

铀铌合金神经网络势函数构建及其 低温时效性质的分子动力学^{*}

苏锐¹⁾ 李庆安²⁾ 管鹏飞²⁾[†]

1) (杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018)

2) (北京计算科学研究中心, 北京 100193)

(2024年8月3日收到; 2024年12月23日收到修改稿)

铀铌合金在不同实验环境中呈现出复杂的晶体相和独特的力学性能, 但原子尺度的相析出和形变损伤机制尚不清楚, 其根本原因是缺乏支撑大尺度分子动力学模拟的精确铀铌合金原子相互作用势。本工作基于自主开发的神经网络势能函数及随机搜索方法, 构建了覆盖全化学空间的铀铌合金第一性原理计算数据库, 并基于神经网络框架建立了具有较高泛化性能和精度的铀铌二元体系机器学习势函数, 其能量和力的测试平均绝对误差分别为 5.6 meV/atom 和 0.095 eV/Å, 可以精确地描述不同化学成分铀铌合金的晶体空间结构、状态方程及热力学参量。基于该势函数, 我们实现了低温时效下铀铌合金相失稳分解过程的原子尺度模拟, 初步阐明了 Nb 析出相对其合金力学性能的影响及原子响应机制。

关键词: 铼合金, 神经网络势函数, 分子动力学, 力学性能

PACS: 61.82.Bg, 34.20.Cf, 62.20.-x, 52.65.Yy

DOI: [10.7498/aps.74.20241084](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241084)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241084](https://cstr.aphys.ac.cn/32037.14.aps.74.20241084)

1 引言

铀铌合金具有良好的力学性能和抗腐蚀能力, 是核能工业领域中重要的合金材料。大量的实验研究表明, 铼合金的亚稳晶相变和显微组织特征受化学组分和热处理工艺的影响显著, 进而呈现出迥异的力学性能和抗腐蚀能力。过饱和 Nb 含量下, 不同元素配比的铀铌高温体心立方 (body-centered cubic, bcc) 固溶体结构冷却后会形成不同的室温晶相^[1]。在低温时效下, 单相的铀铌合金展现出明显的调幅分解特性, 形成复杂的微观组织结构^[2]; 铼合金不同晶相结构的应力应变曲线存在显著的差异, 特别是 α'' 和 γ_0 相, 其应力应变曲线表现

出类似于形状记忆合金的典型双屈服行为^[3–5]。由于材料的特殊性和原位实验表征时空分辨率的不足, 使得人们对铀铌合金在外场作用下的原子尺度结构演化过程, 特别是相变过程的认识仍不充分; 而第一性原理分子动力学计算的效率和应用与经典分子动力学模拟的经验势函数的精度有限, 目前还无法针对该合金进行长时间、大规模的原子尺度模拟。这一问题严重地阻碍了对这一重要合金材料物性机理的深入理解, 从而制约了针对其关键性能的优化与设计。

近年来, 基于神经网络架构的机器学习势能函数的发展, 为突破第一性原理计算的效率瓶颈和经验势函数的精度限制提供了的解决方案^[6,7]。该方案通过对建立在复杂构型空间和化学成分空间上

* 计算物理全国重点实验室(批准号: 6142A052204020)、国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 51801046)和国家杰出青年科学基金(批准号: T2325004)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: pguan@nimte.ac.cn

涵盖合金体系原子势能和原子受力等关键信息的第一性原理精度势能曲面进行机器学习拟合, 旨在构建出既具有接近第一性原理精度又具强泛化能力的多元合金神经网络势能函数^[8-13], 从而实现针对复杂合金体系的第一性原理精度、高效大规模分子动力学模拟。目前, 神经网络势能函数(neural network potential, NNP)训练的主要挑战在于如何获得具广泛结构空间和化学空间覆盖度的训练集以增强其泛化能力。主要解决方法包括: 基于已有结构数据库, 结合分子动力学(molecular dynamics, MD)和主动学习方法自动采样^[14-17], 或者利用基于第一性原理的晶体结构搜索的中间构型来扩展泛化误差较大的结构数据集^[18]。然而, 如何系统地构建覆盖度高的训练数据集仍然存在许多有待解决的问题。近期, 我们通过发展自主的 NNAP(neural-network inter-atomic potential)神经网络势训练程序^[8], 并结合多种采样方法来提升训练数据集的覆盖度, 将 NNP 势能函数成功应用于复杂金属体系的模拟工作中^[19-21]。我们设计了获得多组元高稳定非晶合金模型的原子交换杂化蒙特卡罗算法, 通过合金成分^[21]和微观组织结构^[20]优化提升了合金的力学性能并揭示了其原子尺度的物理机理, 充分体现了我们使用的势能函数训练算法的有效性和可靠性。

为解决支撑铀铌合金大尺度分子动力学模拟所需的精确原子势能函数缺失的挑战, 本文运用前期发展的 NNAP 神经网络势训练工具, 构建了覆盖全化学空间的铀铌合金第一性原理计算数据库, 建立了具有较高泛化性能和精度的铀铌二元体系神经网络势能函数。经测试表明, 其能量和力的平均绝对误差(mean absolute error, MAE)分别为 5.6 meV/atom 和 0.095 eV/Å。进一步测试表明该势能函数能够精确地描述不同化学成分铀铌合金的晶体空间结构、状态方程及热力学参量。基于该势函数, 我们实现了低温时效下铀铌合金相失稳分解过程的原子尺度模拟, 初步阐明了 Nb 析出相对其合金力学性能的影响及原子尺度响应机制。本文主要包含以下内容: 第 2 节介绍了铀铌合金训练数据集构建及势能函数拟合的相关细节; 第 3 节验证了势能函数的适用性; 第 4 节结合分子动力学模拟初步研究了铀铌合金的时效过程及其对材料损伤机制的影响。

2 计算方法

2.1 第一性原理计算

第一性原理计算运用 Vienna *ab initio* Simulation Package(VASP)^[22] 完成, 电子与原子核的相互作用通过全电子投影缀加波赝势^[22]描述, 电子间的交换关联作用则采用基于广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)的 PBE 交换关联泛函^[23]描述。由于包括铀在内的轻锕系元素合金中的 5f 电子通常是巡游的, 因此计算中未使用+U 校正, 这是因为 U 值的具体大小是环境相关的, 使用固定大小的 U 值可能引入系统偏差。特别是 Adak 等^[24]研究表明, 单独的 GGA 近似对于铀单质已经可以得到和实验值一致的计算结果。电子波函数通过平面波基组展开, 平面波截断动能设为 400 eV。对于不同大小的体相结构, 倒空间 K 点密度固定为 0.3 Å⁻¹, 以生成相应大小的倒空间网格。对于表面和团簇结构, 在非周期方向引入大于 7 Å 的真空层, 并将该方向的 K 点数设置为 1。所有 K 点网格均包含 Γ 点。电子自治计算的能量收敛判据设为 1×10^{-5} eV。

