



Study of Ferromagnetic Materials with the Methods of Magnetoacoustic Emission and Magnetic Noise

Boris VELEV¹, Ivan IVANOV², Krum BANOV^{3,4}

¹. Institute of Mechanics, Bulgarian Academy of Sciences, e-mail: boris_velev81@abv.bg

². University of National and World Economy, Bulgaria

³. University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaria

⁴. Institute of Electrochemistry and Energy Systems “Acad. E. Budevski”, Bulgaria

Abstract

We present a device and methodology for measuring based on the effect of Barkhausen – magnetic noise and magneto-acoustic emission in ferromagnetic materials. The applicability of their information parameters – the noise voltage ENB and the magnetoacoustic emission EMAE for non-destructive study of the structure of samples of cathode materials for lithium-ion batteries and sintered materials are researched. An exploration has been made of the possibilities of determining the structural characteristics of new cathode nanomaterials for lithium-ion batteries with ENB and the possibilities of complex application of ENB and EMAE for non-destructive classification of samples of powder metallurgical sintered materials of different porosity.

Keywords: magnetic noise (NB), magneto-acoustic emission (MAE), ferromagnetic sintered materials, active electrode materials (AEM), teflonised acetylene carbon black (TAB2).

Изследване на ферромагнитни материали с методите на магнитоакустичната емисия и магнитния шум

Борис ВЕЛЕВ, Иван ИВАНОВ, Крум БАНОВ

1. Увод.

Методите на магнитния шум (*NB*) и магнитоакустичната емисия (*MAE*), основани на ефекта на Баркхаузен, все по широко се използват за неразрушаващи изследвания на структурата и физико-механичните свойства на ферромагнитни материали. Техните характеристики се регистрират при въздействието на променливо магнитно поле с ниска честота върху изследвания ферромагнитен материал, при което се получава обективна, повтаряща се информация [1,2,3]. За изследване и приложение в магнитната структуроскопия на тези характеристики е разработен уред „MULTITEST MC10“ [1]. Той е предназначен за комплексен магнитошумов и магнитоакустичен безразрушителен контрол на структурата и механичните свойства на ферромагнитни материали. Уредът може да работи самостоятелно за безразрушителен контрол на ферромагнитни материали, както и да се включи в автоматизирана система за сериен контрол на детайли [2].

2. Цел на работата.

Цел на настоящата работа е да се изследва приложимостта на характеристиките на магнитния шум и магнитоакустичната емисия – шумово напрежение E_{NB} и напрежение на магнитоакустичната емисия E_{MAE} за неразрушаващо изследване на структурата на образци на синтеровани, както и на катодни материали за литиево-йонни батерии съдържащи ферромагнитни компоненти, като желязо, никел, кобалт и манган в различни

отношения. Показани са възможностите за определяне на структурните характеристики на нови катодни материали за литиево-йонни батерии с магнитно шумово напрежение E_{NB} и възможностите за комплексно приложение на E_{NB} и E_{MAE} за неразрушаваща класификация на образци от праховометалургични материали с различна пористост.

3. Апаратура, материали и методика за изследване.

3.1. Алгоритъм на комплексния неразрушаващ контрол.

Основен принцип на комплексния неразрушаващ контрол е, че практическата целесъобразност от увеличаването на неразрушаващите информационни параметри се определя от вероятността от правилна оценка на свойствата на контролируемите образци или материали, класифицирани чрез един информационен параметър и сравнена с вероятността от правилната оценка на материалите, класифицирани чрез два или повече информационни неразрушаващи параметри. Логично е, че при получаването на недостатъчна информация за контролируемия материал или изделие при прилагане само на един метод, използването на подходящо подбран втори метод ще увеличи вероятността за правилна оценка на свойствата на материала. За да се оцени тази вероятност, данните от неразрушаващия контрол се подлагат на статистическа обработка. Тя обхваща следните етапи:

3.1.1. Пресмятане на средните значения и интервални оценки на сериите измервания.

Изпълняват се по един, два или повече неразрушаващи информационни параметри.

- Еднопараметрова интервална оценка.
- Многопараметрова интервална оценка.

