

金属磁记忆效应的第一性原理计算与实验研究*

杨理践 刘斌[†] 高松巍 陈立佳

(沈阳工业大学信息科学与工程学院, 沈阳 110870)

(2012年8月14日收到; 2012年12月18日收到修改稿)

为研究铁磁材料应力集中区域金属磁记忆信号的产生机理及其变化规律, 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法, 建立了磁记忆效应的磁力学模型; 计算分析了力与磁记忆自发漏磁信号的定量变化关系. 研究表明: 力作用导致晶格畸变是磁记忆自发漏磁信号产生的根本原因; 常温下, 磁记忆信号随应力近似线性变化的规律与 X70 钢管水压爆破实验结果具有很好的一致性. 研究结果有助于金属磁记忆检测机理的研究.

关键词: 金属磁记忆, 第一性原理, 漏磁信号

PACS: 62.20.M-, 07.55.Ge

DOI: 10.7498/aps.62.086201

1 引言

钢铁等铁磁性金属材料是国民经济各个行业中常用的重要材料, 在使用过程中会不同程度承受冲击、疲劳载荷的作用, 引发早期微观损伤, 从而导致失效, 引发灾难性后果. 由此可见, 高效、可靠的无损检测技术对保障设备可靠地运行和人身安全具有重要的意义. 传统的漏磁法、涡流法、超声波法等无损检测技术很难检测到尚没有形成体积缺陷的微观损伤. 20 世纪 90 年代, Doubov^[1-4]提出的金属磁记忆法可以有效判断铁磁构件的早期损伤. 虽然磁记忆法在锅炉、管件和罐件应力检测等诸多领域已有较为成功的应用, 但是力与磁记忆自发漏磁信号关系的理论研究还没有统一论^[5-7]. 相关机理研究始终是该项技术的难点, 现有理论包括 Doubov 的磁记忆理论、在环境磁场中应力作用下的应变磁化原理、磁畴不可逆理论. Jiles^[8-11]基于均匀应力分布的接近原理模型等, 都是对实验现象的总结和概括, 均无法对力导致磁记忆信号产生做出准确的分析. 由于缺乏深层次的理论支持和系统的实验研究, 磁记忆现象的物理机

理至今还不明确, 所以磁记忆信号的可靠性和真实性很难让人信服. 因此, 磁记忆自发漏磁信号的产生机理以及随载荷变化规律研究已经成为磁记忆技术发展的关键.

本文采用密度泛函理论的平面波赝势法, 计算了晶体磁性能随力的定量变化关系, 分析了金属磁记忆自发漏磁信号产生机理. 对金属磁记忆效应中的力 - 磁耦合关系做出了理论解释和定量分析, 为金属磁记忆现象提出了一种理论解释方法.

2 模型建立和计算方法

在工程技术领域, 磁记忆检测法主要应用于钢铁构件的应力检测, 所以本文以 bcc 结构 Fe 为初始研究对象^[12]. 选取的超原胞一共包含 16 个原子, 是在单原胞的 a, b, c 三个基矢方向上分别扩展 1 个单位而得到的 $2 \times 2 \times 2$ 超原胞, 掺杂 C, Si, Mn 原子位于超原胞的中心, 替代 1 个 Fe 原子, 实际的掺杂比例为 6.25%. 采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法的 CASTEP 计算程序^[13]、局域密度近似 (local density approximation, LDA)^[14-16] 和广义梯度近似 (generalized gradient approximation,

* 国家自然科学基金专项基金 (批准号: 60927004)、国家自然科学基金 (批准号: 61141004) 和国家科技支撑计划 (批准号: 2011BAK06B01-03) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: syuotwenwu@sina.com

GGA)^[17,18] 的方法来处理交换关联势能, 并比较两种方法的计算准确程度.

使用 CASTEP 算法时, 平面波基函数的截止能取 400 eV, k 点取值 $16 \times 16 \times 16$, 磁特性计算考虑自旋极化^[19]. 在自旋极化体系中, 多数自旋电子和少数自旋电子占据着不同的能量状态, 分别计算它们的态密度分布, 两者之和给出了总态密度, 两者之差为自旋态密度 (SDOS), SDOS 是影响材料磁性能的关键因素^[20].

