

2020/2021 I. Félévi munkabeszámoló

Gulyás Gábor

Anyagtudomány doktori program

Témavezető: Nguyen Quang Chinnh -ELTE

és Varga Lajos Károly – Wigner Fizikai Kutatóközpont

Dolgozat címe:

Nagyentrópiás fémhabok magashőmérsékletű termoelektromos generátoralkalmazásra

High entropy alloy foam for high temperature thermopower generator

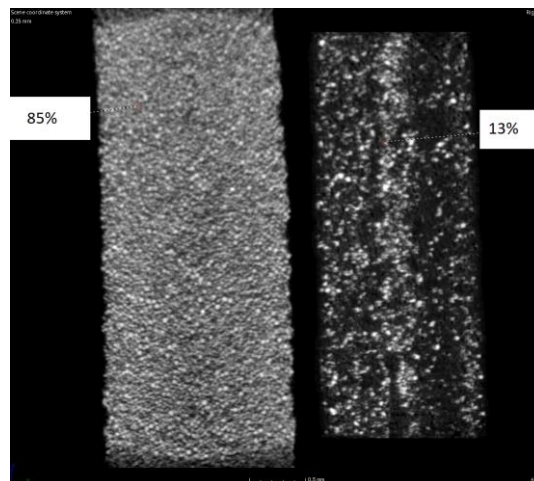
### Bevezetés:

Az előző munkaszakaszban eljutottam odáig, hogy a gáz-atomizátor segítségével már képes voltam por minták gyártására. Ebben a munkaszakaszban két fő célkitűzésem volt.

1. Megfelelő eljárás kidolgozása a műanyag - fémpor (PLA-Alloy) kompozit filament gyártására, illetve ezen filamentek 3D próbanyomtatása.
2. A fémporok mechanikai ötvözése olyan elemekkel, melyek a kívánt termoelektromos jellemzőket kölcsönzik majd az anyagnak.

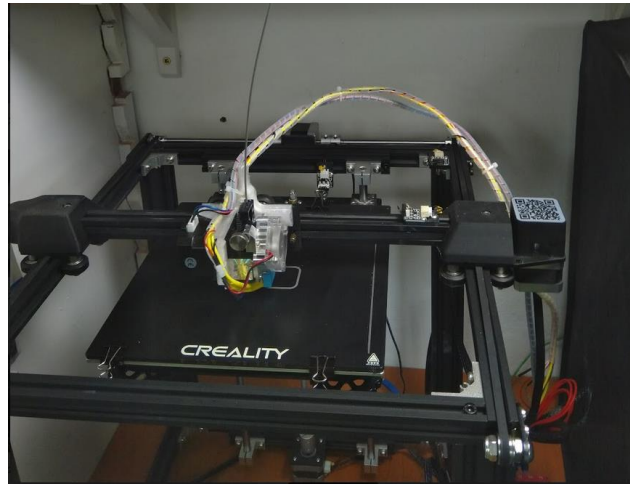
### 1. PLA-Alloy kompozit filament extrudálás, nyomtatás

A PLA típusú műanyagba többszöri egymást követő extrudálással sikerült magas fémpor koncentrációt elérni. Az egyes extrudálási lépések után a filamentet feldaraboltuk és újratöltöttük további fémpor hozzáadásával. Egy lépcsőben 10-13 % port tudtam bevinni a mátrixba. Így elérhető a 85%-os fémpor térfogatarányú filament szál, melynek a makroszerkezetét az 1. ábra mutatja. Az ábrán látható az első, lépcsőben bevitt 13% térfogatarányú filament, illetve a sokadik lépcsőben előállított 85 % kitöltésű filament röntgen CT képe. Ebben a kísérletsorozatban 316-os típusjelű rozsdamentes port használtam mert az volt a cél, hogy kifejlesszem a megfelelő módszert a kompozit filament előállítására.



1. ábra 85 és 13% fémpor térfogatarányú filamentszálak Röntgen CT felvétele

Az elkészített műanyag-fém kompozit filament-szál, egy megfelelően átalakított, eredetileg hobbi célra alkalmas 3D nyomtatóval (2. ábra ) nyomtatható.



