

δ相钚镓合金的结构稳定性与力学特性

吴凤超, 刘晓毅, 吴恒安*

中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 中国科学技术大学近代力学系, 合肥 230027

* 联系人, E-mail: wuha@ustc.edu.cn

2016-03-02 收稿, 2016-03-27 修回, 2016-03-29 接受, 2016-05-12 网络版发表

国家杰出青年科学基金(11525211)资助

摘要 钚是一种非常重要的核材料, 其稳定性与力学特性研究对其在核工业中的应用有着重要意义。本文建立了研究钚镓合金稳定性的分子动力学模型, 计算了面心立方(FCC)结构的δ相钚的稳定性。计算结果表明, 常温下钚会发生显著的晶格畸变和区域分解, 但在700 K温度时可以保持较高的结构稳定性; 通过掺杂镓元素可以提高钚在常温下的稳定性, 且稳定性随着镓含量的增加而增强。我们进一步研究了钚镓合金的力学特性, 发现其各向异性指数远高于同类结构金属铜、铝; 增加镓含量可以减弱其各向异性, 并增大其弹性模量。我们的结果有助于深入认识钚镓合金的结构特征和各向异性, 这为钚基核材料的自辐射效应及老化机理的深入研究奠定了基础。

关键词 钚镓合金, 分子动力学, 结构稳定性, 各向异性, 弹性模量

钚是一种放射性很强、毒性极大的易裂变材料, 是核武器中的主要核装料之一。钚基核材料也是快中子增殖堆的理想核燃料, 还可以做一些同位素电池的电源^[1]。钚有多种同位素, 其中Pu-239是武器级钚的主要成分, 能发生α衰变转变为α粒子和铀核。高速运动的α粒子和铀核在晶格中扩散, 激发大量离位原子, 产生级联碰撞, 形成一系列缺陷对, 最终演化形成晶格缺陷和氦泡^[2,3]。这种自辐射效应是钚老化的主要原因。除此之外, 化学腐蚀, 相变都会引起金属钚的物理结构或化学组分的持续变化, 从而导致钚基核材料的老化。确保钚材料的持续有效性, 需要更深入地了解钚的性质与结构^[2]。

钚的熔点为913 K, 根据常压下钚-镓合金的二元相图, 钚有随温度变化的6种固体相, 分别是: α相-简单单斜, β相-体心单斜, γ相-面心正交, δ相-面心立方, δ'相-体心四方, ε相-体心立方。钚元素的6种相性质相差很大, 其中δ相具有最大的单位原子体积, 在583~725 K范围内稳定存在^[2]。δ-Pu通常与金属镓或

金属铝组成合金以扩大稳定温度范围。在较低温度或者较低镓元素含量时, FCC的δ相会转变成α单斜相^[4,5]。δ相钚镓合金结构致密, 延展性好, 具有较好的机械加工性质, 核武器中作为核装料的钚部件就是用δ相钚镓合金制作的^[1]。

利用透射电子显微镜, 研究者实现了δ相钚镓合金中α相薄片及氦泡的原位观察^[3,4]。目前, δ相钚镓合金的模拟研究主要集中于钚-镓合金中缺陷级联的演化^[6~10]以及早期辐射缺陷的形成和迁移特性^[11~13]。这些研究表明, 自辐射过程中的原子离位能阈值表现出方向性和初始结构依赖性, 自辐射缺陷形成后的肿胀生长也有着显著的各向异性^[14,15]。由于电子结构的各向异性, 通常状态下纯钚的面心立方结构难以保持, 会发生复杂的相变过程; δ-Pu也表现出异于其他FCC金属的显著的弹性各向异性^[15~18]。因此, 这一结构特性和力学特性既是钚镓合金的基础性质^[2,19,20], 又影响着自辐射过程及随后发生的肿胀等老化现象, 值得系统地研究。相比第一性原理计算,

引用格式: 吴凤超, 刘晓毅, 吴恒安. δ相钚镓合金的结构稳定性与力学特性. 科学通报, 2016, 61: 2207~2215

Wu F C, Liu X Y, Wu H A. Phase stability and mechanical property of gallium-stabilized δ-plutonium (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2207~2215, doi: 10.1360/N972015-01362

分子动力学方法能够模拟更大规模的体系，可以清楚地反映较大尺寸的晶体结构的微观特征。本文基于钚-镓二元体系的修正嵌入原子多体势(modified embedded atom method, MEAM)，建立了研究钚镓合金稳定性的分子动力学模型，运用多种表征方式，分析了温度和镓元素含量对δ相钚镓合金稳定性的影响，进而首次在分子模拟中验证了δ相钚镓合金单晶显著的弹性各向异性，并给出弹性各向异性指数及弹性模量的变化规律。