3 计算结果与分析

在设定能量计算精度为每原子 0.01 eV (记为 0.01 eV/atom) 后, 首先计算了模型平衡态性质. 表 1 给出实验数据与理论计算结果的比较, 本文的理论计算值与实验值符合很好, 并且与其他理论计算结果具有很好的一致性. 可以看出 GGA 法计算的晶格常数、原胞体积和原子磁矩与实验值更为接近, 这是由于 GGA 法大大地修正了在低电荷密度区域的指数公式形式, 引入了与电荷梯度的相关性. 所以本文用 GGA 法来计算磁记忆效应的磁力学关系.

表 1 平衡态 bcc 结构 Fe 的晶格常数、原子体积、原子磁矩结果比较

| Fe(bcc) | 实验值 | 本文计算值 | 其他人计算值 |
|---------------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| 晶格常数/Å | 2.810 ^[21] | 2.736 ^{LDA} 2.813 ^{GGA} | 2.866 ^[22] |
| 原子体积/Å ³ | 11.78 ^[23] | 10.24 ^{LDA} 11.13 ^{GGA} | 11.55 ^[24] |
| 原子磁矩 / $\mu_B \cdot \text{atom}^{-1}$ | 2.21 ^[25] | 2.02 ^{LDA} 2.17 ^{GGA} | 2.15 ^[22] |

原子内的原子磁矩来源于未满足壳层的电子自旋, 电子轨道运动处于基态, 对磁性没有贡献^[26-28]. Fe 属于 3d 过渡金属, 每个原子由 3d 壳层引起的固有磁矩在相邻原子间量子力学的相互作用下趋于平行排列, 从而体现了很好的铁磁性.

为研究金属磁记忆效应的力 - 磁耦合关系, 我们计算了体系晶格在被压缩和被拉伸时的磁性. 这种计算实际上考虑原子间波函数交叠程度在增加或减少的情况. 从表 2 的计算结果中可看出: 压缩作用导致了晶体结构趋于密堆积; 原子磁矩随晶格常数的减小线性减小; 若外界压缩作用达到一定临

界值时, 材料铁磁性就会消失. 这是原子间波函数强烈的交叠而使磁性消失的, 与文献 [29, 30] 的计算结果一致. 相反, 在拉伸作用下, 原子磁矩随晶格常数的增加线性增加, 当晶格常数足够大时, 由洪德法则可知, 原子磁矩最后会趋向于一个极值, 这时相当于 Fe 原子间的键被拉伸. 计算结果表明晶格畸变是导致材料的磁特性变化和磁记忆信号产生的基础.

表 2 晶格被压缩和被拉伸时原子磁矩的变化

| 压缩 | | 拉伸 | |
|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|
| 晶格常数/Å | 原子磁矩 / $\mu_B \cdot \text{atom}^{-1}$ | 晶格常数/Å | 原子磁矩 / $\mu_B \cdot \text{atom}^{-1}$ |
| 2.81316 | 2.17204 | 2.81316 | 2.17204 |
| 2.81301 | 2.17175 | 2.81331 | 2.17233 |
| 2.81286 | 2.17145 | 2.81347 | 2.17262 |
| 2.81270 | 2.17111 | 2.81361 | 2.17289 |
| 2.81255 | 2.17088 | 2.81376 | 2.17318 |
| 2.81240 | 2.17059 | 2.81392 | 2.17347 |

由于 Fe 是磁各向异性晶体, 不同晶向上磁性行为有所差别. 在工程实践中, 检测区域以拉应力为主时, 晶格常数与平衡状态相比至少在某一晶向上, 将有一定程度的增加, 因此可以认为 Fe 原子磁矩将在一定程度上变大; 相反, 以压应力为主时, 晶格常数与平衡状态相比至少在某一晶向上有一定程度的减小, Fe 原子磁矩将在一定程度上减小. 同时, 铁基磁性构件少量的掺杂元素会对材料的磁特性产生影响. 从图 1(a), (b) 中可以看出, Mn 元素的掺杂体系与纯 Fe 体系的能带结构非常相似, 自旋向上与自旋向下的能带明显错开, 说明其具有明显的磁性. Fe 和 Mn 这两种过渡金属的 3d 电子已经非常局域化, 其导电性和磁学特性只与 3d 和 4s 轨道中的电子有关, 内层电子不参与原子间的成键作用, 但是 Mn 的结合能比 Fe 略大, 当 Fe 和 Mn 结合在一起时, 可能会出现短程有序的固溶体, 所以 Mn 掺杂 Fe 后, 费米面附近导带和价带更加重合, 这与文献 [31] 的研究结果一致. 图 1(c), (d) 中, Si, C 元素置换 Fe 原子后导带和价带在费米面附近完全重合, 这就是说置换后 Fe 显示半金属结构, 这是由于非金属元素 C, Si 置换固溶于 Fe 所致, 这与文献 [32, 33] 的结论一致. 从 Mn, Si, C 掺杂前后 Fe 的能