2.2 神经网络势函数训练

我们采用球谐基组^[8,25,26]来对局域原子环境生成固定大小的局域结构描述符。球谐基组定义为

$$P_{nl} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{|m| \leq l} c_{nlm}^* c_{nlm}, \quad (1)$$

其中

$$c_{nlm} = \sum_{i \neq j} w(t_j) R_n(r_{ij}) Y_{lm}(\theta, \phi) f_c(r_{ij}). \quad (2)$$

(2) 式中 $w(t_j) = (-1)^{t_j-1} t_j$, $t_j = 1, 2, \dots, n_t$ 为元素权重, $R_n(r_{ij})$ 为径向函数, 此处设为文献[27]中的 Smooth Bessel 函数, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 为球谐函数, $f_c(r_{ij})$ 为截断函数。

对于各个元素我们采用相同的结构描述符参数: $n_{\max} = 7$, $l_{\max} = 7$ 和 $r_c = 6.0$ Å。截断函数采用文献中的多项式函数^[8]。使用 Artrith 等^[28]提出的附加基组来自洽地考虑不同元素间的权重。对于每个元素, 采用 4 个隐藏层的多层感知机模型描述局域势能和原子受力, 整个架构为 $128 \times 80 \times 80 \times 80 \times 1$, 其中 128 为输入维数。隐藏层激活函

数为 SiLU 函数: $\text{SiLU}(x) = x/(1 + e^{-x})$. 势函数的总自由度为 59682. 训练使用自适应矩估计 (adaptive moment estimation, ADAM)^[29] 算法进行, 批次大小为 640, 初始学习率 $\eta = 0.002$, 权值衰减系数 0.005. 使用指数衰减得到第 i 个迭代步学习率 $\eta_i = \eta \times r^{i/n}$, 其中 $r = 0.96$ 为衰减常数, $n = 1000$ 为衰减步数. 权重衰减系数 $w_{\text{decay}} = 0.005$. 训练使用平方损失函数:

$$L = \frac{1}{N} \sum_N \frac{1}{2} (E - E_i)^2 + \lambda \frac{1}{3N} \sum_N \sum_{N_a} \frac{1}{2} (F - F_j)^2, \quad (3)$$

其中 $\lambda = 0.1$ 为力的损失权重, 指标 i 和 j 分别为能量和原子力分量的索引, N 为训练集包含的结构数.

2.3 分子动力学模拟

NNP-MD 模拟基于 LAMMPS 程序^[30,31] 进行, 使用自定义调用接口调用 NNAP 进行原子势能和受力的计算. MD 时间步长为 2 fs, 热浴和机械加载使用了等温等压系综^[32,33].

2.4 原子交换杂化蒙特卡罗计算

铀镍合金在低温时效下呈现出复杂的相转变现象, 特别是失稳分解行为. 由于较高的扩散能垒, 传统的分子动力学方法难以在有限的模拟时间尺度内实现低温下扩散控制的相转变. 而原子交换方

法可以极大地加速元素扩散过程, 但传统动原子交换蒙特卡罗方法主要是针对完整晶格, 而不能描述温度和局域浓度变化导致的结构演化. 我们在早前工作中提出了基于原子交换的杂化蒙特卡罗算法^[8] (swap assisted hybrid Monte Carlo, SHMC), 该方法对于 NNP 特殊优化了计算流程并在非晶态合金体系中极大地加速了液态的平衡过程. 该方法同样适用于描述晶态合金中的低温时效下的失稳分解过程. 杂化蒙特卡罗的单步计算包括三个主要步骤: 首先是采用短时间的 NVE 分子动力学模拟生成试探位移, 并根据总能变化接受或拒绝该次试探; 然后是随机的体积变化以控制体系的压力; 最后是 N 步的原子交换过程, 交换中使用势能变化来接受或拒绝交换. 具体的计算方法可以参考作者的文献内容.

本研究中, SHMC 的主要参数设置为: $N_{\text{MD}} = 10$, $r_{\text{swap}} = 0.3$, $t = 16 \text{ fs}$. 其中 N_{MD} 为分子动力学模拟步数, r_{swap} 为交换原子比例, 每步 MC 的 swap 次数 $N_{\text{swap}} = r_{\text{swap}} \times N$, 其中 N 为体系原子总数. 所有参数均为经验选取, 由于算法满足细致平衡条件, SHMC 参数值选取只影响最终的加速比而不影响最终的平衡统计分布.

3 铀镍合金神经网络势函数

图 1 展示了 NNAP 中神经网络势能函数的基本架构. 与传统势能模型相比, 神经网络势能函数

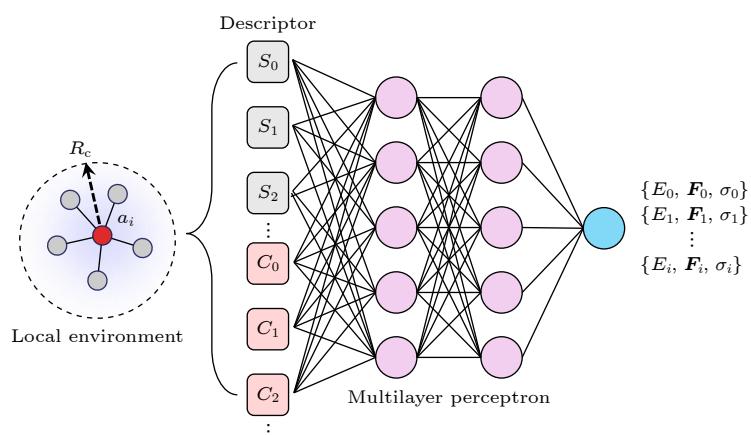


图 1 神经网络势能函数基本架构. S_i 和 C_i 分别为未考虑和考虑化学权重后的局域原子描述符. 训练集中结构的原子局域环境描述符是包含多个隐藏层的多层感知机模型的输入参量, 在输出端可获得原子势能、力以及原子应力

Fig. 1. The basic architecture of the neural network potential function. S_i and C_i represent the local atomic descriptors before and after considering chemical weights, respectively. The atomic local environment descriptors of structures in the training set serve as input parameters to a multi-layer perceptron model with multiple hidden layers. The output provides the atomic potential energy, forces, and atomic stress.