1 模拟方法

目前，分子动力学模拟已广泛应用于研究金属中孔洞、氮泡等辐射缺陷在压缩、冲击加载下的演化行为^[21~27]。这些工作围绕铜、铝等典型FCC金属，揭示了辐射缺陷对材料微结构演化和力学性能的显著影响。分子动力学模拟的结果依赖于势函数的准确性。而钚的相变特性非常复杂，f层电子的性质会随晶格结构的不同而变化^[28]。长期以来，研究者们都试图找到合适的势函数模型。美国Los Alamos国家实验室的Baskes等人运用第一性原理计算方法，结合钚、镓、氮等元素的宏观性质，给出了适于钚^[29]、镓^[30]、钚-镓合金^[28,31]、钚-镓-氮体系^[32]的半经验的MEAM势能模型，得到了广泛的应用和认可^[6~13]。

MEAM势能模型的形式为^[33]

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi^{ij}(r^{ij}), \quad (1)$$

其中， F_i 为原子的嵌入能， ρ_i 为第*i*个原子处的电子云密度， r^{ij} 为第*i*个原子和第*j*个原子的距离， ϕ^{ij} 为第*i*个原子和第*j*个原子间的对势。

MEAM势能模型形式上与广泛应用于金属的嵌入原子多体势(Embedded Atom Method, EAM)模型相似。但在EAM势中， ρ_i 由球状对称的电子云密度给出，而在MEAM势中， ρ_i 扩展为球对称的部分加上角度贡

献的部分，能够更精确地描述复杂的晶体结构^[28,33]。

本文采用的Pu-Ga二元体系相互作用的MEAM势能参数如表1所示^[28,32]。

本文使用LAMMPS进行分子动力学模拟^[34]，使用三维周期性边界条件，并采用Nosé-Hoover热浴进行控温。牛顿运动方程采用Verlet积分算法，积分的时间步长为1 fs。在钚镓合金稳定性表征方面，模型为{100}单晶(参考图1中{100}单晶示意图)，xyz三个方向的尺寸分别为40a×30a×30a(a为晶格常数)，原子总数为144000。模拟过程中采用正则系综(NVT系综)。计算钚镓合金的各向异性时，构建了不同取向的单晶纳米线。[100]取向单晶的侧面均为{100}，[110]取向单晶的侧面分别为{110}，{100}，[111]取向单晶的侧面分别为{110}，{112}。分别沿上述3个晶向进行拉伸，计算弹性模量。拉伸过程中采用等温等压系综(NPT系综)，仅在非拉伸方向控压。原子总数分别为96000, 151290, 123984. 3种单晶取向示意图见图1。

2 模拟结果与分析

2.1 钚镓合金的结构稳定性

本文首先考察了温度对合金稳定性的影响。建立纯金属钚的{100}面心立方单晶模型，在NVT系综下，分别使用300, 700 K的温度弛豫50 ps。我们给出钚单晶在相应温度时的局部构型图，见图2。

俯视图的观察视角为[010]晶向，选取晶体内部4层原子的切片做出局部放大图。为了更好地说明晶格畸变细节，我们根据原子在y轴的相对位置对原子分层显示，见图(a2)。对于4层原子的FCC晶格，[010]晶向上为AB堆垛，1、3层原子和2、4层原子位置分别正对。完美晶格中，俯视图表现为原子的规则交替分布，如图(a1)；侧视图中四层原子在高度方向上没有离面位移，如图(a2)。300 K的结果显示，俯视图里

表1 Pu-Ga二元体系的MEAM势能参数^{a)}

Table 1 Parameters for the MEAM potentials of Pu-Ga binary system

元素	E_c (eV)	r_c (Å)	α	δ	A	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$
Pu	3.800	3.280	3.31	0.460	1.10	2.35	1.0	6.0	9.0	2.0	4.07	-0.61
Ga	2.897	3.004	4.42	0.097	0.97	4.80	3.1	6.0	0.5	2.7	2.06	-4.00
PuGa	4.104	3.190	4.60	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-

a) E_c 为原子间的结合能， r_c 为原子平衡最近邻距离， α 为普适能量函数的指数衰减因子， A 为嵌入能的比例因子， δ 为短程校正因子， $\beta^{(i)}$ 为原子密度的指数衰减因子， $t^{(i)}$ 为原子密度的加权因子

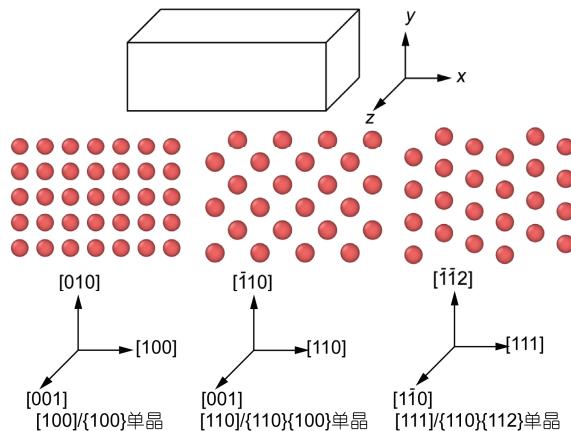


图1 (网络版彩色)不同单晶纳米线取向及其侧面取向示意图
Figure 1 (Color online) Schematic of crystallographic orientations and transverse directions in different single crystal nanowires

