

4. 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 generátor alkalmazásra

High entropy alloy foam for high temperature thermopower generator

Bevezetés:

A nagyentrópiás, többkomponensű szilárd oldatban az összetevők közel azonos koncentrációban vannak jelen, ahol sok ötvöző megnöveli az úgynevezett konfigurációs entrópiát, ami stabilizálja szilárd állapotban is az olvadékalálatra jellemző oldatszerkezetet. Az anyag atomi szinten nincs egyensúlyi helyzetben, ami komponensek eltérő atomsugarára és a köztük lévő vegyületképzési hajlamra vezethető vissza. Ez a nemegyensúlyi szilárd oldat konfiguráció magas hőmérsékletig (700-800 °C-ig) fenntartható, így magas hőmérsékleti szerkezeti anyag állítható elő, amely ugyanakkor korrózió- és kopásálló. Munkám szempontjából a magas hőmérsékleti stabilitás és a korrózióval szembeni rezisztencia ezeknek az anyagoknak a legfontosabb kihasználható tulajdonsága.

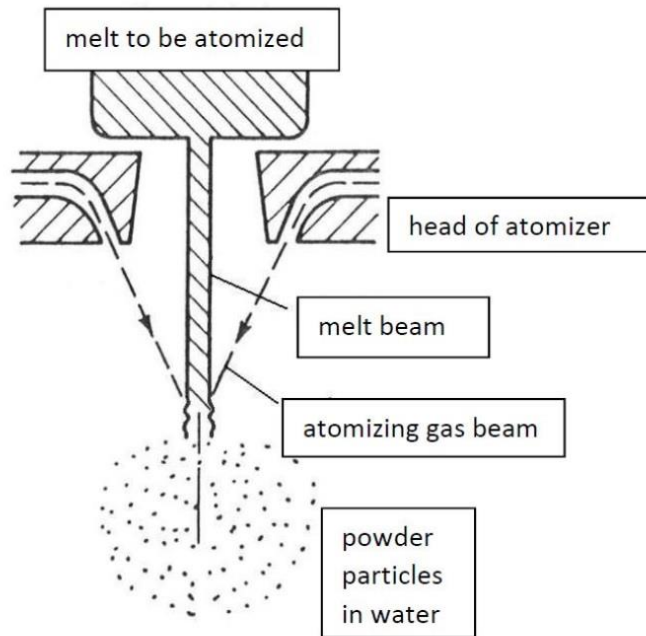
A jelenleg használatos Bi-Te vagy Pb-Se-Te bázisú termoelektromos anyagok nem rendelkeznek ezekkel a kedvező jellemzőkkel. Négyéves munkám célja olyan, többrétegű szerkezet előállítására nagyentrópiás ötvözetből, mely Seebeck együtthatója eléri, vagy meghaladja a 10 mikrovolt/Kelvin értéket. Töreksem rá, hogy nem csupán egy új ötvözet-típust fejlesszek, hanem a hozzá tartozó gyártástechnológiát is. Az elkészített anyagcsaládot integrálom egy napjainkban nagy fejlődésnek indult technológiába, a 3D fémnyomatásba. Az alapanyagként használt ötvözet porokat mechanikai őrléssel, és ún. gáz-atomizátor segítségével is előállítom.

Az első négy féléves munkám két fő részből áll. Anyagtudományi és technológiai rész.

Technológiai fejlesztés

Gázatomizátor –fémporlasztó- építése

Ebben a munkaszakaszban felújítottam a Wigner Fizikai Kutatóközpontban található laboratóriumi méretű gázatomizátort. Az iparban jelenleg használatos gázatomizátorok több emelet magasak, és több tíz, vagy több száz kilogramm töltetűek lehetnek. Számomra leginkább ez okból, és természetesen a magas árak miatt ilyen berendezés használata nem volt járható út. A készülék elvi működése az 1. ábrán látható.



1. ábra A gáztomizátor sematikus működésének ábrázolása

A folyamat első lépésében az előöntecset indukciós generátor segítségével egy alsó csapolásúkvarc tégelyben megolvasztom, majd az olvadékot argon gáz túlnyomása segítségével ürítetem tégelyből. Az olvadéksugár ekkor egy porlasztófejbe kerül, ahol 15 bar nyomású argon gáz segítségével finom olvadék permetté alakul. Az olvadékpermet ezután már egy zárt, argonnal feltöltött tartályba kerül. A tartály alsó része vízzel van töltve. Az olvadék permet a vízzel érintkezve azonnal kondenzálódik, kialakítva a szinte tökéletesen gömb alakú fémpor szemcséket.

