acta Materialia*, Vol. 49, pp. 2661-2669 (2001).
- 16) S. Y. Hu, Y. L. Li and K. Watanabe, "Calculation of internal stresses around Cu precipitates in the bcc Fe matrix by atomic simulation", *Modelling and simulation in materials science and engineering*, Vol. 7, pp. 641-655 (1999).
- 17) S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and M. P. Vecchi, "Optimization by simulated annealing", *Science*, Vol. 220, pp. 671-680 (1983).
- 18) X. Wu and S. Wang, "Self-guided molecular dynamics simulation for efficient conformational search", *Journal of physical chemistry B*, Vol. 102, pp. 7238-7250



- (1998).
- 19) X. Wu and S. Wang, "Enhancing systematic motion in molecular dynamics simulation", *Journal of chemical physics*, Vol. 110, pp. 9401-9410 (1999).
  - 20) T. Tsuru, C. Suzuki, Y. Kaji, T. Tsukada, "Non-empirical prediction of impurity segregation in  $\alpha$ -Fe from first principles", *Journal of Applied Physics*, in print.
  - 21) Y. Abe, S. Jitsukawa, "Phase transformation of Cu precipitate in Fe-Cu alloy studied using self-guided molecular dynamics", *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 89, No. 9, pp. 535-543 (2009).
  - 22) G. J. Ackland, D. J. Bacon and T. Harry, "Computer simulation of point defect properties in dilute Fe-Cu alloy using a many-body interatomic potential", *Philosophical Magazine A*, Vol. 75, pp. 713-732 (1997).
  - 23) G. Kresse and J. Hafner, "*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals", *Physical Review B*, Vol. 47, pp. 558-561 (1993).
  - 24) G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, Vol. 54, pp. 11169-11186 (1996).
  - 25) K. C. Russell and L. M. Brown, "A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system", *Acta Metall.* Vol. 20, pp. 969-974 (1972).