AB堆垛结构畸变严重，晶格发生斜方六面体的变形，侧视图中层内离面位移显著，表现出一定的 α 相的结构特征^[32]。而(c1), (c2)所示700K时钚的构型图中，层间正对原子的错动较小，层内原子也能保持较好的平面特征。因此，300 K时钚的 δ 相是不稳定的，会发生显著的晶格畸变，温度上升到700 K后，钚单晶能维持较好的面心立方结构。根据相图，纯金属钚的 δ 相稳定温度范围为593~725 K，温度低于400 K时逐渐转变为单斜的 α 相^[2,31]，本文观察到的结构转变特征验证了这一点。

实验结果表明，当合金元素镓的含量为2 at.%~9 at.%时， δ -Pu能在室温下稳定存在^[14]。通过使用镓原子随机替换晶格中的钚原子来构建钚镓合金，本文探究了镓元素掺杂对合金的稳定作用。针对实验所测得的镓元素含量，选取3种不同原子分数的样品，含量分别为0 at.%(纯钚)，1.67 at.%，3.33 at.%。进行镓原子的替换后，体系在NVT系综下弛豫50 ps，给出构型图对比，见图3。

构型图的观察方向为[010]晶向，选择晶格内部厚度为15 Å的截面作图。图中原子位置显示了原子相对于晶格的偏离状态，原子分布越密集表明原子偏离晶格位置的位移越大，畸变越明显。图3(a)中部分区域原子的位移非常大，密集程度高，并与畸变较小的区域交替出现，呈现区域分解现象。模型尺寸和正则系综中恒定体积的条件共同影响这一现象。 δ 相在较低镓含量情况下向单斜的 α 相的转变是比较缓慢的。只有内部原子不受边界影响，充分自由时，FCC结构才能逐渐发生重构^[28,32]。随着镓元素含量的升高，如图3(b)所示，晶格畸变区域明显减小。当镓元素含量升高至3.33 at.%时，区域分解现象几乎完全消失，钚原子在完美晶格位置上的偏离比较小，可以认为面心立方结构得以维持。为了数值表征这一稳定作用，考察了反映粒子系统结构特征的函数——径向分布函数(radial distribution function, RDF)。RDF，

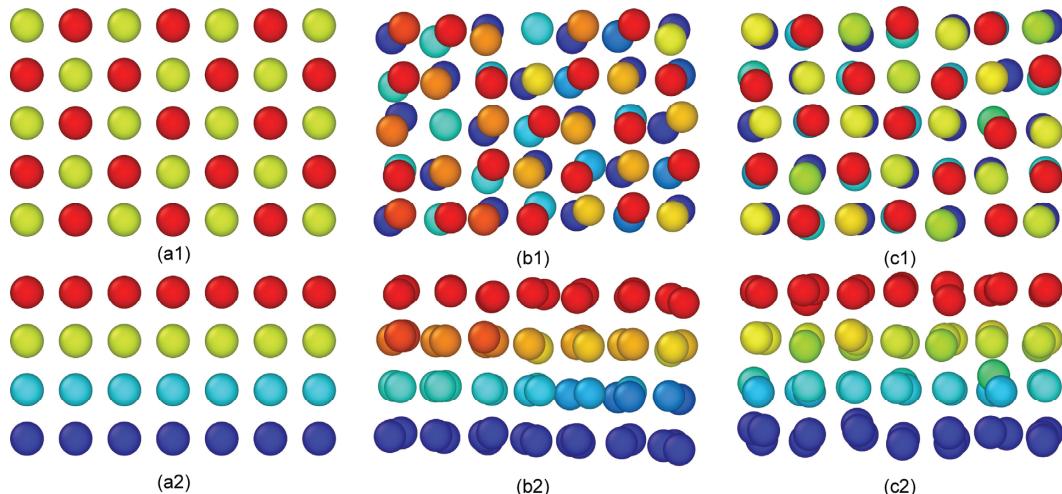


图2 (网络版彩色)(a1), (a2) 钚的完美FCC晶格构型图; (b1), (b2) 300 K恒定体积下钚单晶的构型图; (c1), (c2) 700 K恒定体积下钚单晶的构型图。上下图分别为沿高度方向(y轴, [010]晶向)和沿宽度方向(z轴, [001]晶向)观察得到的俯视图和侧视图，图中按原子在高度方向的相对位置进行显示
Figure 2 (Color online) (a1), (a2) Configurations of perfect Pu crystal with FCC structure; (b1), (b2) configurations of Pu crystal at 300 K and constant volume; (c1), (c2) configurations of Pu crystal at 700 K and constant volume. The top and bottom figures are viewed along height (y axis, [010] crystallographic orientation) and width (z axis, [001] crystallographic orientation) directions, respectively. Atoms are highlighted by the relative position along height direction