3.1.2. Формиране на характеристични области.

В зависимост от поставената задача, се определят средните стойности на единия или двата информационни параметъра \bar{E}_{NB} и \bar{E}_{MAE} , горната и долна гранична стойност $\bar{v}_1 = \bar{E}_{NB} \pm 3\sigma$ и $\bar{v}_2 = \bar{E}_{MAE} \pm 3\sigma$ на групите стандартни образци, съгласно следния алгоритъм:

Ако имаме измервания $x_{ij}^{(k)}$, където: $1 \leq i \leq n_k$; $1 \leq j \leq \rho$; $1 \leq k \leq m$; ρ – брой на параметрите; n_k – брой на измерванията върху k -ти образец; m – брой образци. Точковата оценка в случая е:

$$\bar{x}_j^{(k)} = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} x_{ij}^{(k)}, \quad (1)$$

а интервалната оценка ще бъде:

$$\bar{x}_j^{(k)} \pm c(P_r) \cdot S_j^{(k)} \quad j = 1, \dots, \rho, \quad k = 1, \dots, m \quad (2)$$

където $c(P_r)$ - коригиращ коефициент:

$$c(P_r) = \left[\frac{(n_k - 1)\rho}{(n_k - \rho)n_k} Fq i_{k-2}^n \right]^{1/2} \quad (3)$$

В интервалната оценка (2) стандартното отклонение е означено с $S_f^{(k)}$ и се определя с израза:

$$S_f^{(k)} = \left[\frac{1^{n_k}}{n_{k-1}} \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ij}^{(k)} - \bar{x}_j^{(k)})^2 \right]^{1/2}, \quad (4)$$

Например, ако имаме два параметъра $j = 1, 2$, то 3σ - интервал за j -ти параметър на \hat{e} -та група образци се определя от израза:

$$v_{(r)}^{(j)} = m_k^{(j)} + 3\sigma_k^{(j)}; \quad v_{(\Delta)}^{(j)} = m_k^{(j)} - 3\sigma_k^{(j)}; \quad k=1, 2, \quad (5)$$

където $v_{(r)}^{(j)}$ – горна гранична стойност; $v_{(\Delta)}^{(j)}$ – долна гранична стойност.

Характеристичната област, формирана от доверителните интервали \bar{v}_1 и \bar{v}_2 от (5), представлява правоъгълник със страни, ограничени от долната и горната граница за всеки информационен параметър. Всяка от групите стандартни образци има такава характеристична област, която се записва в паметта на уреда. След определянето на критерия за класификация и характеристичните области от групите стандартни образци, се пристъпва към измерването на реални детайли.

3.1.3. Критерии за класифициране.

Система с предварително обучение чрез сравнителни образци. Образците формират характеристични области чрез доверителни интервали с определена степен на вероятност. Такава система представлява многопараметровия дисперсионен анализ или еднопараметровите и многопараметровите интервални оценки, представени по-горе. След пресмятане на доверителните интервали, се пристъпва към класифициране на непознати образци или детайли към съответните групи на сравнителните образци. Като критерий се използва средната стойност от няколко независими измервания. Практически при тази система се провеждат 2-5 независими измервания на всеки информационен безразрушителен параметър върху контролируемия материал, пресмята се средната стойност от измерванията и ако тя е в границите на доверителния интервал $\bar{x} \pm 3\sigma$, то материала (детайла) принадлежи към съответната група [2].