具有更多的自由度, 因此需要大量的数据用于模型训练。构建训练数据集是获得高精度和良好泛化性能模型的主要挑战。目前, 许多研究中主要依赖分子动力学模拟来构建训练数据集^[34,35]。对于没有经验势能函数的体系, 这通常需要大量的第一性原理分子动力学模拟来获取原子结构。然而, 由于时间尺度的限制, 分子动力学模拟只能对初始结构的极小部分近邻结构空间进行采样。由于结构之间的高度关联, 这使得训练数据库中的有效结构信息较少, 导致训练得到的势能函数模型可能存在较大的泛化误差。

为了解决这一问题, 我们在之前的工作中提出了通过多种采样手段, 经验性地探索整个合金的化学和结构空间, 从而覆盖分子动力学模拟中可能出现的局部结构环境。在本文中, 首先结合文献资料构建了初始数据库。我们从 Materials Project 网站上获取了二元铀铌合金体系中, 包括单质晶体在内的已知晶体结构。然后, 通过第一性原理分子动力学模拟和随机结构微扰方法, 获得每个晶体结构的近邻原子结构。分子动力学模拟的温度范围为 300—1000 K, 随机结构微扰的应变幅度为 $\pm 10\%$ 。原位移按照标准差 0.05 Å 的高斯分布产生, 并对分布概率小于 5% 的位移进行截断, 以避免产生能量过高的结构。同时, 我们还使用高温 (2000 K) 分子动力学模拟来获取合金和单质体系的液体结构。由于高温液体相比于晶体分子动力学模拟可以更快地遍历相空间, 这有效地提高了初始数据库的泛化能力。

由于初始数据库仅包含有限的晶体和液体结构信息, 无法全面覆盖整个结构空间, 因此需要进一步扩展结构空间的覆盖范围。为探索更广泛的晶体结构空间, 我们使用剑桥大学开发的 AIRSS 软件^[36]进行随机结构搜索, 并利用其中的 buildcell 工具生成覆盖整个化学空间的随机晶体结构。在结构生成过程中, 设定体积范围为 14—22 Å³/atom, 并确保原子间距大于 2.5 Å。最终, 我们对生成的结构进行了 4—6 步的固定体积变晶胞优化, 并将优化过程中去除未收敛和原子受力大于 10 eV/Å 的结果后, 纳入训练集。

为了提高训练初期得到的势能函数在分子动力学模拟中的稳定性, 在 NNAP 软件中嵌入了 hyper active learning(HAL) 方法^[16]。HAL 算法将体系势能修改为

$$E_{\text{HAL}} = E - \tau E_{\text{error}}, \quad (4)$$

其中 E 为通过势能系综计算得到平均体系势能; E_{error} 为势能系综计算得到的势能方均根误差; τ 为缩放系数。本工作中通过 10 折交叉验证来生成大小为 10 的势能系综以计算势能的系综平均和误差。根据文献方案, 设置 $\tau = \tau_0 h$, 其中 h 为实际原子力与误差项 E_{error} 导致的原子受力的比值, τ_0 一般设置为 0.05—0.2。同时, 通过引入历史平均来消除 h 随时间的强烈振荡。该方法能够自动调节误差项的比重, 促进系统向具有较大泛化误差的近邻结构空间演化。为了进一步评估当前体系的泛化误差, 采用了原子受力的最大相对误差 $\max(f_i)$ (具体形式参考 van der Oord 等^[16] 报道中的 (6) 式) 作为结构采样的判据。与原子受力的系综误差相比, 该参数对局部误差更加敏感, 同时对力的大小不敏感, 更适合发现可能导致泛化性能下降的原子结构。由于 E_{error} 导致的原子受力和应力均可以解析计算, 我们能够进行长时间的等温等压分子动力学模拟, 以在不同温度和压力下进行结构采样。在本研究中, 将最小误差设置为 0.5, 最大误差设置为 2.0。当 MD 计算误差超过最小误差时, 保存采样结构; 当采样次数达到 20 次或误差超过最大误差时停止采样。基于循环采样获得的结构数据, 我们利用第一性原理计算标定对应的能量和原子力, 并重新训练势能函数。

通过以上训练步骤获得的势能函数已能稳定地进行不同温度和压力下的长时间分子动力学模拟。为了进一步扩展结构空间的覆盖范围, 并减少由于数据集增加所带来的 HAL 循环训练压力, 使用势能函数进行分子动力学模拟, 并应用了 CUR 稀疏采样^[37,38] 方法来去除分子动力学各态遍历特性可能引入的强关联结构。此外, 我们还使用了误差判定策略来过滤掉大量的高泛化误差结构。

为提高势能函数在描述铀铌体系失稳分解过程时的精确度, 还结合 SHMC 算法对不同 Nb 浓度下的晶体结构演化进行了系统采样。SHMC 通过引入原子交换显著加速了合金体系中的元素扩散并产生了偏析构型。[图 2](#) 给出了训练集中不同训练步下包含的结构及原子环境数。

我们将整个数据集分为训练集、验证集和测试集, 比例为 8:1:1, 并选择在验证集上表现最佳的模型作为最终模型。[图 3](#) 显示了最终势能模型在测试集上的测试精度。由[图 3](#) 可以看到, 我们的训练集

连续覆盖了较宽的能量和原子受力范围。在测试集上, NNP 的势能平均绝对误差为 6.336 meV/atom, 原子受力平均绝对误差为 0.1 eV/Å; 相应的训练误差分别为 5.678 meV/atom 和 0.093 eV/Å。这表明训练过程中未出现明显的过拟合情况。图 3(b) 中较大误差的离散点主要对应于 RSS (random structure search) 生成的结构, 由于这些结构的采样密度较低, 导致模型对其中的单个力分量出现较大的绝对误差。相较于 RSS 结构对势能模型泛化能力的提升作用, 这类误差数量较少, 仍在可接受范围内。基于该神经网络势能函数, 我们在一台配备 11 代 Core™ i7-1165 G7 @ 2.8 GHz CPU 的台式机上, 使用 GNU 编译器和 LAMMPS 调用接口进行测试, 得到的分子动力学平均单核计算性能约为 0.15 ms·atom⁻¹·core⁻¹。