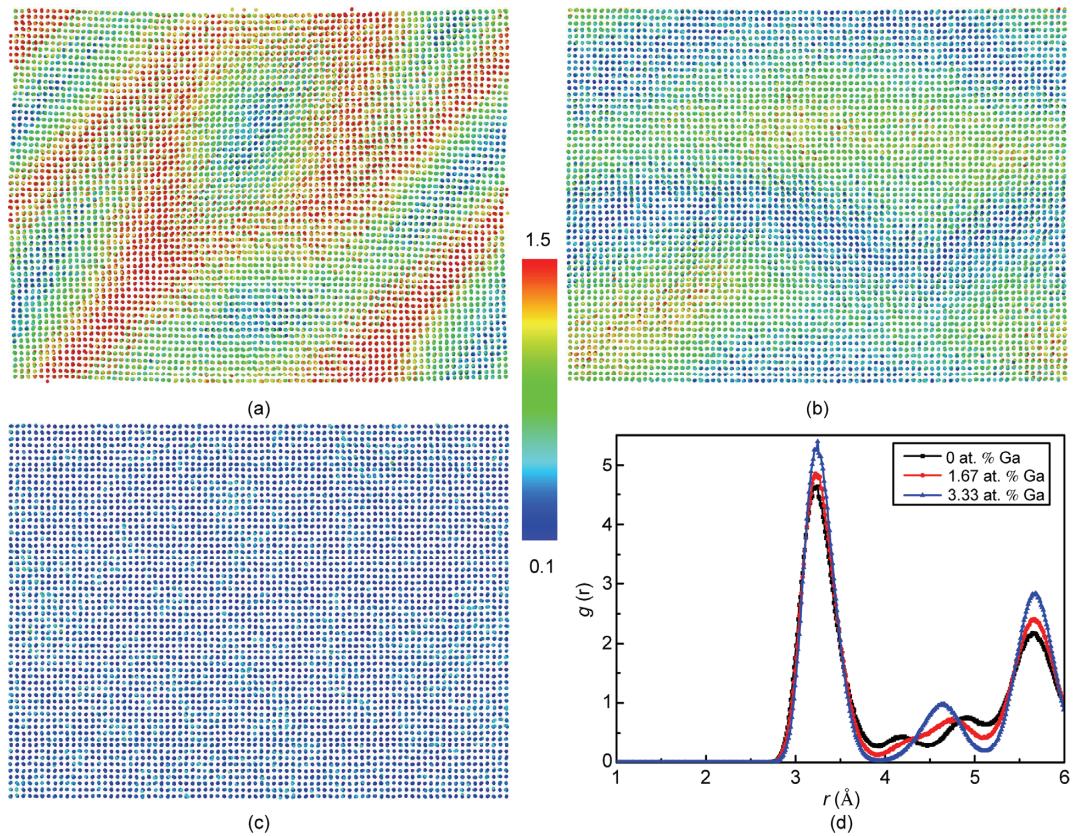


图3 (网络版彩色)不同镓含量钚镓合金的构型图和径向分布函数对比图. (a) 0; (b) 1.67; (c) 3.33 at. % Ga; (d) RDF对比图. 图(a)~(c)中原子按相对于初始位置的总位移显示, 色条中数值的单位为Å

Figure 3 (Color online) Configurations of PuGa alloy with different gallium concentration and the contrast curve of their radial distribution function (RDF). (a) 0; (b) 1.67; (c) 3.33 at. % Ga; (d) the RDF contrast curve. The atoms are colored by the total displacements from their original coordinates in (a) to (c), and the values are in distance unit angstrom (Å)

记为 $g(r)$, 描述了在距离中心原子 r 处其他粒子在空间的分布几率, 是研究物质有序性的重要参数. 假设一个体系的粒子数为 N , 体积为 V , 则平均数密度 $\rho=N/V$, r^{ij} 为粒子 i, j 的间距. $g(r)$ 可由下式定义:

$$\rho g(r)=\frac{1}{N}\left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r-r^{ij}) \right\rangle, \quad (2)$$

其中 $\langle \rangle$ 是指所有可能的空间构型的平均.

图3(d)给出3种镓元素含量的钚镓合金径向分布函数对比, RDF曲线的第一个特征峰表征了原子的第一近邻, 随着镓元素含量的升高, 特征峰峰值升高, 反映了镓原子对钚晶格在最近邻位置上的聚集和稳定作用. RDF的第二个特征峰对应原子的次近邻, 横坐标值对应面心立方结构晶体的晶格常数, 对于 δ -Pu, 这一数值应为4.640 Å. 图中纯钚的RDF曲线在第一个峰之后出现了明显的波动, 第二特征峰的基本消失, 表明面心立方结构已经出现分解, 这一长

程无序特征说明了晶格结构的显著畸变. 而随着镓元素含量升高到3.33 at.%, $g(r)$ 的第二个峰稳定下来, 钕镓合金呈现FCC结构的有序性, 有稳定的晶体结构.

通过计算系统在不同镓元素含量下的能量差异, 我们给出镓原子对晶格稳定作用的机理. 针对镓元素含量从0 at.%(纯钚)到7 at.%范围内的钚镓合金样品, 分别计算了体系的总内能(简称总内能)和钚原子的单位原子内能(简称比内能), 如图4所示. 总内能和比内能都有着显著的降低. 因此从能量观点来看, 镓原子的掺杂使得晶格中钚原子的内能降低, 从而提供了晶格复位的驱动力^[32].

