TÜBİTAK

Magnezyum Esaslı Amorf Alaşımların Üretilmesi, Mekanik Özeliklerinin ve Hidrojen Depolama Kapasitelerinin İncelenmesi.

Program Kodu: 1001

Proje No: 114M457

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN

Araştırmacılar:
Yrd. Doç. Dr. Celal KURŞUN
Doç. Dr. Yücel GENÇER
Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI

EKİM 2017
KAHRAMANMARAŞ

ÖNSÖZ

Günümüzde, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de enerjiye duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Hızlı sanayileşme ve nüfus artışı dikkate alındığında bu ihtiyacın artarak devam etmesi tahmin edilmektedir. Enerji ihtiyacındaki bu hızlı artış, yeni enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Buna bağlı olarak çevre dostu olarak bilinen, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanılması son yıllarda artmaya başlamıştır. Özellikle gelişmiş ülkelerde yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olarak bilinen güneş ve rüzgar enerjisi önemli ölçüde kullanılmaya başlamıştır. Bunun yanında hidrojenin de bir enerji kaynağı olabileceği tahmin edilmektedir ve bu konudan yapılan araştırmalar her geçen gün artarak devam etmektedir. Birçok gelişmiş ülke bu konulardaki araştırmalara hız vermiş ve bu araştırmalar için önemli miktarda fonlar ayırmıştır. Diğer taraftan ülkemiz enerji konusunda dışa bağlı bir ülkedir. En önemli enerji kaynağımız olan petrol ve doğal gazın önemli oranını ithal etmekteyiz. Ülkemizin içinde bulunduğu coğrafi koşullar, enerji ihtiyacımızı karşıladığımız komşu ülkelerle yaşadığımız sosyal ve siyasal sorunlar enerjide dışa bağlılığı en aza indirmeyi zorunlu hale getirmektedir. Ülkemizin petrol ve doğal gaz rezervi ihtiyacımız çok altındadır. Bu nedenlerden dolayı çevreye zarar vermeyen, temiz, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaştırılması ve enerji çeşitliliğinin artırılması önem arz etmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneş ve rüzgar enerjisini son yıllarda az da olsa kullanmaya başladık. Bunun yanında, doğadan bol miktarda bulunan, kolayca üretilebilen ve çevre dostu olan hidrojenin bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliğinin ve depolama yöntemlerinin araştırılmasına yeteri kadar önem verilmelidir.

Projemizde Magnezyum esaslı amorf ve nanokristal alaşımlar üretilmiş ve üretilen bu alaşımların mekanik özellikleri ile hidrojen depolama kapasiteleri incelenmiştir. Bunun için Mg-esaslı alaşımlar olarak $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Ag_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Si_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Nd_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}La_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}B_x$ (x= 1, 2, 3 veya 5) alaşımları seçilmiştir. Bu alaşımlar, yeterli ve detaylı bir literatür araştırması yapıldıktan sonra belirlenmiş ve alaşımı oluşturacak elementlerin oranları kararlaştırılmıştır. Seçilen alaşımlar hızlı katılaştırma tekniği ile amorf şeritler halinde ve mekaniksel alaşımlama tekniği ile kısmi amorf ve nanokristal tozlar halinde üretilmiştir. Her iki teknikle üretilen alaşımların hidrojen depolama kapasiteleri ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Malzemelerin bazı özellikleri mikro yapıya da bağlı olduğundan bu alaşımların mikro yapıları ve ısısal davranışları da incelenmiştir. Bu proje TÜBİTAK tarafından 114M457 kodu ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN
Yrd. Doç. Dr. Celal KURŞUN
Doç. Dr. Yücel GENÇER
Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ i
İÇİNDEKİLER ii
ÇİZELGELER LİSTESİ iv
ŞEKİLLER LİSTESİ v
ÖZET ix
ABSTRACT x

1. BÖLÜM
GİRİŞ

1.1.Giriş 1
1.2. Mg-esaslı Amorf ve Nanokristal Alaşımlar 4
1.3. Nanokristal ve Amorf Malzemeler 9
1.4. Amorf ve Nanokristal Alaşımların Üretim Teknikleri 10

2. BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Giriş 15
2.2. Alaşımların Üretilmesi 15
2.2.1. Normal Katılaştırma 15
2.2.2. Hızlı Katılaştırma 17
2.2.3. Mekaniksel Alaşımlama 18
2.3. Alaşımların İncelenmesi 21
2.3.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD) Analizi 21

2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Optik Mikroskobu (OM) İncelemesi 22

2.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....22

2.3.4. Mekaniksel Özelliklerin İncelenmesi 23

2.3.4.1. Mikro Sertlik Analizi 23

2.3.5. Hidrojen Depolama Kapasitesinin Ölçülmesi 25

3. BÖLÜM
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Giriş.....27

3.2 Mekaniksel Alaşımlama ile Üretilen Alaşımların Sonuçları 27

3.2.1 Toz Alaşımların XRD Sonuçları 27

3.2.2 Toz Alaşımların SEM Sonuçları 35

3.2.3 Toz Alaşımların EDX Sonuçları 43

3.2.4 Toz Alaşımların DSC Sonuçları 48

3.2.5 Toz Alaşımların Kristal Boyutu İncelemesi 51

3.2.6 Toz Alaşımların Mekanik Özelliklerin İncelenmesi 56

3.3 Normal Katılaştırma İle Üretilen Külçe Alaşımların Sonuçları 57

3.3.1 Külçe Alaşımların XRD Sonuçları 57

3.3.2 Külçe Alaşımların SEM Sonuçları 63

3.3.3 Külçe Alaşımların SEM Sonuçları 66

3.3.4 Külçe Alaşımların Optik Mikroskop İncelemesi 72

3.3.5 Külçe Alaşımların Elastik Modül ve Yoğunluk Ölçüm Sonuçları 74

3.3.6 Külçe Alaşımların Mikro Sertlik Sonuçları 76

3.4 Hızlı Katılaştırma ile Üretilen Şerit Alaşımların Sonuçları 79

3.4.1 Şerit Alaşımların XRD Sonuçları 79

3.4.2 Şerit Alaşımların SEM Sonuçları 82

3.4.3 Şerit Alaşımların EDX Sonuçları 83

3.4.4 Şerit Alaşımların Mikro Sertlik Sonuçları 86

3.5 Toz ve Şerit Alaşımların Hidrojen Depolama Kapasiteleri 88

3.5.1 Toz Alaşımların Hidrojen Depolama Kapasiteleri 88

3.5.2 Şerit Alaşımların Hidrojen Depolama Kapasiteleri 92

3.6 Sonuç ve Öneriler 98

3.6.1 Sonuç 98

3.6.2 Öneriler 101

KAYNAKLAR 102

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Toz alaşımların üretim parametreleri. 14

Çizelge 2.1. Hızlı katılaştırma tekniği ile elde edilen Mg-esaslı alaşımların üretim parametreleri 14

Çizelge 3.1. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının alaşımlama süresine göre kristal boyutundaki değişim değerleri. 52

Çizelge 3.2. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ toz alaşımlarının alaşımlama süresine göre kristal boyutundaki değişim 54

Çizelge 3.3. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımlarının alaşımlama süresine göre kristal boyutundaki değişim değerleri. 55

Çizelge 3.4. İndüksiyon ergitme yöntemiyle hazırlanan alaşımların elastik modül ve yoğunluk değerleri. 75

Çizelge 3.5. İndüksiyon ergitme yöntemiyle hazırlanan alaşımların ortalama sertlik değerleri.....77

Çizelge 3.6. Hızlı katılaştırma ile üretilen
şerit alaşımlara ait ortalama sertlik değerleri. 87

Çizelge 3.7. Önceki çalışmalarda elde edilen alaşımların
mikrosertlik değerleri....88
Çizelge 3.8. Önceki çalışmalarda elde edilen farklı alaşımların
Hidrojen depolama kapasiteleri 97

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. (a) Eriyik döndürme cihazı, (b) Şerit üretilme esnasındaki görüntüsü 12

Şekil 1.2. Eriyik döndürme (melt-spinning) tekniğiyle üretilmiş amorf bir şerit 12