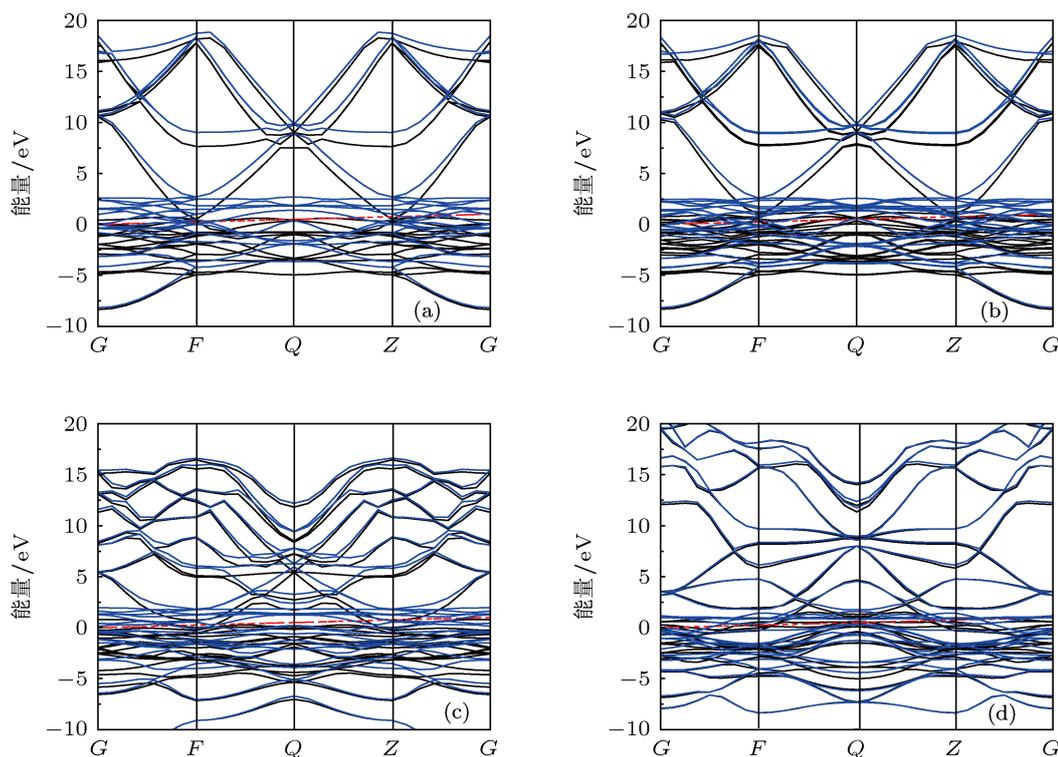


图1 能带结构 (a) Fe; (b) Fe-Mn; (c) Fe-Si; (d) Fe-C

带结构中可以看出, 费米能级附近的能带结构类似, 说明替位前后体系的磁性行为类似. 因此可以判断少量掺杂元素对铁磁构件的磁记忆信号特征不会产生主要影响.

在力与原子磁矩理论计算结果的基础上, 建立磁记忆信号与力的关系模型, 根据 Stoner 判据^[34], 体系的磁化强度为

$$M = N\mu_B (\langle \rho(E)_\uparrow \rangle - \langle \rho(E)_\downarrow \rangle), \quad (1)$$

式中, N 为电子数, μ_B 为原子磁矩, $\rho(E)_\uparrow$ 表示多数自旋电子态密度, $\rho(E)_\downarrow$ 表示少数自旋电子态密度.

在地磁环境下, 磁记忆信号可以表示为

$$B = B_0 + B_1, \quad (2)$$

式中, 地磁场产生的磁感应强度 $B_0 = \mu_0 H$, 固体自身的磁感应强度 $B_1 = \mu_0 M$, 其中, μ_0 为真空磁导率, H 为磁场强度. 所以有:

$$\begin{aligned} B &= \mu_0 (H + M) \\ &= \mu_0 \left[H + N\mu_B (\langle \rho(E)_\uparrow \rangle - \langle \rho(E)_\downarrow \rangle) \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

由(3)式可以推测, 地磁环境下, 检测区域压应力增加将导致磁记忆信号线性减小, 拉应力增加将导致磁记忆信号线性增大.