Fémtöltetű 3D filament készítés

Akár az előző szakaszban leírt fémporlasztó segítségével, akár mechanikai őrléssel állítom elő a fémport, azt alkalmassá kell tenni a 3D gyártási technológiába való illesztésre. Jelenleg fémek 3D nyomtatásának két alapvető módja van.

Az egyik az ún. lézeres nyomtató, ahol egy nagyteljesítményű fókuszált lézernyaláb olvassza meg az egyes rétegeket, így alakítva ki a három dimenziós testet. Az én esetemben ez nem alkalmazható, mert a porszemcsék túlságosan jó térkitöltéssel hegednek össze, azaz nem lesz porózus és nem tud kialakulni a számomra kívánatos fémhab szerkezet.

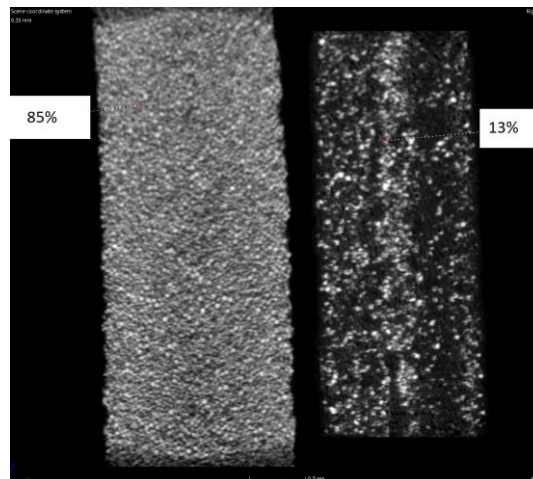
A fémek 3D nyomtatásának egy másik módja a filamentes nyomtatás. Ilyenkor a műanyag filamentes nyomtatáshoz hasonlóan egy műanyag mátrixba ágyazott PLA-fémpor kompozit szálát olvasztunk meg. Ezt a műanyag-fém ömledéket használja a nyomtatófej a három dimenziós test létrehozása során. A kinyomtatott próbatest ilyenkor még nem tartalmaz porozitást. A porózus szerkezet akkor alakul ki, amikor egy soklépcsős szinterelési eljárás során a mátrixként szolgáló műanyagot kiégetjük. Ekkor a mintadarab nagyon sérülékeny. Több tízórás védőgázban történő szinterelés szükséges, hogy a szemcsék diffúzió révén részben összeheggedjenek kialakítva a porózus szerkezetet. Megjegyzendő, hogy ezzel a technológiával is el lehet érni a 95% fölötti tömörséget, de nekem nem ez a célom. A porózus, szivacs jellegű

szerkezetre azért van szükségem, mert le szeretném rontani a próbatest hővezető képességét. Ennek fontosságát az 1. képlet mutatja.

$$zT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \quad (1.)$$

Az 1. képlet értelmében a magas zT szorzat eléréséhez a hővezetőképesség (κ) csökkentése szükséges, amit az anyag szerkezetének pórussá, hab-szerűvé tételével lehet elérni.

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 2. 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. A filament gyártó eszközön még dolgoznom kell, mert a fémszemcsék hamar tönkreteszik a berendezés extrúder csigáját, és fűvókáját. Jelenleg egy erősebb, strapabíróbb extrúderen dolgozom.