2. ábra az átalakított 3D nyomtató

A kinyomtatott próbatest abban a formájában még nem fémes jellegű, csupán polimer mátrixba ágyazott fémpor. Ahhoz, hogy fémes anyagot kapjunk, el kell távolítani a mátrixból a műanyagot. Ezt megfelelően megválasztott hőkezelési lépcsők egymás utánjával lehet elérni. Kezdetben a műanyag kiég a próbatestből. Ekkor rendkívül sérülékeny a minta. További hőkezelések hatására a porszemcsék összehegednek, és kialakul egy szivacsos szerkezetű fémhab. A 3a. ábra mutatja a kinyomtatott próbatestet szinterelés előtt, a 3.b ábra szinterelés után. A szinterelt próbatest már fémes jellegű, de további kísérletekre van szükség a megfelelő hőkezelési módszertan kidolgozására.



3.a ábra

A kinyomtatott próbatest 85%  
fémtartalmú filamentből szinterelés előtt



3.b ábra

A 85% fémtartalmúpróbatest  
szinterelés után

## 2. A fémporok mechanikai ötvözése olyan elemekkel, melyek a kívánt termoelektromos jellemzőket kölcsönzik majd az anyagnak.

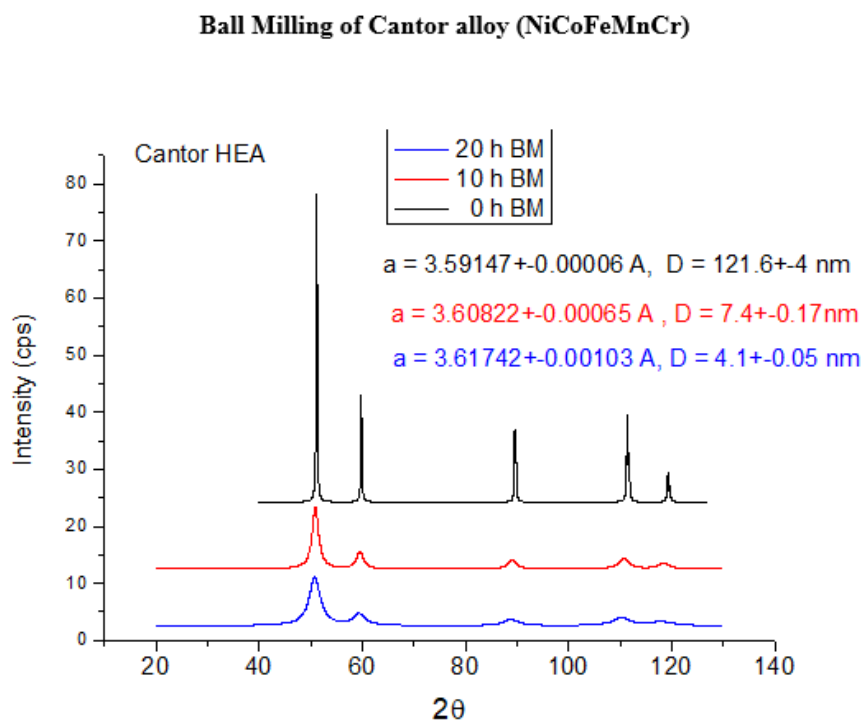
Ahhoz, hogy az ötvözetünk n, és p típusú félvezető tulajdonságot kapjon félfémekkel kell ötvözni. Munkám során az N típusú jelleg eléréséhez ón, az p típusúhoz antimon elemeket

választottam. A kiszemelt elemek alacsony olvadáspontja, és nagy párolgása az alap ötvözzel való ötvözést megnehezíti, ezért az olvasztásos ötvözési technológián jelenleg még dolgoznom kell. Helyette a nagyenergiás mechanikai ötvözést használtam egy SPEX 8000 berendezésben, amit ebben a munkaszakaszban kezdtem el. Két, kereskedelmi forgalomban is kapható nagy entrópiás ötvözetből indultam ki, amiket ónnal és antimonnal is különböző mértékben ötvöztem. A két ötvözet a CrMnFeCoNi, és a AlCrMnFeNi, melyek azonos atomszázalékban tartalmazzák az alkotókat. Olyan ötvözeteket készítettem, mely az ón és az antimon hozzáadásával hat alkotóssá vált. Az egyik sorozat azonos arányban tartalmazta az összetevőket, vagyis mindegyik 16.6 %-ban, és egy olyan sorozatot, melyben az ón és az antimon mennyiségét megdupláztam. Az utóbbi ötvözet tehát 5/7 arányban tartalmazta a kiindulási HEA ötvözetet, és 2/7-ed (28,5 atomszázalék) arányban ónt, illetve antimont.