4 实验

4.1 实验材料

为验证本文计算方法的可靠性, 利用作者开发的金属磁记忆检测系统对钢管水压爆破过程进行磁信号检测, 检测精度可以达到 nT 级. 根据国内某条输油管道应力磁记忆内检测试验结果选取实验钢管, 如图 2 所示, 6 条信号曲线为内检测器 6 路磁记忆探头所采集到的信号, 每路探头径向检测范围是 60° .

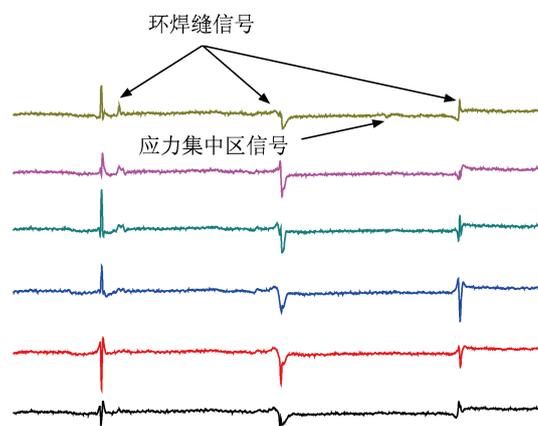


图2 管道应力磁记忆内检测信号曲线

管道铺设所使用的钢管每根长 12 m, 整个输油管线每隔 12 m 就有一个环焊缝. 从图 2 中可以看出, 磁记忆内检测器可以清晰地检测出环焊缝处的应力集中. 两个环焊缝之间为一整根钢管, 即为一个信号周期. 一个信号周期内, 信号有起伏说明该处有应力集中现象. 根据内检测结果, 将具有疑似应力集中的管段截取下来作为研究对象, 钢管材质为 X70 号钢, 其成分和机械性能如表 3 所示.



图 3 实验钢管

实验钢管长 6000 mm, 直径 457 mm, 壁厚 7 mm, 将实验钢管两头封堵, 在钢管两头各焊接

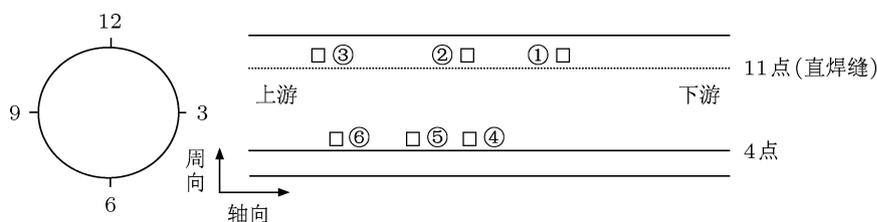


图 4 磁记忆探头和应变片分布示意图

4.3 实验结果与分析

随水压增加磁记忆探头附近的应变情况如图 5 所示, 磁记忆探头附近应变片测量值的变化趋势相似. 从图 5 曲线中可以看出, 磁记忆探头②和④附近不同方向上的应变值变化幅度相对较大. 表 4 记录了钢管即将爆破时的应变值, 探头②附近不同方向上的应变值相对较大, 说明此处变形相对严重. 与此同时, 磁记忆探头检测到的磁信号随着水压增加的分布情况如图 6 所示, 磁记忆信号 B 随应力的增大近似线性变化的趋势与理论计算结果一致. 在水压小于 5 MPa 范围内, 磁记忆信号变化缓慢, 这

一个 $\Phi 50$ mm 的水嘴, 如图 3 所示, 一端作为进水口对钢管打压, 利用海德利森 - 高压液体加压系统 (HYDROSYS) 对钢管进行加载, 直至钢管发生爆裂, 另一个接压力传感器监测钢管水压的变化情况.