Şekil 1.3. Planeter bir öğütücü, Fritsch Pulverisette- 5....14

Şekil 1.4. Cihaz içerisindeki disk ve haznelerin hareket yönleri
saat ibresi ve tersi yönde oklarla gösterilmiştir 14

Şekil 2.1. Projede kullanılan Hızlı Katılaştırma sistemi....18

Şekil 2.2. Fritsch Pulverisette-5 markalı planeter öğütücünün
(a) iç kısmının görüntüsü (b) dış kısmının görüntüsü 19

Şekil 2.3. Vakumlu ve argon atmosferli glove box 19

Şekil 2.4. Mekaniksel öğütme işlemi (a) öncesindeki ve (b) sonrasındaki öğütme
haznesi ile bilyelerin durumu....20

Şekil 2.5. Philips X`Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazı 21

Şekil 2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 22

Şekil 2.7. Perkin-Elmer Sapphire DSC ve Perkin-Elmer Diamond TG/DTA cihazları 23

Şekil 2.8. Toz numuneleri kalıplamada kullanılan presleme cihazı....24

Şekil 2.9. Zımparalama-Parlatma cihazı 24

Şekil 2.10. Derinlik duyarlı dinamik ultra mikrosertlik cihazı 25

Şekil 3. 1. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının XRD grafiği....29

Şekil 3. 2. Toz alaşımların XRD grafiği (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_{1;}$ (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_{2}$;
(c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_{3;}$ (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_{5}$ 31

Şekil 3. 3. Toz alaşımların XRD grafiği (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_{1;}$ (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_{2}$;
(c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_{3;}$ (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_{5}$....34

Şekil 3.4. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre

SEM fotoğrafları (a) 0 saat; (b) 2 saat; (c) 25 saat;
(d) 75 saat; (e) 145 saat 36

Şekil 3.5. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}Si_1$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları (a) 0 saat; (b) 2 saat;
(c) 25 saat; (d) 75 saat; (e) 145 saat 38

Şekil 3.6. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları
(a) 5 saat; (b) 25 saat; (c) 50 saat; (d) 75 saat 39

Şekil 3.7. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları
(a) 5 saat; (b) 25 saat; (c) 50 saat; (d) 75 saat 40

Şekil 3.8. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_5$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları
(a) 5 saat; (b) 25 saat; (c) 50 saat; (d) 75 saat 41

Şekil 3.9. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları(a) 5 saat; (b) 25 saat;
(c) 50 saat; (d) 75 saat 42

Şekil 3.10. Toz alaşımların 145 saatlik alaşımlama sonrası
SEM-EDX analiz sonucu (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ 44

Şekil 3.11 Toz alaşımların 75 saatlik alaşımlama sonrası
SEM-EDX analiz sonucu (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$;
(c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$; (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ 47

Şekil 3.12 Toz alaşımların DSC grafikleri (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$;
(b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$; (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ 50

Şekil 3.13 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişim. 52

Şekil 3.14 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$; $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ toz alaşımlarının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişim. 53

Şekil 3.15 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımlarının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişim 55

Şekil 3.16 75 saatlik mekaniksel alaşımlama sonrası elde edilen tozların mikrosertlik değerleri
a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$; b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$; c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ 56

Şekil 3.17 Ergitme ve döküm ile üretilmiş alaşımların dökülmüş haliyle XRD desenleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ 59

Şekil 3.18 Ergitme ve döküm ile üretilmiş alaşımların dökülmüş haliyle XRD desenleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ 61

Şekil 3.19 Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Cu_5$ alaşımından dökülmüş haliyle elde edilen XRD deseni 62

Şekil 3.20 Dökülmüş haldeki külçe $Mg_{65}Ni_{20}Y_{1-X}Ag_X$ serisi alaşımların SEM görüntüleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ 64

Şekil 3.21 Dökülmüş haldeki külçe $Mg_{65}Ni_{20}Y_{1-X}Nd_X$ serisi alaşımların SEM görüntüleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$,(c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ 65

Şekil 3.22 Dökülmüş haldeki külçe $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının SEM görüntüsü 65