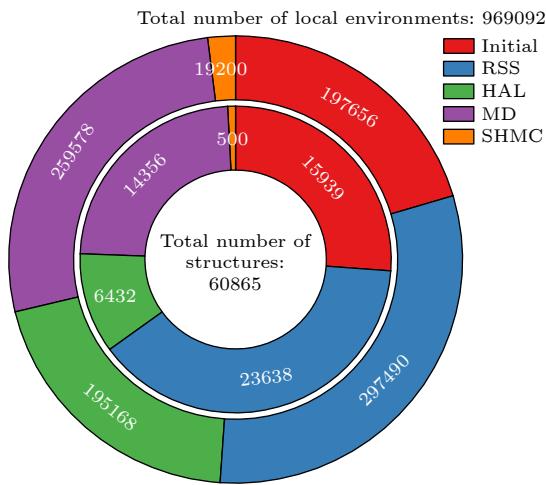


图 2 训练集中不同来源数据的占比及分布。内圈为结构数目, 外圈为局域环境数目(原子数)。Initial 为初始数据集, RSS 为随机结构搜索数据集, HAL 为主动学习数据集, MD 为分子动力学数据集, SHMC 为原子交换蒙特卡罗数据集

Fig. 2. The proportion and distribution of data from different sources in the whole training set. The inner circle represents the number of structures, while the outer circle represents the number of local environments (atoms). Initial refers to the initial dataset, RSS to the random structure search dataset, HAL to the active learning dataset, MD to the molecular dynamics simulation dataset, and SHMC to the atomic swap Monte Carlo dataset.

图 4 展示了当前势能函数对已知晶体状态方程的拟合结果, 并与第一性原理计算结果进行了比较。由图 4 可以看到, NNP 计算结果几乎完全重现了第一性原理计算结果, 仅在高压区域存在微小的误差。这表明该神经网络势函数能够在较宽的压力

和温度范围内, 准确地描述铀铌体系的演化规律, 达到第一性原理计算的精度。

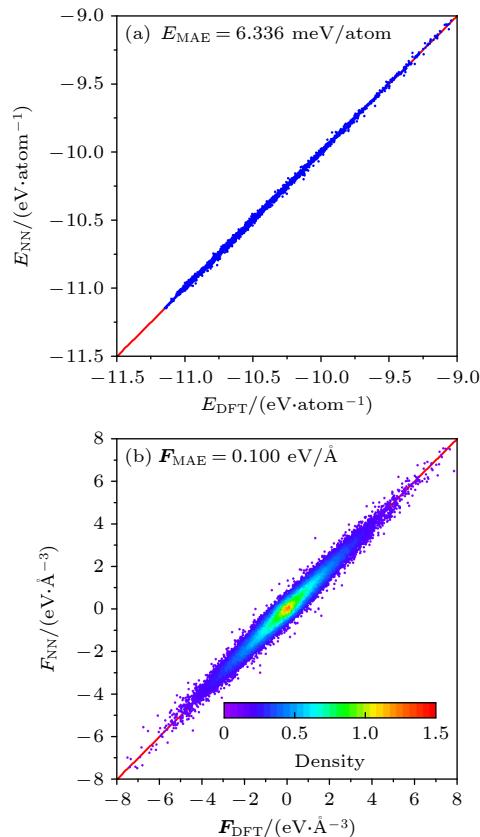


图 3 铀铌合金势能函数测试精度 (a) 原子势能测试精度; (b) 力分量测试精度。图 (b) 中数据点颜色代表局域密度

Fig. 3. Test set accuracy of trained U-Nb potential: (a) MAE of potential energies; (b) MAE of force components. The color of each point in (b) represents the local density.

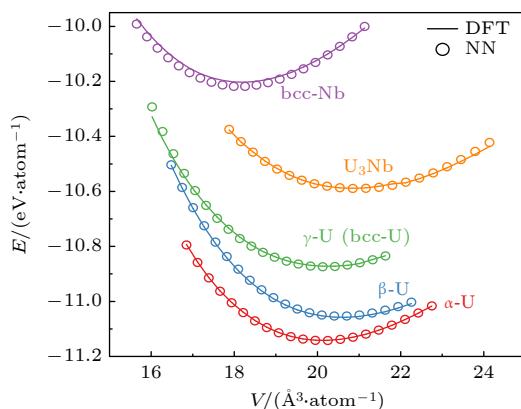


图 4 铀铌合金体系状态方程。实线和空心圆圈分别代表 DFT 和 NNP 计算结果。U₃Nb 的结构取自 Materials project 网站, 结构编号为 mp-972551

Fig. 4. Equation of states of U-Nb alloy. Solid and empty circles represent the DFT and NNP results, respectively. The U₃Nb structure is obtained from the Materials project website with an id of mp-972551.

图 5 给出了计算得到的铀铌合金二元成分相图, 同时提供了训练集数据点作为参考. 图 5 中显示, 我们的数据集覆盖了整个浓度范围, 并准确包括了 Pan 等^[39]通过晶体结构搜索得到的稳定 U₂Nb 结构. 对已知晶体结构的计算验证表明, NNP 能够准确预测体系的形成焓. 表 1 列出了部分晶体结构参数的 NNP 计算值与 DFT 参考值的对比. 由表 1 可以看到, NNP 的预测误差与第一性原理及实验测量值非常一致, 验证了模型的高准确性.

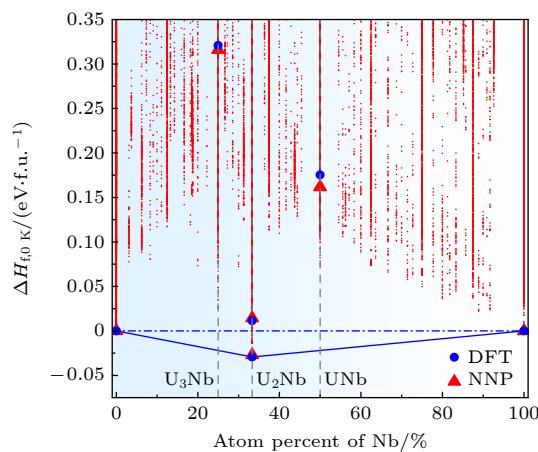


图 5 0 K 下铀铌二元合金成分相图. 蓝色圆点为第一性原理计算结果, 红色三角形为 NNP 计算结果, 红色点为数据集中的结构能量

Fig. 5. Composition phase diagram of U-Nb phase diagram at 0 K. The blue filled circles and red filled triangles show the DFT and NNP results, respectively. The red points correspond to training structure energies in the training set.

表 1 NNP 计算得到的晶格参数与第一性原理计算及实验测量结果的比较

Table 1. Computed lattice constants for various crystalline phases, compared with experimental results.