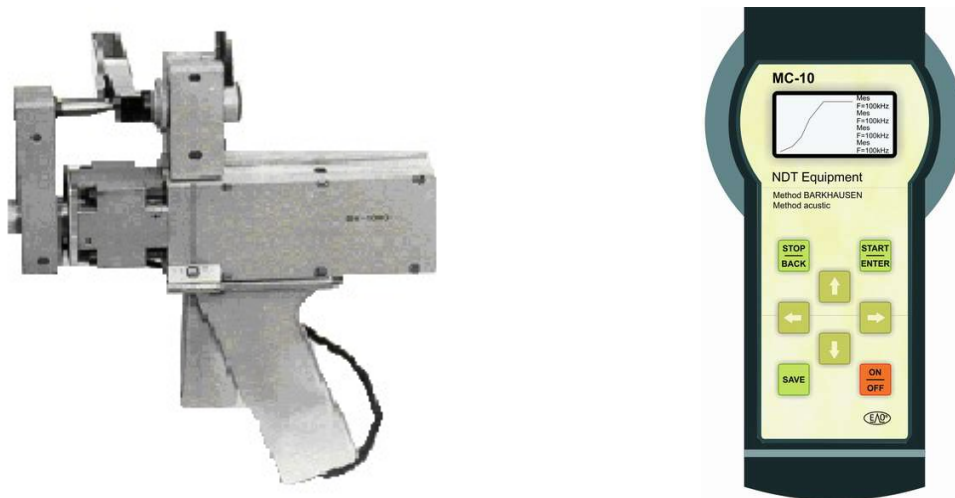
3.1.4. Програмно осигуряване на автоматизираната обработка на данни за класифициране на образци и детайли по групи с еднакви свойства.

Разработена е софтуерна програма за събиране, анализ и оценка на експериментални данни, получени от измерването на неразрушаващите информационни параметри – магнитошумово напрежение E_{NB} и магнитоакустично напрежение E_{MAE} върху образци и изделия от феромагнитен материал. Програмата е направена на MatLab 7, с помощта на вградения графичен редактор guide. В бъдеще се предвижда и възможност за онлайн събиране на данни чрез сериен порт на компютъра. Изходните данни могат да бъдат записани във файл в табличен вид.

3.2. Апаратура за измерване.

Принципът на действие и методиката за калибровка и работа на използвания уред за измерване „MULTITEST-MC010“, са представени в [1]. Уредът е предназначен да измерва едновременно неразрушаващите информационни параметри – магнитно шумово напрежение E_{NB} и магнитоакустично напрежение E_{MAE} , чрез изпитвателните клещи DK100. Външният им вид е показан на фиг.1. За обработка и оценка на данните от

измерването е разработена конкретна методика за неразрушаващ контрол на структурата на образци от синтеровани материали.



Фиг. 1. Външен вид на изпитвателни клещи DK100 и уред “MULTITEST-MC010“

3.3. Материали за изпитване.

За реализиране на изпитването на синтеровани материали, от всеки контролируем материал са подготвени стандартни (еталонни) образци, класифицирани в групи с еднаква структура и механични свойства, съгласно методиката – система с предварително обучаване чрез сравнителни образци.

Таблица 1. Технологични характеристики на синтеровани образци

| Група № | Температура на спичане T °C | Време на спичане t, min | Пористост, P % | Състав | Твърдост НВ |
|---------|-----------------------------|-------------------------|----------------|-----------|-------------|
| 1 | - | - | - | Стомана 3 | 87 |
| 2 | 650 | 60 | 25 | W100-25 | 67 |
| 3 | 1150 | 60 | 25 | W100-25 | 65 |
| 4 | 650 | 60 | 15 | W100-25 | 65 |
| 5 | 1150 | 60 | 15 | W100-25 | 60 |

В Табл.1 са дадени структурните особености на материалите. Групите сравнителни образци от синтеровани материали са пресовани (еднократно и двустранно с ограничител) от метални прахове. Спечени са в продължение на 60 min при различни температури и имат различна степен на пористост (Табл. 1). Принадлежността на стандартните образци към съответната група с еднакви механични свойства е потвърдена чрез химически и металографски анализ, изпитване на твърдост и според технологията на изготвяне [3].