Azért választottam két nagyentrópiás ötvözetet, mert össze szerettem volna hasonlítani, hogy a további ötvözések az alap ötvözetben mennyire okoznak fáziskiválást, és az eredeti HEA szerkezet változását.

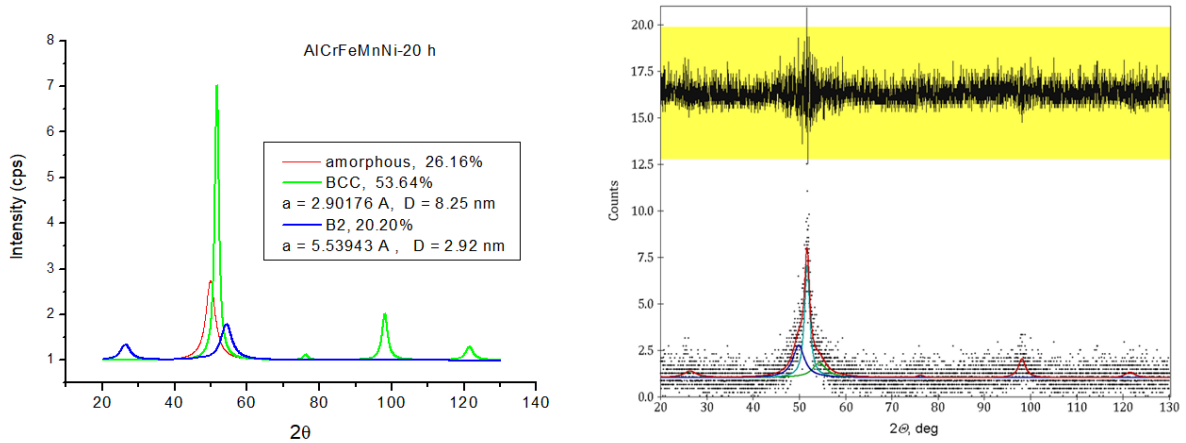
A pormintákat röntgen diffrakciós analízisnek vettem alá, annak érdekében, hogy figyelemmel kísérjem a rácsállandó, a szemcseméret változását, és az esetleges fázisátalakulásokat.

**2.1** Előbb adalékolás nélkül vizsgáltuk a szerkezet változását az őrlés hatására. Nemvárt eredményt hozott a CrMnFeCoNi összetételű ún. Cantor HEA mechanikai őrlése, mely során az eredeti, nagyon gyengén ferromágneses alapanyag tíz órás őrlés hatására jobban, húsz órás őrlés hatására erősen ferromágneses lett, ami új jelenség. Most folyik a részletes felmérése és elméleti indoklása. A szerkezet FCC maradt csak nanoszerkezetűvé alakult át. A vonatkozó röntgen diffrakciós kiértékelés a 4.ábrán látható.



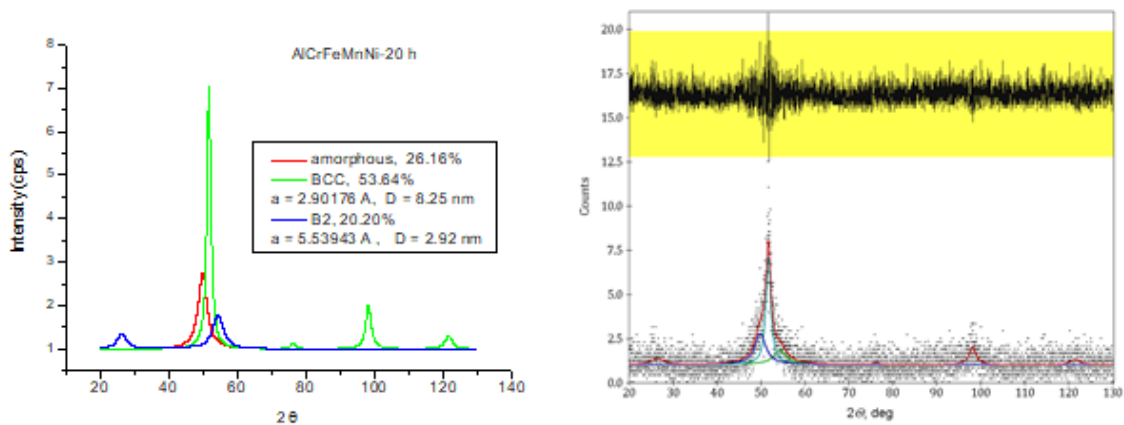
4. ábra Az eredeti, vagyis ón és antimon nélkül őrlött HEA ötvözet 0, 10 és 20 órás nagyenergiás őrlése után