晶体相	晶格参数/ \AA	DFT	NNP	Exp.
α -U	a	2.806	2.809 (+0.10%)	2.836 ^[40]
	b	5.836	5.854 (+0.32%)	5.867 ^[40]
	c	4.908	4.893 (-0.31%)	4.935 ^[40]
γ -U	a	3.435	3.431 (-0.12%)	3.47 ^[41]
γ -Nb	a	3.308	3.309 (+0.03%)	3.3063 ^[42]
U ₂ Nb	a	4.806	4.799 (-0.15%)	—
	c	5.903	5.914 (0.18%)	—

图 6 给出了在简谐近似下, DFT 和 NNP 计算得到的 α -U, γ -U 以及 γ -Nb 的声子能带. 结果表明, NNP 能够提供与 DFT 基本一致的计算结果, 特别是对于 γ -U, NNP 能够准确描述该结构的动力学不稳定性.

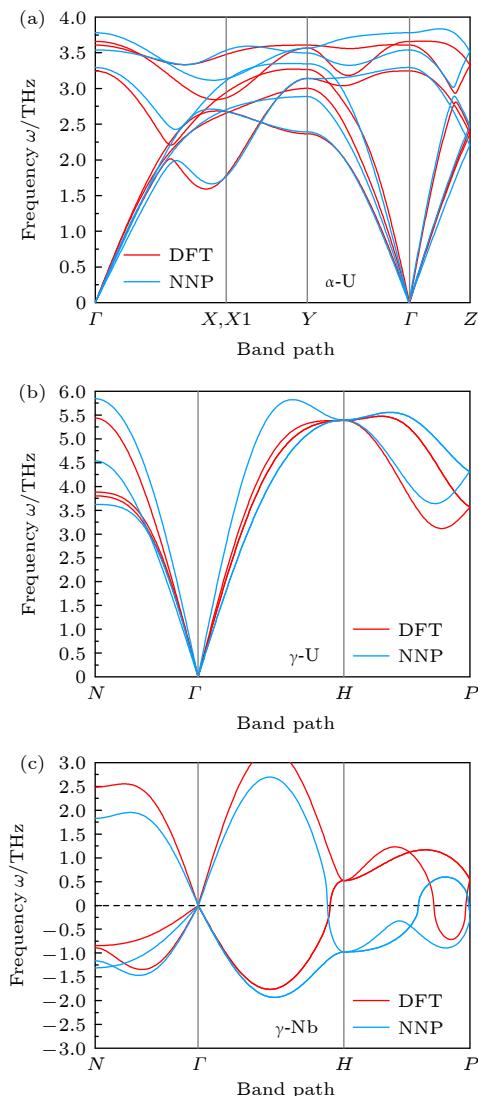


图 6 DFT 及 NNP 计算得到的晶体声子能带色散曲线

Fig. 6. Phonon dispersion curves of α -U, γ -U, and γ -Nb calculated by DFT (red lines) and NNP (blue lines).

为了验证 NNP 对于铀合金体系热力学特性的计算精度, 使用固-液相平衡方法计算了铀单质的熔点. 根据实验相图^[2,43], 铀在高温下处于体心立方的 γ 相, 实验测得的熔点大约是 1400 K. 因此, 我们构建了包含 8000 个铀原子的固-液两相界面, 并进行了 350 ps 的分子动力学模拟以获得平衡结构. 结果如图 7 所示, 从图中可以看到, 在 350 ps 时, 固相和液相已经达到了温度平衡. 通过对尾部温度的统计, 我们得到体系的熔点 (固-液平衡点) 为 (1286 ± 9) K. 我们使用同一数据集下训练得到的其他势能模型进行了进一步模拟, 发现训练造成的误差不超过 50 K. 因此, 这一差异可能来源于 DFT 对铀 5f 电子的描述不准确引入的系统偏差,

或由于熔体铀中可能存在的氧杂质稳定了液体结构。但随着 Nb 原子比例的增加，体系熔点快速接近实验的固-液共存线（图 8），表明该势函数再描述铀铌合金时更加准确。

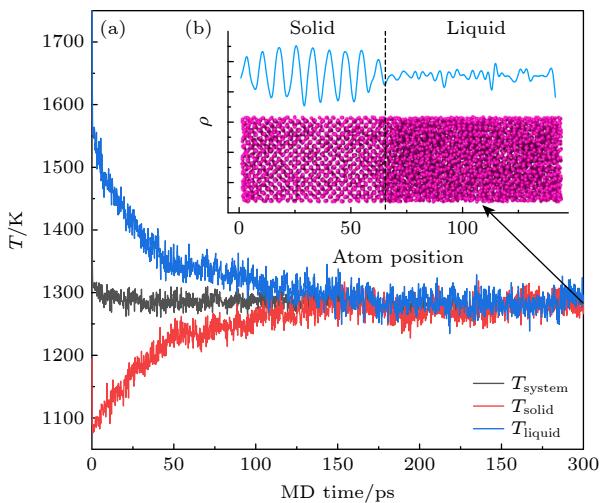


图 7 γ -铀的相固-液相平衡模拟 (a) 体系平均温度及固体和液体部分的温度; (b) 平衡构型中 x 方向原子数密度的空间变化以及固-液界面原子结构。计算得到的熔点(固-液平衡点)为 (1286 ± 9) K

Fig. 7. Calculated melting point of γ -U: (a) Temperature evolution of whole, liquid and solid part of system; (b) number density evolution along the x direction, showing a sharp solid-liquid interface in coordinate to the MD snapshot. The calculated melting point is (1286 ± 9) K.

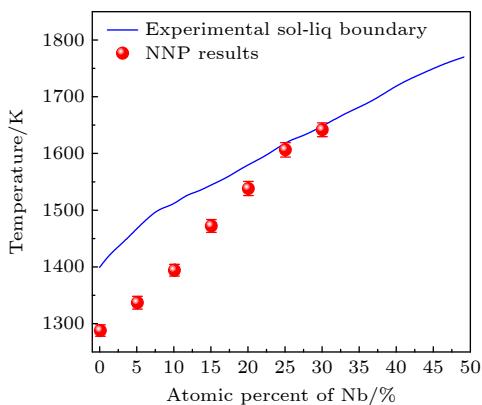


图 8 γ 相 U-Nb 合金熔点随 Nb 原子比例的变化。蓝色线为实验测得的固液共存相界^[2,43]

Fig. 8. Evolution of melting point of U-Nb alloy along with the atomic percent of Nb element (red balls). Blue line shows the solid-liquid phase boundary from the experimentally measured phase diagram^[2,43].