Интерес представлява прилагането на магнитношумовите методи за оценка на качествата на активни електродни материали (АЕМ) за литиево йонни клетки на базата на смесени железни, никелови, кобалтови и манган съдържащи активни електродни материали от вида NMC и NCA [4]. Последните представляват все по-голям интерес, като перспективни АЕМ за литиево йонни батерии за електрически и хибридни автомобили. Тяхното основно предимство се дължи на високото им разрядно

напрежение, стабилни разрядно зарядни характеристики и приемлива цена, особено при съставите с намалено съдържание на кобалт и никел за сметка на повишаване на количеството на мангана. Подходът е лесно обясним като се има предвид цената на отделните компоненти, а именно – 27\$/кг за кобалт, 17\$/кг за никел и едва 1.5\$/кг за манган. За целта са синтезирани определени образци от АЕМ, които са оценени като перспективни и са проведени предварителни изпитвания, които имат за цел да съпоставят данните от електрохимичните (зарядни и разрядни цикли с постоянен ток, циклична волтамперометрия) и физикохимични изследвания (XRD, BET, TGA/DTA, разпределение на порите) с данните от проведените магнитошумови (*NB*) изследвания. Провеждането на електрохимични тестове е бавна и отнемаща много време работа. Данните за един цикъл се получават в зависимост от условията на циклиране за 10(20) часа до 4(8) часа, което означава, че за един ден (24 часа) могат да се направят не повече от 2 (при 10(20) часа) или 3 (при 4(8) часа) цикъла. За определяне на качествата на АЕМ при продължително използване за 200 цикъла (една средна стойност) ще са необходими 167 дни или 67 дни. А за 500 или 1000 цъкъла данните трябва да се умножат по 2.5 или по 5, което прави съответно 420 и 835 дни и 167 и 335 дни. Ето защо търсенето на нови методи за бърз и адекватен неразрушаващ контрол на поведението на подобни материали е от съществено значение. Прилагането на магнитошумови (*NB*) изследвания ще съкрати драстично времето за получаване на адекватни отговори за отделните състави и тяхната работоспособност и приложимост на АЕМ за перспективни литиево-йонни батерии. Изследването е проведено върху следните АЕМ, специално подбрани и синтезирани за целта, показани в **Табл. 2**.

Таблица 2. Обобщени данни на синтезираните и избрани АЕМ материали.

| N | Материал, формула | Тип NMC | Молекулно тегло | Специфичен капацитет mAh/g | Съдържание на метал общо |
|---|--|---------|-----------------|----------------------------|--------------------------|
| 1 | LiNi _{0.2} Mn _{0.7} Co _{0.1} O ₂ | 271 | 140.3 | 192 | 56.089 |
| 2 | LiNi _{0.1} Mn _{0.7} Co _{0.2} O ₂ | 172 | 147.0 | 183 | 56.113 |
| 3 | LiNi _{0.3} Mn _{0.6} Co _{0.1} O ₂ | 361 | 143.5 | 187 | 56.464 |
| 4 | LiNi _{0.2} Mn _{0.6} Co _{0.2} O ₂ | 262 | 150.3 | 179 | 56.488 |
| 5 | LiNi _{0.1} Mn _{0.6} Co _{0.3} O ₂ | 163 | 157.2 | 171 | 56.512 |

От така синтезираните материали са изготвени тестови електроди, които са подложени на магнитошумови (*NB*) изследвания, съгласно описаната методика. Тестовите електроди представляват дискове с диаметър на реален работен електрод за тестова дву или три електродна клетка тип CR2032. Последните се различават по съотношението на АЕМ към свързващото вещество (в дадения случай тefлонизирани ацетиленови сажди TAB2) които опроводяват и държат структурата на прахообразния АЕМ компактна. Двата вида тестови електроди се отличават само по отношението на АЕМ към TAB2. При магнитошумовите (*NB*) изследвания са използвани електроди с тегло 1g и отношение на АЕМ:TAB2 8:2, т.е. осем тегловни части АЕМ са смесени (хомогенизирани) с две части от TAB2. На **Фиг. 2** е показан видът и размерите на тестовите образци – дискове с диаметър 15mm и дебелина на така получената таблетка около 0.5mm. Количеството на АЕМ (генериращ сигнал) е 0.8g. При положителен резултат на провежданото изследване, и намиране на корелация между електрохимичните и магнитошумови параметри, получени по разработената методика, ще бъдат проведени допълнителни изследвания.