2.2 钕镓合金的力学特性

δ 相钚镓合金最显著的力学特性即为其弹性各向异性^[2]. 通过模拟手段研究钚镓合金力学特性的一大

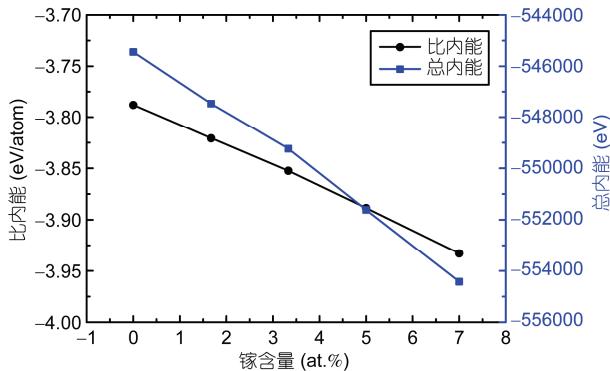


图 4 (网络版彩色) 钚镓合金中单位钚原子的内能(比内能)与系统总内能随镓含量的变化曲线

Figure 4 (Color online) Variation curves of potential energy per plutonium atom (specific internal energy) and the whole potential energy of the system along with increasing Ga concentration in PuGa alloy

局限即为 δ -Pu在常温常压下的不稳定性。镓元素含量在决定 δ 相钚镓合金稳定性的同时，也影响着 δ -Pu的弹性各向异性。

弹性各向异性在许多物理和力学性质中起着重要作用，包括相变、位错动力学、屈服强度、断裂行为等^[35]。Zener针对具有立方对称性的晶体定义了弹性各向异性指数^[36]：

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}), \quad (3)$$

其中 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 分别表示材料主轴坐标系下弹性矩阵的相应分量。

Ledbetter等人^[20]通过制备镓含量为1 wt.% (3.33 at.%) 的 δ 相钚镓合金单晶，测定了其弹性常数，得到各向异性指数为7.03。这一数值远高于其他FCC金属的单晶^[2](铜3.21，铝1.22，金3.01)，在立方系金属中也是非常大的^[37]。单晶 δ -Pu这一显著的弹性各向异性，直接导致了 δ 相钚镓合金的各向异性。

立方系单晶具有正交各向异性，在材料主轴坐标系下，其应力应变关系可表达为

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ e_{33} \\ e_{23} \\ e_{13} \\ e_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

其中 C_{ij} 、 e_{ij} 、 σ_{ij} 分别为弹性矩阵、应变、应力的相应分量。

本文建立可变形的完美立方体超胞模型，使用周期性边界条件。每次在某一方向上施加正应变或者切应变，其他方向上无变形，变形后进行能量最小化弛豫，由弛豫得到的超胞的应力状态可求出弹性矩阵的一列。例如，使晶胞只在 x 方向产生变形，对应正应变 e_{11} ，其他应变分量为0，由弛豫后超胞的六个应力分量代入公式(4)可求得弹性矩阵的第一列，依次对其他方向施加变形则可求出整个弹性矩阵。模拟过程中，每次变形后超胞都通过能量最小化进行了弛豫，保证了位移和应力的均匀分布。这种对钚镓合金超胞施加微小应变所求解的弹性常数，表征的是完美晶格的弹性性能，并没有考虑温度等因素。不同镓元素含量的 δ 相钚镓合金的弹性常数，及与实验结果对比情况见表2。

考虑与实验相同的镓含量时， δ -Pu的弹性常数与实验结果有着一定的偏差，由模拟值得出的Zener指数为6.20，而纯钚的弹性系数与实验值更接近，对应指数为6.89。本文采用的求解弹性常数的方法充分消除了边界效应，对完美晶格求解也排除了温度带来的晶格振动和稳定性因素，所以这一计算差异主要来源于势函数本身。由于目前尚未有非合金的 δ 钚单晶的测试结果，本文所用的MEAM势模型^[29]在拟合部分参数的过程中直接使用了 δ 相钚镓合金的弹性模量^[29]，因而在计算弹性常数时，计算结果对应的镓

表 2 钚镓合金的弹性系数及各向异性指数

Table 2 Elastic constants and elastic anisotropy index of PuGa alloy

名称	实验值(3.33 at.%Ga)	分子模拟值(0 at.%Ga)	分子模拟值(0.93 at.%Ga)	分子模拟值(3.33 at.%Ga)
C_{11} (GPa)	36.28	36.31	37.61	40.13
C_{12} (GPa)	26.73	26.39	27.04	28.53
C_{44} (GPa)	33.59	34.19	34.61	35.96
A	7.03	6.89	6.55	6.20