实验测量表明，铀铌合金在 Nb 原子分数达到 20% 以上时，处于 Nb 过饱和的 γ 体心立方固溶相^[2]。为了验证铀铌 NNP 势函数在描述这一性质方面的能力，计算了随机固溶的 α 相和 γ 相结构在

0 K 下的相对热力学稳定性（图 9）。结果显示，相对焓值在原子比例约 20% 处发生了符号转变，这表明体系在这一点发生了热力学相变，从低 Nb 含量下稳定的 α 相转变为以过饱和固溶 γ 相为主导的结构。

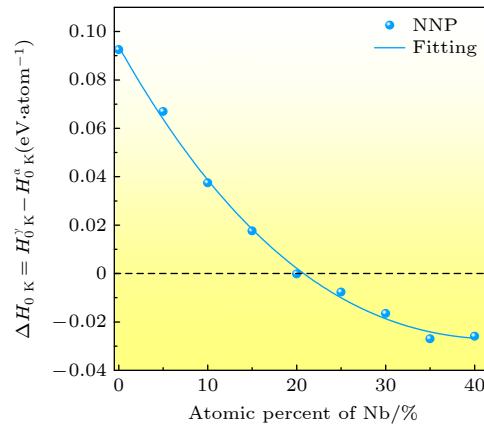


图 9 铀铌合金 α 相与 γ 相的相对热力学稳定性。实线为三次多项式拟合结果

Fig. 9. Relative phase stability of α and γ phase against the atomic percentage of Nb element. Solid line shows the third order polynomial fitting.

4 低温时效下的铀铌合金结构演化及其在外部载荷下的损伤模拟

三维原子探针实验^[2]表明，在低温时效下，铌元素扩散过程会显著引发铀铌合金中的失稳相分离。是否能够在模拟中重现铀铌合金的这一相演化特征，是检验 NNP 势函数适用性的关键指标。为了克服传统分子动力学方法难以在有限的模拟时间尺度内实现低温下元素扩散控制的相转变这一挑战，引入了原子交换蒙特卡罗算法^[8]。与其他直接进行原子交换的模拟方法不同，我们的方法同时考虑了有限温度下晶格原子的振动自由度和晶胞体积变化，从而获得了更为真实的模拟构型。图 10 给出了传统分子动力学模拟与原子交换蒙特卡罗模拟中 Nb 原子百分含量为 13% 的铀铌合金体系势能及结构的演化趋势。传统分子动力学模拟在长达 3 ns 的退火模拟中未观察到明显的势能下降，但原子交换模拟可以观察到显著的能量下降。原子尺度的分析发现，体系势能的下降和体系中富 Nb 相的析出密切相关，表明整个相分离过程的动力学速率主要由 Nb 元素的扩散控制，而原子交换方法对其扩散模拟有明显的加速作用。模拟退火的结果显示，无论是在 α 相还是 γ 相，都能够观察到 Nb

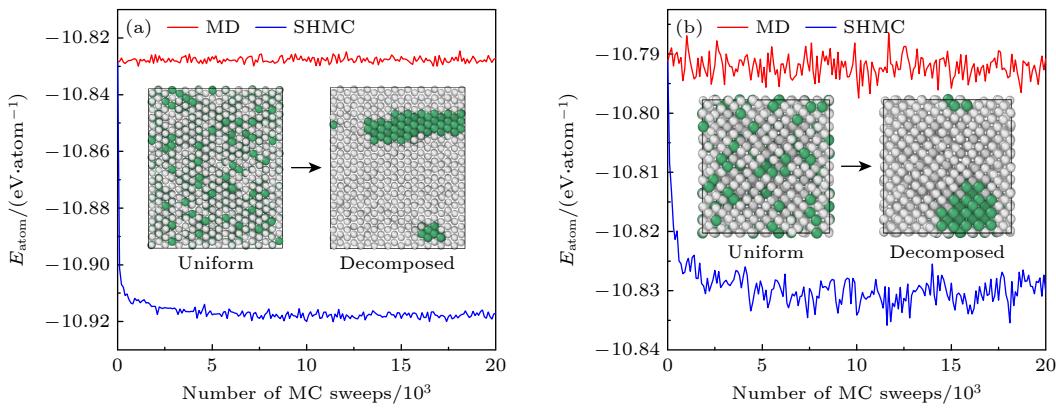


图 10 600 K 模拟时效下 Nb 原子百分数为 13% 的铀铌合金的相失稳分离现象 (a) α -U 相势能和结构的演化; (b) γ -U 相势能和结构的演化. 白色小球和绿色小球分别代表铀原子和铌原子

Fig. 10. Spinodal decomposition of U-Nb alloy with an atomic percentage content of 13% aged at $T = 600$ K (a) Potential energy and structure evolutions of α -U phase; (b) potential energy and structure evolutions in γ -U phase. The uranium and niobium atoms are shown as white and green balls, respectively.

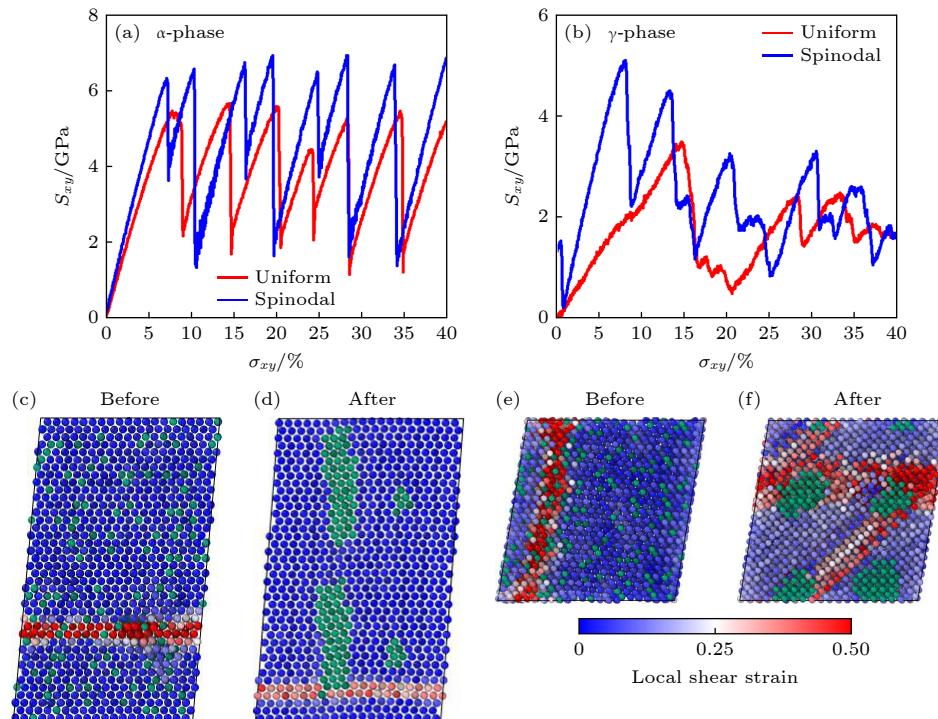


图 11 室温 (300 K) 下不同初始结构 Nb 原子百分数为 13% 的铀铌合金剪切应变下的变形损伤 (a), (b) 均匀与相分离后 α 和 γ 铼合金的应力应变关系; (c), (d) α 铼合金相分离前后塑性变形的原子机制; (e), (f) γ 铼合金相分离前后塑性变形的原子响应机制. 其中 Nb 原子由绿色圆球表示, U 原子的颜色代表局域剪切应变