表 3 X70 钢的特性参数

| 材料 | 化学成分/wt% | | | | 机械特性 | |
|--------|----------|------|------|------|----------|----------|
| | C | Si | Mn | 其他 | 屈服强度/MPa | 抗拉强度/MPa |
| X70 钢管 | 0.22 | 0.15 | 1.65 | 0.04 | 483 | 565 |
| X70 焊缝 | 0.22 | 0.15 | 1.65 | 0.04 | 573 | 615 |

4.2 实验方法

将钢管放置在深度为 7000 mm 的爆破坑内, 根据内检测结果, 在疑似应力集中的位置上固定磁记忆探头来测量局部应力集中情况, 如图 4 所示. 从钢管上游向下游看, 将钢管周向按顺时针分为 12 个方位, 其中探头①, ②, ③在 11 点钟方向上 (直焊缝), 探头④, ⑤, ⑥在 4 点钟方向上 (母材上); 应变片 \square 安装在磁记忆探头附近, 用来测量该区域轴向、周向以及 45° 方向上的局部应变值, 其中轴向为钢管轴线的平行方向, 周向为钢管轴线的垂直方向, 45° 方向为轴向和周向夹角的 45° 方向.

是因为钢管本身的残余应力与外加作用力产生叠加和重组, 管材发生晶格畸变所致; 随着外部作用力的增加, 钢管内部应力集中状态的变化开始剧烈. 其中, 探头②, ③, ④磁记忆信号线性增加, 说明检测区域以拉应力作用为主, 探头①, ⑤, ⑥磁记忆信号线性减小, 说明检测区域以压应力为主. 在工程实践中, 压应力不属于破坏性应力, 拉应力属于破坏性应力, 所以本文重点讨论拉应力情况. 磁记忆信号曲线斜率越大, 说明该区域磁特性变化越快, 应力集中程度越大. 从图 7 中可以看出, 探头②对应信号曲线的拟合直线斜率最大, 说明探头②处拉应力集中程度随外力作用变化快, 那么可以预测在

同样条件下, 该处更容易爆裂. 钢管爆破的实验结果如图 8 所示, 钢管的爆破位置在探头①, ②, ③处, 并且探头②和③之间的爆口最宽, 说明钢管应该是在探头②和③之间的位置开始爆裂, 在水流的冲击下, 爆口延伸至探头①处. 实验结果与理论计算结果具有很好的一致性.

表 4 磁记忆探头附近爆破前不同方向的应变值/ $\mu\epsilon$

| 方向 | 探头① | 探头② | 探头③ | 探头④ | 探头⑤ | 探头⑥ |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 轴向 | -546 | -668 | -514 | -535 | -538 | -520 |
| 45° | -1208 | -1379 | -1067 | -1335 | -1577 | -1145 |
| 周向 | -1794 | -1874 | -1635 | -1907 | 7 | -1800 |