**2.2** Látható, hogy az **AlCrMnFeNi** összetételű ötvözetben az eredeti BCC szerkezet 10h őrlés hatására rézben rendeződik, 20 órás őrlés hatására pedig részben amorffá válik, amit az 5. ábrán láthatunk.

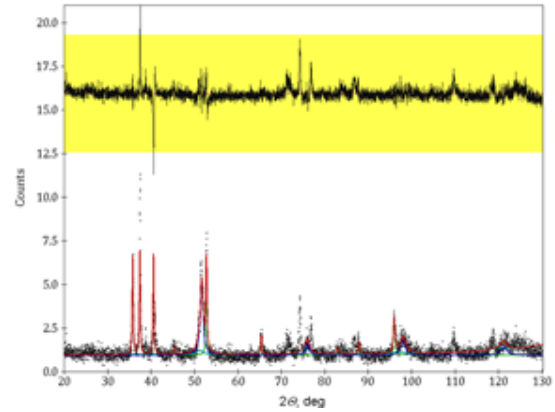
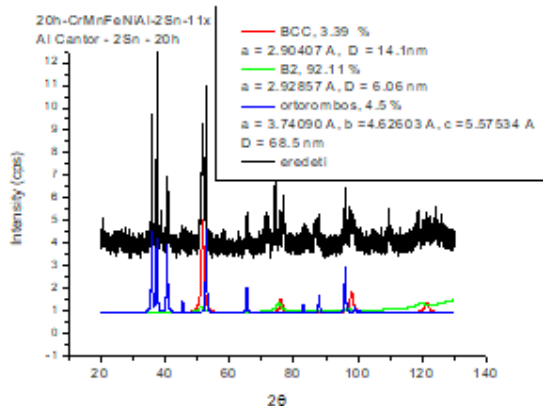


5. ábra. A AlCrMnFeNi ötvözet diffraktogramja 20 óra őrlés hatására

**2.3** A dőpolás hatását vizsgáltuk: Az **AlCrMnFeNi** ötvözet Sn és Sb adagolásának hatására már tetragonális és ortorombos rendezett intermetallikus vegyület fázis jelenik meg, eltűnik a HEA jelleg.

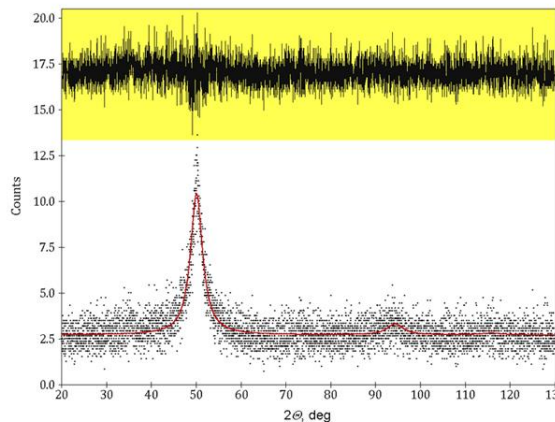
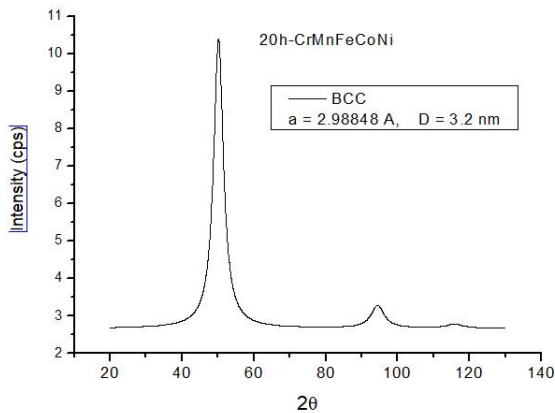