元素含量较设定值是偏大的,造成了结果的系统性差异。虽然有着一定的误差,本文使用的钚镓合金的MEAM势函数参数仍然充分反映出 δ 相钚镓合金强各向异性的特征,这是我们采用分子动力学研究钚镓合金的力学性质尤其是与各向异性相关的物理力学性质的基础。比较不同镓含量的结果可以发现,镓元素的存在使得合金的弹性常数呈现增大的趋势,与此同时减弱了 δ -Pu的各向异性。

我们进一步计算了[100], [110], [111] 3个典型晶向的弹性模量,所选用的钚镓合金的取向和横截面细节见图1。选择不同镓元素含量的样品进行拉伸模拟以探究镓含量对弹性模量的影响,所选择的镓元素含量均能使 δ 相钚镓合金在室温下稳定。模型建立后,采用等温等压系综(NPT系综),弛豫50 ps到常温常压状态,温度保持为300 K。拉伸过程中,在非拉伸方向上采用NPT系综调控压强以满足单轴拉伸条件。拉伸应变率为 10^9 s⁻¹。典型的钚镓合金弹性段的拉伸应力应变曲线如图5所示。

取应变0.8%以下的弹性段的应力应变曲线进行线性拟合,本文得到了不同镓元素含量下各晶向的弹性模量数值,并与实验结果^[20]进行了对比,见图6。值得说明的是,镓含量为3.33 at.%时,本文得到的[100], [110], [111]3个晶向的弹性模量分别为12.86, 33.47, 74.37 GPa; 基于线弹性本构方程和计算的3个弹性常数,在弹性力学单轴应力假设下求解得到的弹性模量为13.42, 34.95, 75.12 GPa,二者能够较好地符合。此外,区别于Dremov等人^[38]的模拟结果,我们

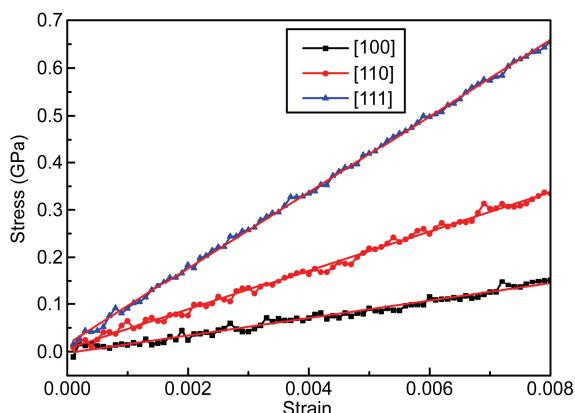


图5 (网络版彩色)[100], [110], [111]晶向的应力应变曲线(镓含量5 at.%)

Figure 5 (Color online) Stress-strain curves of [100], [110], and [111] crystallographic orientations with 5 at.% Ga concentration

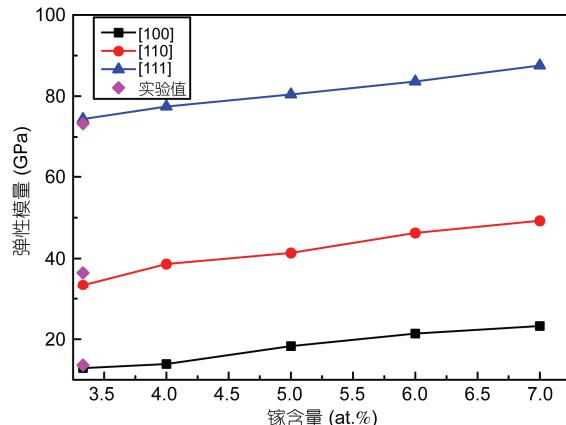


图6 (网络版彩色)典型晶向的弹性模量随镓含量的变化曲线

Figure 6 (Color online) Variation curves of elastic moduli along with increasing Ga concentration in typical crystallographic orientations

基于稳定钚镓合金单晶的模拟能够与实验结果有着更好的对照。计算结果中[100], [110], [111]3个典型低指数晶向的弹性模量差异明显,清楚地显示出钚镓合金的各向异性。此外,从图6中可以看出,在本文研究的典型晶向下 δ 相钚镓合金单晶的弹性模量随镓含量的升高而增大,且变化幅度较大,这和多晶钚镓合金的实验测试^[2,39]和模拟计算^[38]结果是一致的。

3 结论

本文基于钚镓二元体系的修正嵌入原子多体势,采用分子动力学模拟对 δ 相钚镓合金的结构稳定性与力学特性进行了研究。结果表明:常温下镓元素含量较低的 δ 相钚镓合金是不稳定的,晶格畸变明显,会发生区域分解。在700 K时纯钚能够保持稳定。随着合金中镓元素的含量升高,常温下 δ 相钚镓合金也逐步趋于稳定,这源于镓元素的掺杂对体系内能的降低作用。从稳定的 δ 相钚镓合金模型出发,进一步计算了 δ 相钚镓合金的弹性性能。我们首次计算得到3.33 at.%镓含量的钚镓合金的弹性常数,对应的Zener各向异性指数为6.20,验证了实验中 δ 相钚镓合金单晶显著的弹性各向异性。 δ 相钚镓合金[100], [110], [111]3个典型低指数晶向的弹性模量也有着明显的差异。通过比较不同镓含量的结果可知,各向异性指数随镓含量升高而减小,而弹性模量随镓含量的升高而增大。本文对 δ 相钚镓合金的结构特性和各向异性进行了研究,这为深入研究钚基核材料的自辐射效应及老化机理奠定了基础。