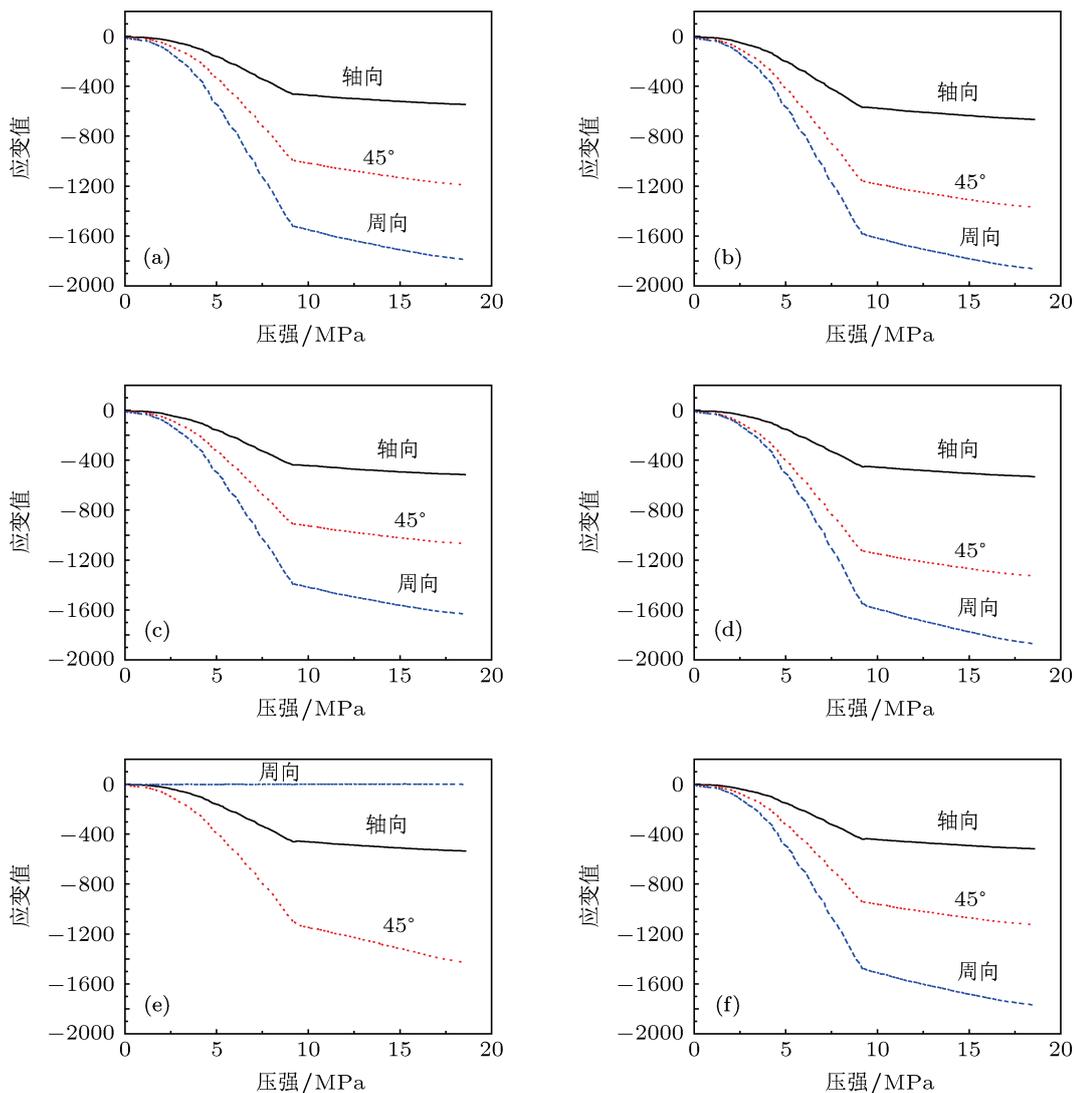


图 5 磁记忆探头附近应变分布情况 (a) 探头①; (b) 探头②; (c) 探头③; (d) 探头④; (e) 探头⑤; (f) 探头⑥

5 结论

金属磁记忆检测技术已被广泛应用于铁磁构件应力集中区域的早期诊断, 但是, 目前没有理论模型来描述磁记忆信号的产生机理以及力与磁记忆信号的定量变化关系. 本文采用密度泛函理论平面波赝势方法, 运用 GGA 法计算了力对材料磁特性的影响, 由此分析了磁记忆信号的产生原因和变化规律. 得出以下重要结论: 1) 晶格畸变是磁记忆

自发漏磁信号产生的根本原因; 2) 磁记忆信号随应力集中状态的变化与材料微观结构的改变密切相关, 压应力导致晶格常数和原子磁矩减小, 进而导致磁记忆信号减小, 拉应力作用效果与之相反.

本文的研究工作从理论上解释了磁记忆自发漏磁信号产生的原因, 并讨论了应力集中状态与磁记忆信号的变化关系, 为磁记忆量化检测打下基础, 为进一步研究金属磁记忆效应的物理机理提出了新方法.