Фиг. 2. Тестови електроди от АЕМ тип NMC подготвени за измерване на магнитното шумово напрежение E_{NB}

За електрохимични тестове се използват електроди, които са изградени от 1:1 АЕМ ТАВ2 и общото тегло на електрода е само 50mg, а дебелината около 0.1mm, но те допълнително съдържат никелова мрежа, която при микромагнитните измервания би внесла грешка, поради това количеството на АЕМ е повишено до 0.8g. Всички подложени на изследването материали са предварително подложени на рентгеноструктурен анализ, определена е специфичната им повърхност по BET и разпределението на порите с живачна порометрия. За конкретния случай сме използвали само един информационен параметър – магнитното шумово напрежение E_{NB} . Методиката за измерване е подобна на тази за синтерованите материали. За всеки конкретен случай на феромагнитен материал или изделие се прави подобна методика. Изследваните катодни материали имат много малък процент магнитна фаза и могат да се изследват само с магнитошумовото напрежение. По долу е представена подробно само методиката за изпитване на синтеровани материали на основата на желязо с висок процент магнитна фаза, защото при нея е възможно да се измерват комплексно двата неразрушаващи параметъра – средно-квадратични напрежения на магнитния и акустичния шум E_{NB} и E_{MAE} .

3.4. Методика за изпитване.

Методиката за комплексен неразрушаващ контрол на структурата и механичните свойства на образци от синтеровани материали с висок процент магнитна фаза, включва следните етапи:

3.4.1. Обект на неразрушаващ контрол.

Обект на контрол са образци с размери 2x10 x 80mm.

3.4.2. Апаратура и приспособления.

- Уред “MULTITEST MC 010” и измерителни клещи DK100 (фиг.1);
- Персонален компютър (лаптоп);
- Допирен магнитошумов преобразовател и пиезопреобразовател;
- Серия еталонни (сравнителни) групи образци с различна структура и свойства (табл.1).

3.4.3. Подготовка на еталонните образци.

Във всяка група са подбрани по 5 образци с еднакви свойства (табл. 1). Подготовката включва последователно следните операции:

- Пресоване, спичане, надписване, предварителна настройка и подбор на сравнителни образци. Подбраните образци се подлагат на механично почистване и химически анализ на всеки образец на квантометър;
- Проверка за контролопригодност на образците, установяване на оптимални параметри и измерване на неразрушаващите информационни параметри, съгласно методиката за работа и калибровка на уреда „MULTITEST MC010“ и програмата за комплексен безразрушителен контрол и формиране на характеристични области;
- Определяне на критерии за класифициране;
- Запаметяване на резултатите в уреда.

3.4.4. Подготовка за комплексен неразрушаващ контрол на реални(непознати) образци.

След определянето на критерии за класификация и характеристичните области от групите стандартни образци, се пристъпва към измерването на реални образци. Подготовката за измерване включва:

- Определяне съответствието на партидата и типа на образците от производството, подлежащи на контрол и съответствието им с типа на еталонните образци;
- Почистване на образците.

3.4.5. Начин на измерване.

- Контролируемият образец, чрез приспособлението показано на **Фиг.1**, се притиска към магнитошумовия преобразовател и пиезопреобразователя с постоянна сила P ;
- Стойностите на двата неразрушаващи информационни параметри се определят въз основата на 3 до 5 независими измервания на всеки контролируем образец;
- Контролируемите образци автоматично се класифицират по групи с еднакви механични свойства и структура, съгласно предварителни определен критерий с определена степен на вероятност.

Контролируемите детайли принадлежат към определена група, ако средната стойност от показанията на двата информационни параметъра влизат в границите на съответната характеристична област.

3.4.6. Представяне на резултатите.