参考文献

- 1 Li G X, Wu S. Nuclear Fuel (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2007. 143–204 [李冠兴, 武胜. 核燃料. 北京: 化学工业出版社, 2007. 143–204]
- 2 Cooper N G. Challenges in plutonium science. Los Alamos Sci, 2000, 26: 1–493
- 3 Schwartz A J, Wall M A, Zocco T G, et al. Characterization and modelling of helium bubbles in self-irradiated plutonium alloys. Philosoph Maga, 2005, 85: 479–488
- 4 Zocco T G, Stevens M F, Adler P H, et al. Crystallography of the $\delta \rightarrow \alpha$ phase transformation in a Pu Ga alloy. Acta Metallurg Material, 1990, 38: 2275–2282
- 5 Blobaum K, Krenn C, Wall M, et al. Nucleation and growth of the α' martensitic phase in Pu-Ga alloys. Acta Mater, 2006, 54: 4001–4011
- 6 Dremov V V, Sapozhnikov F A, Samarin S I, et al. Monte Carlo + molecular dynamics modeling of radiation damages in Pu. J Alloys Compd, 2007, 444–445: 197–201
- 7 Kubota A, Wolfer W G, Valone S M, et al. Collision cascades in pure δ -plutonium. J Comp-Aided Mater Design, 2007, 14: 367–378
- 8 Berlu L, Jomard G, Rosa G, et al. A plutonium α -decay defects production study through displacement cascade simulations with MEAM potential. J Nucl Mater, 2008, 374: 344–353
- 9 Robinson M, Kenny S D, Smith R, et al. Simulating radiation damage in δ -plutonium. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2009, 267: 2967–2970
- 10 Robinson M, Kenny S D, Smith R, et al. Simulating radiation damage in Ga stabilised δ -Pu. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2011, 269: 2539–2548
- 11 Berlu L, Jomard G, Rosa G, et al. Computer simulation of point defects in plutonium using MEAM potentials. J Nucl Mater, 2008, 372: 171–176
- 12 Robinson M, Kenny S D, Smith R, et al. Point defect formation and migration in Ga stabilised δ -Pu. J Nucl Mater, 2012, 423: 16–21
- 13 Robinson M, Kenny S D, Smith R, et al. He migration and bubble formation in Ga stabilised δ -Pu. J Nucl Mater, 2014, 444: 493–500
- 14 Schwartz A J, Cynn H, Blobaum K J M, et al. Atomic structure and phase transformations in Pu alloys. Prog Mater Sci, 2009, 54: 909–943
- 15 Moore K T, Söderlind P, Schwartz A J, et al. Symmetry and stability of δ plutonium: The influence of electronic structure. Phys Rev Lett, 2006, 96: 206402
- 16 Moore K T, Laughlin D E, Söderlind P, et al. Incorporating anisotropic electronic structure in crystallographic determination of complex metals: iron and plutonium. Philosoph Maga, 2007, 87: 2571–2588
- 17 Lawson A C, Roberts J A, Martinez B, et al. Lattice constants and anisotropic microstrain at low temperature in ^{242}Pu -Ga alloys. Philosoph Maga, 2005, 85: 2007–2025
- 18 Lawson A C, Martinez T B, Von Dreele R B, et al. Vibrational order in $\text{Pu}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}$. Philos Mag B, 2000, 80: 1869–1891
- 19 Dremov V V, Sapozhnikov F A, Ionov G V, et al. MD simulations of phase stability of PuGa alloys: Effects of primary radiation defects and helium bubbles. J Nucl Mater, 2013, 440: 278–282
- 20 Ledbetter H M, Moment R L. Elastic properties of face-centered-cubic plutonium. Acta Metall, 1976, 24: 891–899
- 21 Zhu W, Song Z, Deng X, et al. Lattice orientation effect on the nanovoid growth in copper under shock loading. Phys Rev B, 2007, 75: 024104
- 22 Wang H Y, Zhu W J, Liu S J, et al. Atomistic simulations of the elastic properties of helium bubble embedded aluminum. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2009, 267: 849–855
- 23 Deng X, Zhu W, Zhang Y, et al. Configuration effect on coalescence of voids in single-crystal copper under shock loading. Comput Mater Sci, 2010, 50: 234–238
- 24 Wang H Y, Li X S, Zhu W J, et al. Atomistic modelling of the plastic deformation of helium bubbles and voids in aluminium under shock compression. Radiat Eff Defects Solids, 2013, 169: 109–116
- 25 Li B, Wang L, Ma H H, et al. Shock response of He bubbles in single crystal Cu. J Appl Phys, 2014, 116: 213506
- 26 Shao J L, Wang P, He A M. Compression-induced stacking fault tetrahedra around He bubbles in Al. J Appl Phys, 2014, 116: 163516
- 27 Shao J L, Wang P, He A M, et al. Influence of voids or He bubbles on the spall damage in single crystal Al. Model Simul Mater Sci Eng, 2014, 22: 025012
- 28 Baskes M, Lawson A, Valone S. Lattice vibrations in δ -plutonium: Molecular dynamics calculation. Phys Rev B, 2005, 72: 014129