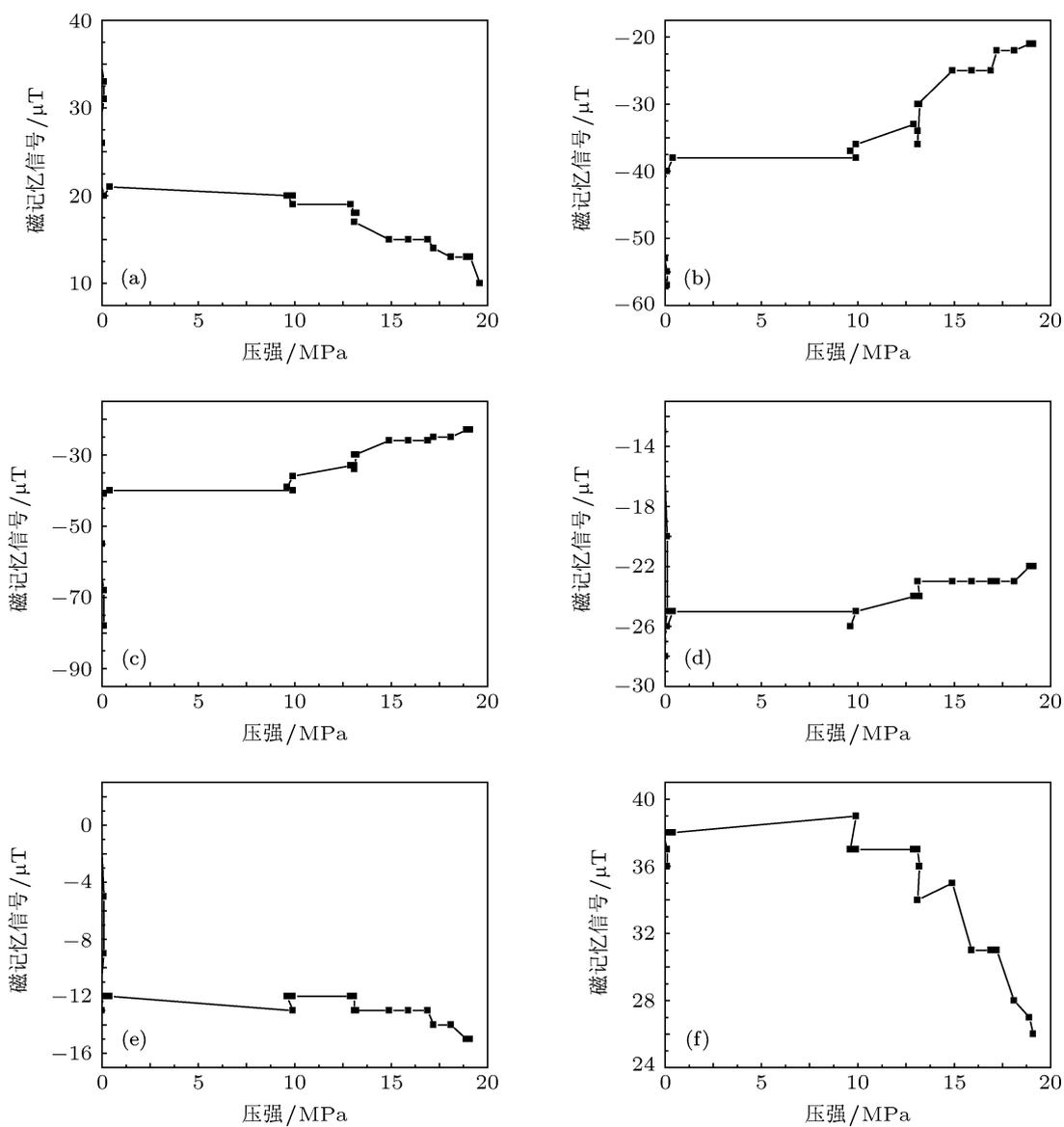


图6 钢管磁记忆信号分布 (a) 探头①; (b) 探头②; (c) 探头③; (d) 探头④; (e) 探头⑤; (f) 探头⑥

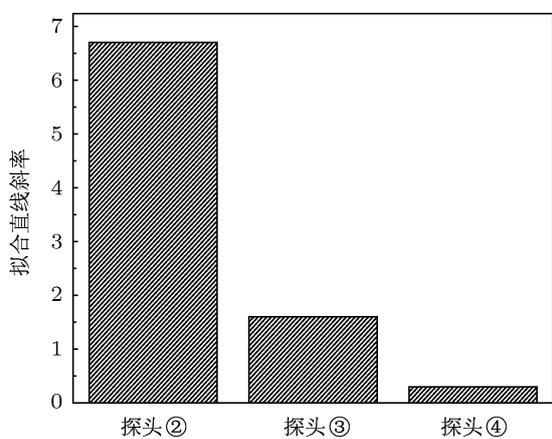


图7 磁记忆信号拟合直线斜率分布



图8 钢管爆口位置

- [1] Doubov A A 1997 *Metal Science and Heat Treatment* **39** 401
- [2] Doubov A A 1998 *Welding in the World* **41** 196
- [3] Doubov A A 2002 *Welding in the World* **46** 317
- [4] Doubov A A, Demine A, Milvaev A I 2002 *Welding in the World* **46** 29
- [5] Dong L H, Xu B S, Dong S Y, Chen Q Z, Wang Y Y, Zhang L 2005 *J. Cent. South Univ. Technol.* **12** 102
- [6] Dubov A A 2011 *Chem. Petrol. Engin.* **V47** 837
- [7] Wang X, Chen M, Xu B S 2007 *China Mech. Eng.* **18** 1862
- [8] Jiles D C 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 1945
- [9] Goodman J B, Le Veque R J 1985 *Math. Comput.* **45** 15
- [10] Wan Q, Li S Z 2011 *Nondestructive Testing* **33** 12 (in Chinese) [万强, 李斯忠 2011 无损检测 **33** 12]
- [11] Wang Z X, Zhang W M, Liu H G 2008 *Front. Mech. Eng. China* **3** 222
- [12] Hu F X, Shen B G, Chen J C, Guo H Q 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 2006 (in Chinese) [胡凤霞, 沈宝根, 陈金昌, 郭慧群 1991 物理学报 **40** 2006]
- [13] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Cond. Matter* **14** 2717
- [14] Holzmann M, Bernu B, Olevanol V 2009 *Phys. Rev. B* **9** 1308
- [15] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [16] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [17] Fu H, Zunger A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1642
- [18] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [19] Lee P H, Xiao Z R, Chen K L, Chen Y, Kao S W, Chin T S 2009 *Physica B* **404** 1989
- [20] Hu Y P, Ping K B, Yan Z J, Yang W, Gong C W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107504 (in Chinese) [胡玉平, 平凯斌, 闫志杰, 杨雯, 宫长伟 2011 物理学报 **60** 107504]
- [21] Lide D R 1992 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Florida: CRC Press)
- [22] Ma H F 2007 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Xinan Jiaotong University) (in Chinese) [麻焕峰 2007 博士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [23] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* (5th Ed.) (New York: Wiley)
- [24] Wijs G A D, Kresse G 1998 *Nature* **392** 805
- [25] Busehow K H J 1977 *Rep. Prog. Phys.* **40** 1179
- [26] Bloch F Z 1929 *Physica* **57** 545