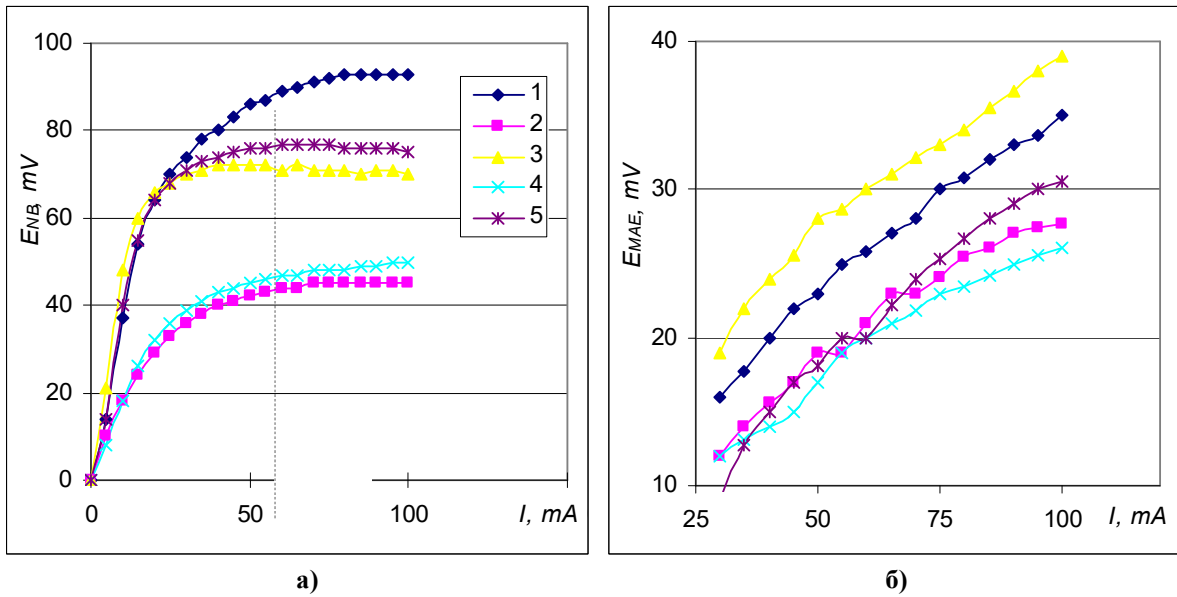
Отпечатване или графична визуализация на резултатите.

4. Експериментални резултати.

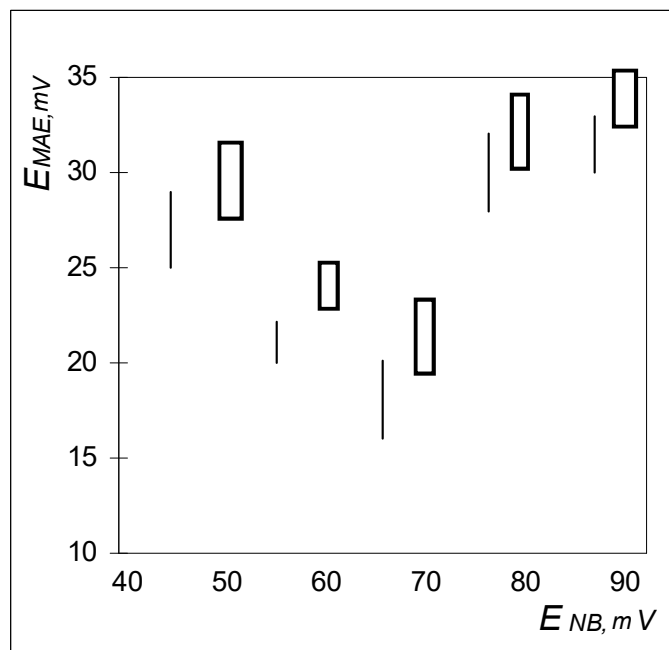
На **Фигури 3 и 4** графично е представена процедурата за определяне на контролопригодността и характеристичните области на еталонните групи синтеровани образци по структура, пористост и температура на спичане, съгласно т. 3.4.6. от гореписаната методика.

На **Фиг.3**. са визуализирани фамилиите криви $E_{NB}(I_B)$ и $E_{MAE}(I_B)$, като от тях автоматично е определен оптималния намагнитващ ток I_{onm} , при който ще се измерват неразрушаващите информационни параметри E_{NB} и E_{MAE} на образците.

На **Фиг. 4**. са представени характеристичните области от доверителните интервали на групите образци. Доверителните интервали и характеристичните области също се записват в паметта на уреда и се пристъпва към класификация на реални образци.