6. Ábra: AlCrMnFeNi Ötvözet 20 órás őrlés után a röntgen diffraktogramja

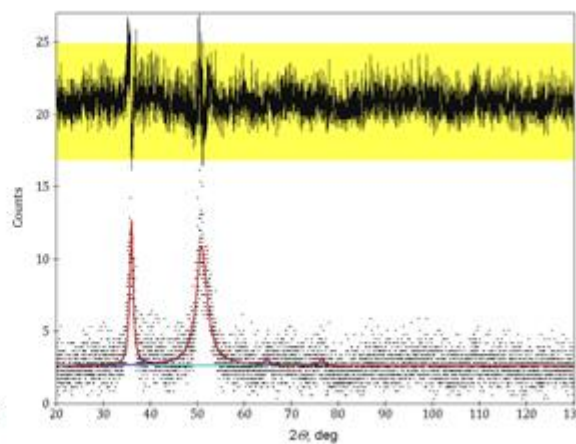
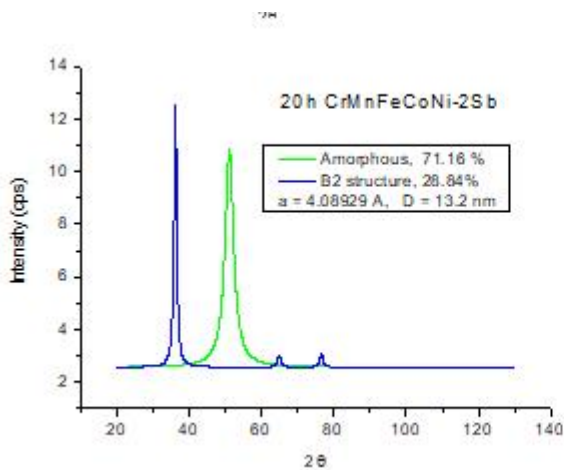


7. ábra. **AlCrMnFeNi** ötvözet 20 óras őrlés után a röntgen diffraktogram 28,5% ón tartalommal

**2.4** A **CrMnFeCoNi** összetételű minták őrlése során mind az ónt, mind az antimont sikerült úgy nagy mennyiségben beleötvözni az eredeti ötvözetbe, hogy nem váltak ki egyéb egyensúlyi fázisok. A húsz óras őrlés XRD diagramja dőpolás nélkül a 8. ábrán látható, dőpolva a 9. ábrán.



8. ábra **CrMnFeCoNi** ötvözet diffraktogramja 20 h óra után



9. ábra. **CrMnFeCoNi** ötvözet 20 h óra után 28,5 atom százaléknál Sb-al dőpolva.

A fent leírt eredmények tükrében a további kutatásomban a CrMnFeCoNi összetételű ötvözettel fogok foglalkozni, mert ennek az ötvözetnek maradnak meg a HEA tulajdonságai nagyenergiás őrlés és további ötvözés hatására.

A következő munkaszakaszban:

- Tovább folytatom a mechanikai őrléseket a CrMnFeCoNi összetétellel, úgy adalékolva hozzá további ötvözőket, hogy a 18-as össz-valenciaszám kritérium teljesüljön. Ez szükséges ugyanis az irodalom alapján a maximális termoelektromos erő eléréséhez.
- A legígéretesebb ötvözetet megkísérlem előállítani olvasztásos technológiával
- Tovább folytatom a filamentgyártás technológiai fejlesztését
- Folytatom a megfelelő szinterelési technológia kifejlesztését
- Termoelektromos feszültségmérést, és mágneses mérést végzek a mintáimon
- Folytatom az ebben a munkaszakaszban elért eredményekről egy cikk írását

**Tanulmányi tevékenység:**

Rácshibák Dr.Gubicza Jenő előadásában Érdemjegy: 4

Fizikai Anyagtudomány II Dr. Kovács Zsolt előadásában Érdemjegy : 5

A Wigner Fizikai Kutatóközpont webináriumainak rendszeres látogatója vagyok

Részt vettem több hazai, és nemzetközi tudományos, vagy technológiai webináriumon.

Budapest 2021-01-22

PhD Hallgató

Gulyás Gábor