- 29 Baskes M I. Atomistic model of plutonium. *Phys Rev B*, 2000, 62: 15532
- 30 Baskes M I, Chen S P, Cherne F J. Atomistic model of gallium. *Phys Rev B*, 2002, 66: 104107
- 31 Baskes M I, Muralidharan K, Stan M, et al. Using the modified embedded-atom method to calculate the properties of Pu-Ga alloys. *JOM*, 2003, 55: 41–50
- 32 Valone S M, Baskes M I, Martin R L. Atomistic model of helium bubbles in gallium-stabilized plutonium alloys. *Phys Rev B*, 2006, 73: 214209
- 33 Baskes M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys Rev B*, 1992, 46: 2727
- 34 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comput Phys*, 1995, 117: 1–19
- 35 Ledbetter H, Migliori A. A general elastic-anisotropy measure. *J Appl Phys*, 2006, 100: 063516
- 36 Zener C. Elasticity and Anelasticity of Metals. Chicago: University of Chicago Press, 1948
- 37 Ranganathan S I, Ostoja-Starzewski M. Universal elastic anisotropy index. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 055504
- 38 Dremov V V, Karavaev A V, Sapozhnikov F A, et al. Molecular dynamics evaluation of the impact of Ga, He, and vacancy concentration on the mechanical properties of Ga-stabilized δ -Pu. *J Nucl Mater*, 2011, 414: 471–478
- 39 Migliori A, Freibert F, Lashley J C, et al. Thermodynamics and the elastic moduli of Pu. *J Supercond*, 2002, 15: 499–503

Phase stability and mechanical property of gallium-stabilized δ -plutonium

WU FengChao, LIU XiaoYi & WU HengAn

Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Chinese Academy of Sciences, Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China

Plutonium (Pu) is a very important nuclear material, acting as a key fissile component in nuclear weapons as well as in the uranium Pu mixed oxide fuel. The existence of six equilibrium solid phases at ambient pressure in its phase diagram makes Pu one of the most complex elements in the Periodic Table. The phase stability and mechanical properties play key roles in its application in nuclear industry. As a radioactive element, Pu is vulnerable to aging, decaying to uranium by emitting an α particle. This process eventually results in abundant crystal defects and helium bubbles. To maintain the effectiveness of Pu-based materials in practical applications, it is necessary to study the mechanical and structural properties of Pu. However, it is challenging to obtain the atomistic mechanism of the evolution of Pu-based materials in experimental studies due to the limitations of spatial and temporal resolution ratio. Recently, numerical simulation especially classical molecular dynamics simulation has become an important tool to study the basic properties of materials at nanoscale. The two phases of greatest interest are the monoclinic α -phase, which is the basic form of unalloyed Pu at room temperature, and the face-centered-cubic (FCC) δ -phase, which can be stabilized to room temperature by alloying with a few atomic percent (at.%) of aluminum (Al) or gallium (Ga). In this work, a molecular dynamics simulation model is set up to investigate the phase stability of Ga-stabilized FCC phase Pu (δ -Pu). A widely accepted modified embedded atom model (MEAM) potentials are implemented to describe the interactions of the binary system using the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS). The results indicate that unalloyed Pu deviates substantially from a typical FCC structure with lattice distortion and domain decomposition at room temperature and ambient pressure, while it is much more stable at 700 K. Furthermore, it is found that doping Ga can remarkably improve the phase stability of Pu at room temperature, and the stability increases with the atomic percent of Ga in Pu-Ga alloy. Energetically, the average potential energy per atom and the total potential energy decreases obviously with increasing the atomic percentage of Ga in the alloy. Based on the stability results above, we study the elastic property of Ga-stabilized δ -Pu alloy. According to our simulation results, δ -Pu is highly anisotropic with a Zener Index of 6.89, a much higher value than those of other metals with FCC structure such as copper, aluminum and gold. In addition, we perform uniaxial tension on single crystal nanowires with different crystallographic orientations and transverse directions. The elastic moduli of the typical low index crystal orientations [100], [110] and [111] are calculated to be 12.86, 33.47 and 74.37 GPa, respectively. Our simulation results reveal that increasing the concentration of Ga can decrease the anisotropy but increase the elastic moduli conversely, which is in good agreement with available experimental data for non-aged Ga stabilized polycrystalline δ -Pu. It is expected that our findings could lead to an improvement of fundamental understanding of the phase stability and anisotropy in Pu-Ga alloy, which is of great significance to understand the self-radiation effects and aging mechanisms of Pu-based nuclear materials.

Pu-Ga alloy, molecular dynamics simulation, phase stability, anisotropy, elastic moduli

doi: 10.1360/N972015-01362