Fig. 11. Deformation and damage of U-Nb alloys with a Nb atomic percentage content of 13% under shear strain at room temperature (300 K) with different initial structures: (a), (b) Stress-strain relationships of uniform and phase-separated α and γ uranium-niobium alloys; (c) atomic mechanisms of plastic deformation in α uranium-niobium alloy before and after phase decomposition; (d) atomic response mechanisms of plastic deformation in γ uranium-niobium alloy before and after phase decomposition. Niobium atoms are represented by green balls, and the color of uranium atoms indicates local shear strain^[44].

元素的富集现象并得到相分离的微观组织结构, 与实验结论基本一致. 这表明我们构建的铀铌 NNP 势函数可以用于后续系统地研究铀铌合金材料低温时效的原子尺度过程.

基于上述模拟退火获得的原子结构模型, 我们

初步研究了低温时效引起的铀铌合金微观组织结构变化对其力学性能的影响. 为引入 Nb 析出区域间的相互作用, 对图 10 中获得的 α 相和 γ 相结构分别进行了 $2 \times 1 \times 1$ 的扩胞处理. 图 11 展示了初始晶相不同的铀铌合金 (α 相和 γ 相) 在低温时效前

后, 在剪切应变下的应力-应变曲线。对于 α 相结构, 体系在相分离前后的损伤机制主要以孪晶为主。由于Nb析出相的强化作用, 时效后的结构显示出更高的强度。然而, 在相分离构型中, 孪晶通常从两相界面开始形核并扩展, 表明时效合金中的两相界面是影响该合金损伤机制的关键因素。对于 γ 相合金, 其均质构型的强度显著低于时效后相分离构型的强度, 体现了析出强化效应。对于均质合金, 主要的损伤过程是沿主应变方向均匀扩展的剪切带; 而在低温时效后的相分离构型中, 体系的变形主要由从两相界面处产生的 110 方向孪晶主导。低温时效前后的差异在于, 均质相中未出现明显的孪晶机制, 这可能是由于均质 γ 相铀铌合金的动力学不稳定性, 使得体系原子更容易形成无序的剪切带而非有序的孪晶。时效带来的析出相强化提高了体系的稳定性, 从而增加了形成剪切带的能力, 导致孪晶先于剪切带出现。从以上结果可以看到, 铀铌合金的时效过程及其损伤机制变化是十分复杂的物理过程, 有待基于NNP进行进一步大规模分子动力学模拟来系统研究。

5 结 论

铀铌合金是一类重要的核材料, 由于势能函数的缺乏, 长期以来人们对于该类合金的原子响应过程及其物性机理的理解不够深入。有鉴于此, 基于前期发展的第一性原理精度神经网络势能函数构建算法, 通过构建一个具有高度结构和化学复杂度的第一性原理精度数据集, 获得了具有良好泛化能力的铀铌合金势能函数。该函数在铀铌合金体系的晶体结构性质、声子模式、熔点以及状态方程方面均表现出与第一性原理计算及实验数据的良好一致性。基于结合优化原子交换蒙特卡罗算法, 初步研究了时效下铀铌合金中的相分离过程以及相分离前后合金体系机械损伤性质的变化及其原子响应过程。上述研究成果表明, 该神经网络势函数可以十分有效地应用于铀铌合金的理论模拟, 为进一步从原子层次深刻理解这类重要亚稳合金中各个关键物理过程的微观机理提供了重要支撑。

参考文献

- [1] Vandermeer R A 1980 *Acta Metall.* **28** 383
- [2] Clarke A J, Field R D, Hackenberg R E, et al. 2009 *J. Nucl. Mater.* **393** 282
- [3] Vandermeer R A, Ogle J C, Snyder W B 1978 *Scr. Metall.* **12** 243
- [4] Field R D, Brown D W, Thoma D J 2005 *Philos. Mag.* **85** 2593
- [5] Zhang C, Wang H, Li J, et al. 2019 *Mater. Des.* **162** 94
- [6] Choung S, Park W, Moon J, Han J W 2024 *Chem. Eng. J.* **494** 152757
- [7] Ma S, Liu Z P 2020 *ACS Catal.* **10** 13213
- [8] Su R, Yu J, Guan P, Wang W 2024 *Sci. Chin. Mater.* **67** 3298
- [9] Shapeev A V 2016 *Multiscale Model. Simul.* **14** 1153
- [10] Artrith N, Urban A, Ceder G 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 241711
- [11] Behler J, Parrinello M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146401
- [12] Chiriki S, Jindal S, Bulusu S S 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 084314
- [13] Zhao R, Wang S, Kong Z, et al. 2023 *Mater. Des.* **231** 112012
- [14] Young T A, Johnston-Wood T, Deringer V L, Duarte F 2021 *Chem. Sci.* **12** 10944
- [15] Smith J S, Nebgen B, Lubbers N, Isayev O, Roitberg A E 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 241733
- [16] van der Oord C, Sachs M, Kovács D P, Ortner C, Csányi G 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 1
- [17] Kulichenko M, Barros K, Lubbers N, Li Y W, Messerly R, Tretiak S, Smith J S, Nebgen B 2023 *Nat. Comput. Sci.* **3** 230
- [18] Deringer V L, Pickard C J, Csányi G 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 156001
- [19] Hao M S, Guan P F 2023 *Chin. Phys. B* **32** 098401
- [20] Li F, Zhang Z, Liu H, et al. 2024 *Nat. Mater.* **23** 52
- [21] Zhang Z, Zhang S, Wang Q, et al. 2024 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **121** e2400200121
- [22] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Adak S, Nakotte H, de Châtel P F, Kiefer B 2011 *Phys. B: Condens. Matter.* **406** 3342
- [25] Bartók A P, Kondor R, Csányi G 2013 *Phys. Rev. B* **87** 184115
- [26] Jindal S, Chiriki S, Bulusu S S 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 204301
- [27] Gasteiger J, Groß J, Günemann S 2022 arXiv: 2003.03123 [cs. LG]
- [28] Artrith N, Urban A, Ceder G 2017 *Phys. Rev. B* **96** 014112
- [29] Loshchilov I, Hutter F 2019 arXiv: 1711.05101 [cs. LG]
- [30] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [31] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171
- [32] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [33] Parrinello M, Rahman A 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1196
- [34] Zhang L, Han J, Wang H, Car R, E W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 143001
- [35] Wen T, Wang C Z, Kramer M J, et al. 2019 *Phys. Rev. B* **100** 174101
- [36] Pickard C J, Needs R J 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 053201
- [37] Imbalzano G, Anelli A, Giofré D, Klees S, Behler J, Ceriotti M 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 241730
- [38] Mahoney M W, Drineas P 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** 697
- [39] Pan X L, Wang H, Zhang L L, Wang Y F, Chen X R, Geng H Y, Chen Y 2023 *J. Nucl. Mater.* **579** 154394
- [40] Barrett C S, Mueller M H, Hitterman R L 1963 *Phys. Rev.* **129** 625
- [41] Wilson A S, Rundle R E 1949 *Acta Cryst.* **2** 126
- [42] Roberge R 1975 *J. Less-Common Met.* **40** 161
- [43] Koike J, Kassner M E, Tate R E, Rosen R S 1998 *J. Phase Equilib.* **19** 253
- [44] Shimizu F, Ogata S, Li J 2007 *Mater. Trans.* **48** 2923