- [27] Rahman G, Kim I G, Freeman A J 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 3153
- [28] Liu X H, Lin J B, Liu Y H, Jin Y J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107104 (in Chinese) [刘新浩, 林景波, 刘艳辉, 金迎九 2011 物理学报 **60** 107104]
- [29] Sun B, Liu S J, Duan S Q, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1598 (in Chinese) [孙博, 刘绍军, 段素青, 祝文军 2007 物理学报 **56** 1598]
- [30] Gao T H, Lu D M, Wu S Q, Zhu Z Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047502 (in Chinese) [高潭华, 卢道明, 吴顺情, 朱梓忠 2011 物理学报 **60** 047502]
- [31] Wan J F, Chen S P, Fan K N 2000 *Chin. J. Atom. Molecul. Phys.* **17** 629 (in Chinese) [万见锋, 陈世朴, 范康年 2000 原子与分子物理学报 **17** 629]
- [32] Liu J, Liu Y, Chen X M, Dong H N 2009 *Acta Phys. Chem. Sin.* **25** 107 (in Chinese) [刘俊, 刘宇, 陈希明, 董会宁 2009 物理化学学报 **25** 107]
- [33] Gao T H, Wu S Q, Zhu Z Z 2011 *J. Xiamen Univ.* **50** 674 (in Chinese) [高潭华, 吴顺情, 朱梓忠 2011 厦门大学学报 **50** 674]
- [34] Stoner E C 1936 *Proc. Roy. Soc. A* **154** 656

First-principles calculation and experimental study of metal magnetic memory effects*

Yang Li-Jian Liu Bin[†] Gao Song-Wei Chen Li-Jia

(Institute of Information Science and Technology, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(Received 14 August 2012; revised manuscript received 18 December 2012)

Abstract

In order to investigate the mechanism and regular pattern of metal magnetic memory (MMM) signal, from the angle of electron spin, the magnetomechanical model of MMM is set up, and the relationship between stress concentration state and self magnetic flux leakage (SMFL) signal is calculated by the plane wave and pseudo-potential method based on the density functional theory. The research results show that the fundamental reason for SMFL is lattice distortion induced by loads, and the theoretical calculations are in very good agreement with the experimental observations. The present work is helpful for testing the mechanism of MMM.

Keywords: metal magnetic memory, first-principle, magnetic flux leakage signal

PACS: 62.20.M-, 07.55.Ge

DOI: 10.7498/aps.62.086201

* Project supported by the Special Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60927004), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61141004), and the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011BAK06B01-03).

[†] Corresponding author. E-mail: syuotwenwu@sina.com