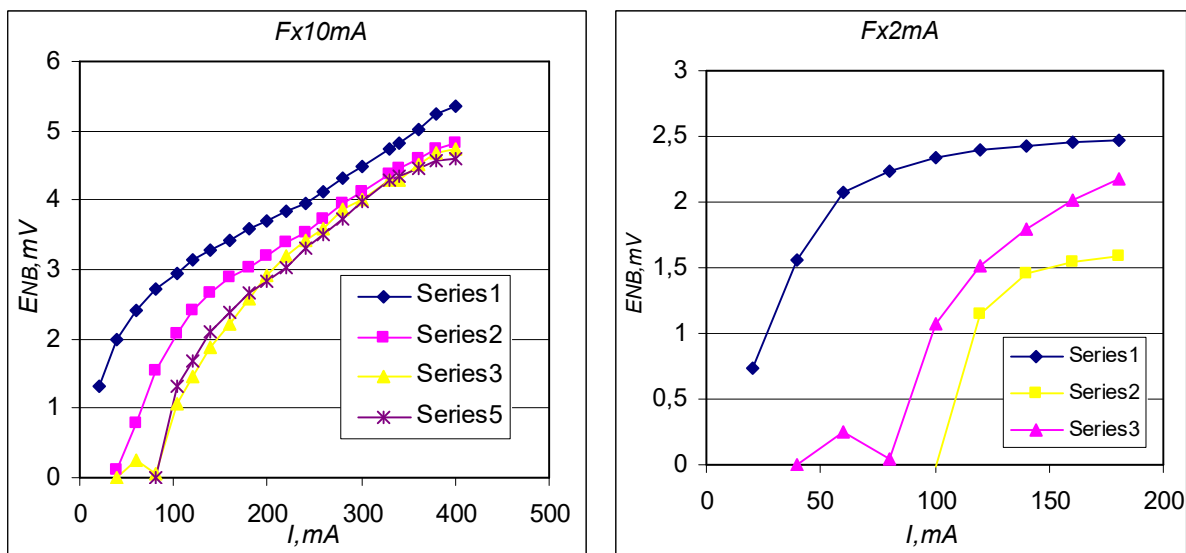


Фиг.3. Криви $E_{NB}(I_B)$ и $E_{MAE}(I_B)$ в сериите групи сравнителни образци от Табл. 1.
 а) Зависимости $E_{NB}(I_B)$; б) Зависимости $E_{MAE}(I_B)$.



Фиг.4. Доверителни интервали и характеристични области на групите сравнителни образци.

На Фиг. 5а. са представени фамилиите криви на групите образци от Табл. 2. Вижда се, че поради ниския процент на магнитна фаза, при стандартното пренамагнитване с ток със стъпка от $10mA$, групите образци трудно се различават, следователно се налага настройка на уреда чрез изменение на стъпката на пренамагнитване с ток със стъпка от $2mA$, съгласно процедурата за настройка. Резултатите от проведеното измерване са представени на Фиг.5б.



Фиг. 5. Криви $E_{NB}(I_B)$ в сериите групи сравнителни образци от табл. 2.
 а) Зависимости $E_{NB}(I_B)$ при стъпка на $I_B - 10mA$; б) $E_{NB}(I_B)$ при стъпка на $I_B - 2mA$

5. Анализ на експерименталните резултати.

На **Фиг.3** са показани кривите $E_{NB}(I_B)$ и $E_{MAE}(I_B)$ за синтерваните сравнителни образци. Ясно различни са недобре синтерваните образци, спечени при по-ниска температура – $650^{\circ}C$. При нормална за добро синтерване температура на спичане – $1150^{\circ}C$ пористостта по-силно влияе върху E_{MAE} (**Фиг.3б**) и по-слабо върху E_{NB} (**Фиг.3а**) поради влиянието на размагнитващия фактор на порите. Стойностите за E_{NB} са най-високи за плътна стомана 3 (група 1 от табл.1), като намаляват с увеличаването на пористостта при синтерването. Избира се автоматично оптималния намагнитващ ток I_{opt} на който ще се измерват стойностите на E_{NB} и E_{MAE} за определяне на доверителните интервали и характеристичните области. В случая $I_{opt} = 50 mA$. и на него се провеждат всички следващи измервания, съгласно методиката.