Construction of neural network potential for uranium-niobium alloy and molecular dynamics of its low-temperature aging behaviors*

SU Rui¹⁾ LI Qingan²⁾ GUAN Pengfei^{2)†}

1) (College of Materials & Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

2) (Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100193, China)

(Received 3 August 2024; revised manuscript received 23 December 2024)

Abstract

Uranium-niobium alloys exhibit complex crystal phases and unique mechanical behaviors under various thermodynamic states and external loads. However, due to the lack of accurate interatomic potentials, the atomic-scale phase behaviors and dynamical processes in this important alloy are still unclear. In recent years, the development of machine-learning-based force fields has provided a systematic way to generate accurate interatomic potentials on large and complex first-principle-based datasets. However, this crucial nuclear material has received limited attention from researchers in the field of machine-learning potentials.

In this work, based on our previous researches on the neural-network potential training and evaluation framework, which we called NNAP (neural-network atomic potential), a new neural network potential is constructed for the uranium-niobium alloy system. A combination of random structure search and active learning algorithms is utilized to enhance coverage of the chemical and structural space of the alloy system. Testing of the generated potential demonstrates high generalization performance and accuracy. On the testing set, the mean absolute error of the energy and the force are 5.6 meV/atom and 0.095 eV/Å, respectively. Further calculation results of crystal structure parameters, equation of state, and phonon dispersions coincide well with the results from the first-principle or experimental references.

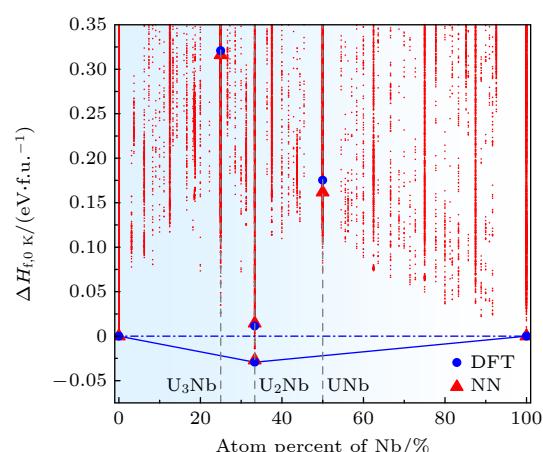
The atomic-scale evolution of the spinodal decomposition process in the U-Nb alloys is investigated based on the newly trained potential. It is shown that the atom-swapping hybrid Monte Carlo can be a powerful tool to understand the thermodynamic evolution of the systems. By using the atom-swapping hybrid Monte Carlo method, the decrease of potential energy due to phase segregation is observed within 5000 steps, while no significant energy reduction is found after 3-ns MD simulation. Finally, the stress-strain curves under shear load for different initial states are obtained. It is found that the Nb precipitation generates strengthened phases in the alloy and the deformation behavior of U-Nb alloys is significantly changed, where a disorder shear band emerges in the deformation path of the γ -phase alloys. Our work lays a foundation for understanding the mechanical processes in this important alloy system.

Keywords: uranium-niobium alloys, neural network potential, molecular dynamics, mechanical properties

PACS: 61.82.Bg, 34.20.Cf, 62.20.-x, 52.65.Yy

DOI: [10.7498/aps.74.20241084](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241084)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241084](https://cstr.aps.org/cstr/32037.14.aps.74.20241084)



* Project supported by the Foundation of National Key Laboratory of Computational Physics, China (Grant No. 6142A052204020), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51801046), and the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. T2325004).

† Corresponding author. E-mail: pguan@nimte.ac.cn



铀铌合金神经网络势函数构建及其低温时效性质的分子动力学

苏锐 李庆安 管鹏飞

Construction of neural network potential for uranium–niobium alloy and molecular dynamics of its low-temperature aging behaviors

SU Rui LI Qingan GUAN Pengfei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 74, 056102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241084

CSTR: 32037.14.aps.74.20241084

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241084>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

元素掺杂对储氢容器用高强钢性能影响的第一性原理和分子动力学模拟

First principles and molecular dynamics simulations of effect of dopants on properties of high strength steel for hydrogen storage vessels

物理学报. 2024, 73(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231735>

不同荷载作用下二维硼烯的力学性能及变形破坏机理

Mechanical properties and deformation mechanisms of two-dimensional borophene under different loadings

物理学报. 2024, 73(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240066>

官能化对五边形石墨烯力学性能的影响及机理研究

Investigation of effects of functionalization on mechanical properties of penta-graphene

物理学报. 2021, 70(22): 226201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210764>

锆铌合金的特殊准随机结构模型的分子动力学研究

Molecular dynamics study of special quasirandom structure of Zr–Nb alloys

物理学报. 2021, 70(3): 033103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201407>

$U_{1-x}Th_xO_2$ 混合燃料力学性能的分子动力学模拟

Effects of Th doping on mechanical properties of $U_{1-x}Th_xO_2$: An atomistic simulation

物理学报. 2021, 70(12): 122801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202239>

单层MoSSe力学性质的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation study on mechanical properties of Janus MoSSe monolayer

物理学报. 2023, 72(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221815>