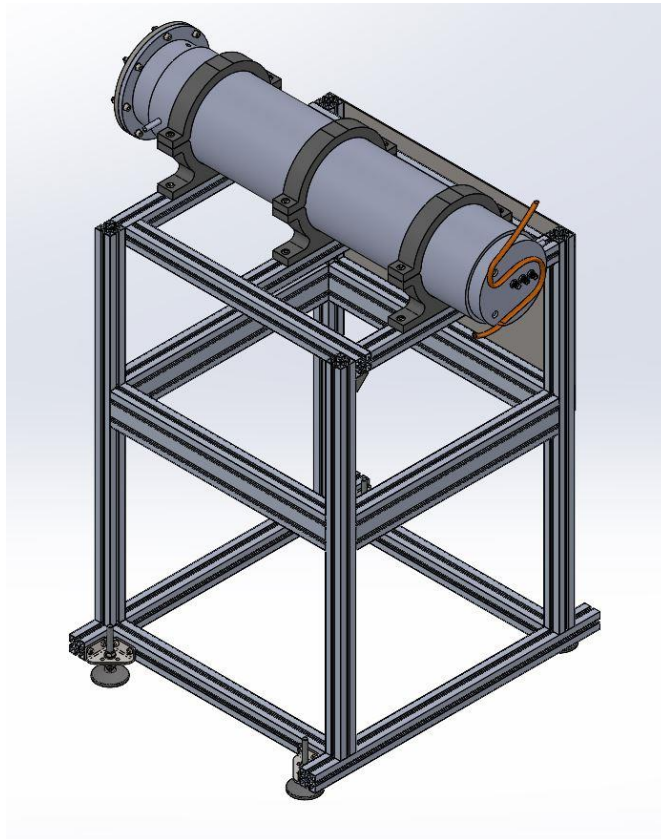


2. ábra A 16, és a 85% fémport tartalmazó nyomtatószálak röntgen CT felvétele

Szinterelő kemence építése

A kinyomtatott próbatesteket a fent leírt megfontolások alapján szinterelni kell. A szinterelés alatt a nyomtatáshoz használt PLA mátrixanyag kiég, porózus szerkezetet hagyva hátra. Az 1. képletet jobban megvizsgálva láthatjuk, hogy az elektromos vezetőképesség (σ) a számlálóban van, tehát a kívánatos nagy zT szorzat az elektromos vezetőképességgel egyenes arányban áll. A por gyártás során a szemcsék felületén elengedhetetlenül kialakul oxid réteg. Ez az oxidréteg egyrészt gátolja a diffúziós folyamatokat a szemcsék határfelületén, másrészt csökkenti a vezetőképességet. A mintákat tehát egy olyan szinterelő kemencében kell kiégetnem, ahol az atmoszféra egyrészt inert gázból, - leginkább Argonból- áll, de tartalmaznia kell redukáló gázt is. A kemence építésének tervezési szakasza befejeződött, jelenleg az összeállításon dolgozom.

A kemence 3D modellje a 3. ábrán látható



3. ábra A tervezett szinterelő kemence 3D modellje

Anyagtudományi-kutatási szakasz

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 ötvözetrel 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. A röntgen diffrakciós eredmények tükrében (lásd: 3 féléves munkbeszámoló) CrMnFeCoNi összetételű ötvözetrel fogok foglalkozni tovább, mert ennek az ötvözetnek maradnak meg a HEA tulajdonságai nagyenergiás őrlés és további ötvözés hatására.

A nagy termo-elektromos együtthatót az XYZ összetétel által lehet biztosítani, úgy, hogy 1/3 arányban teszünk az ötvözethez korai átmeneti fémeket (X), 1/3 arányban kései átmeneti fémeket (Y), és 1/3 arányban ónt vagy antimont (Z) a félvezető tulajdonság elérése végett. Az összevegyérték elektron számnak 18-nak kell lennie.

A 4. félév során elkészítettem számos ilyen ötvözetet mechanikai őrléssel, de sajnos a termoelektromos mérésekre várnom kell addig, amíg a szinterelő kemence elkészül. A nyers pormintákból készített pasztillákon már végeztem előzetes termoelektromos méréseket, de addig azok nem relevánsak, mivel nincsenek szinterelve.

Tanulmányi tevékenység:

Rácshibák II Dr.Gubicza Jenő előadásában

Korszerű mérési módszerek Dankházi Zoltán előadásában

Részt vettem egy intenzív 3D modellező tanfolyamon, ahol a SolidWorks modellező programmal ismerkedtem meg

A Wigner Fizikai Kutatóközpont webináriumainak rendszeres látogatója vagyok

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

Publikáció írás alatt (társszerzőként)

Development of high entropy alloy coating by additive technology

Budapest 2021-05-31

PhD Hallgató

Gulyás Gábor