На **Фиг.4** се вижда, че при използването само на един информационния параметър E_{NB} , доверителните интервали на групи образци 3-2 и групи 4-5 ще се застъпват, следователно са трудно различими. Подобен извод може да се направи и при използването само на информационния параметър E_{MAE} . При комплексното използване на двата информационни параметъра, характеристичните области не се застъпват, следователно се увеличава вероятността за правилно класифициране на контролируемия материал по структура или механични свойства. В зависимост от избраните характеристични области, формирани от еталонните образци, се пристъпва към класификация на реални образци или материали.

На **Фиг. 5** са представени средните стойности на доверителните интервали на E_{NB} съгласно т. 3.1.1. Стойностите на E_{NB} са най-високи за група 1 от **Табл. 2**, средни за групи 2, 3 и 4(серия 3), които не се различават и най-ниски за група 5 (серия 2) на **Фиг. 5б**, които са с най-ниско съдържание на кобалт и с по-високо съдържание на манган. За определяне на оптималния намагнитващ ток се налага смяна на стъпката на пренамагнитващия ток I_B от $10mA$ на $2mA$. От **Фиг. 5** се вижда че оптималния намагнитващ ток е $160mA$. В групи 4 и 5 се забелязват нестабилни показания при първоначалното пренамагнитване, които вероятно се дължат на структурните особености на тези групи. Те могат да се докажат чрез подобрена контролопригодност на сравнителните образци и спектрален анализ на отделните скокове на магнитния шум.

6. Изводи.

Показана е възможността за комплексен магнитошумов и магнитоакустичен неразрушаващ контрол на механичните свойства и структурата на образци от синтеровани ферромагнитни материали.

Направени са първоначални измервания на активни електродни материали за литиеви елементи съдържащи ферромагнитни компоненти и е потърсена корелация между физикохимични, електрохимични и магнитни параметри с цел ускоряване и предвиждане на електрическите характеристики на база измерване на микромагнитните параметри на магнитния шум след кратковременно или продължително циклиране. Необходимо е повишаване на контролопригодността на сравнителните образци от тези материали с цел уверена повторимост на резултатите. Направените предварителни измервания показват, че идеята е интересна, но изисква допълнителна работа и съпоставка на много експериментални данни.

Класифицирането на образци и изделия от праховометалургични материали по групи с еднаква степен на термообработка (твърдост) или структура в много случаи е целесъобразно да се осъществява с използване на двупараметров неразрушаващ контрол.

Разработеният уред „MULTITEST MC010“ за комплексно измерване на информационните неразрушаващи параметри – магнитно шумово напрежение E_{NB} и магнитоакустично напрежение E_{MAE} , може да се използва при неразрушаващ контрол на термообработката и структурата на образци и изделия от ферромагнитни синтеровани материали и E_{NB} за оценка на структурните особености на активни катодни материали за литиево-йонни батерии.

Литература

1. Иванова Й., Г. Велев. Тестване на модулен уред „MULTITEST MC 010“ за изследване структурата и напрегнатото състояние на стомани; Национална конференция „Акустика 2010“
2. Velev G., V. Latkovski. A device for automated complex non-destructive testing of ferromagnetic materials. Proceedings of the ICBM 5 Conf., June 2-3, 2005, pp. 54-59.
3. Ковачев Б., Э. Горкунов, М. Миховски, Ал. Алексиев. Изследване на магнитни и магнитоакустикоемисионни характеристики на праховометалургични материали на основата на железен прах. XX Национална конференция по безразрушителен контрол с международно участие, „NDT 2005“. Научни известия на НТСМ, год. XII, бр.1, 2005, стр. 424-431.
4. Brand M. et al. Electrical safety of commercial Li-ion cells based on NMC and NCA technology compared to LFP technology. World Electric Vehicle Symposium EVS27 (2013).