Şekil 3.23 Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımının dökülmüş haliyle SEM görüntüsü ve bu numunenin belirli noktalarından alınmış SEM-EDS spektrumları; (a) SEM görüntüsü, (b) Nokta 1, (c) Nokta 2, (d) Nokta 3 67

Şekil 3.24 Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ alaşımının dökülmüş haliyle SEM görüntüsü ve bu numunenin belirli noktalarından alınmış SEM-EDS spektrumları;(a) SEM görüntüsü, (b) Nokta 1, (c) Nokta 2, (d) Nokta 3, (e) Nokta 4 70

Şekil 3.25 Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının dökülmüş haliyle SEM görüntüsü ve bu numunenin belirli noktalarından alınmış SEM-EDS spektrumları; (a) SEM görüntüsü, (b) Nokta 1, (c) Nokta 2, (d) Nokta 3 72

Şekil 3.26 Dökülmüş haldeki külçe alaşımların OM görüntüleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ 73

Şekil 3.27 Dökülmüş haldeki külçe alaşımların OM görüntüleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ 73

Şekil 3.28 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ dökülmüş külçe alaşımın OM görüntüsü 74

Şekil 3.29 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımı üzerinde farklı noktalarda oluşturulan Vickers sertlik izlerini gösteren mikroyapı görüntüsü 78

Şekil 3.30 Şerit alaşımların XRD grafiği (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$; (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$; (e) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$; (f) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ 82

Şekil 3.31 Şerit alaşımların SEM görüntüleri (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$; (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ (e); $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ (f) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ 83

Şekil 3.32 Şerit alaşımların EDX analizleri (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$; (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ (e); $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ 86

Şekil 3.33 Toz halinde üretilen alaşımların şarj-deşarj eğrileri a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ ve e) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ 91

Şekil 3.34 Toz numunelerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim grafiği 92

Şekil 3.35 Şerit halinde üretilen alaşımların şarj-deşarj eğrileri a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$, d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ e) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ ve f) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ 95

Şekil 3.36 Şerit alaşımların 10 çevrim boyunca deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması 96

ÖZET

Enerji talebi tüm dünyada hızla artmaktadır**.** Bu talebin gelecekte artarak devam etmesi beklenmektedir. Diğer taraftan mevcut enerji kaynaklarının sınırlı olması, yeni enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi, hidrojenin de gelecek için potansiyel enerji kaynaklarından biri olabileceği beklenmekte ve dolaysıyla bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Hidrojenin bir enerji kaynağı olarak günlük kullanımı için, basit ve güvenli bir şekilde depolanma metotlarının bulunması gereklidir. Ne yazık ki, şimdiye kadar hidrojeni güvenli bir şekilde depolayacak yeterli bir teknik bulunamamıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar hidrojenin metallerde ve alaşımlarda çeşitli formlarda özellikle hidrür olarak depolanabileceğini göstermiştir. Amorf ve nanokristal malzemeler, özellikle de Mg-esaslı amorf ve nanokristal alaşımlar, yüksek hidrojen depolama kapasitesi, düşük özgül ağırlığı, zengin doğal kaynak ve düşük maliyetten dolayı, hidrojen depolama uygulamaları için oldukça umut vericidir.

Bu durumlar dikkate alınarak, bu projede Mg-esaslı amorf veya nanokristal alaşımlar üretilmiş ve hidrojen depolama kapasiteleri ile mekanik özelliklerinin incelenmiştir. Bu amaç için, Magnezyum esaslı $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Ag_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Si_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Nd_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}La_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}B_x$ (x= 1, 2, 3 veya 5) alaşımlar seçilmiştir. Bu alaşımlar hızlı katılaştırma tekniği ile amorf şeritler halinde ve mekaniksel alaşımlama tekniği ile kısmi amorf ve nanokristal tozlar halinde üretilmiştir. Hızlı katılaştırılmış şeritler yaklaşık 4-5 mm genişliğinde ve 20-80 μm kalınlığındadır. Mekaniksel alaşımlama işlemi oda sıcaklığında, 300 rpm dönme hızında 20:1 bilye-toz oranı ile elde edildi.

Alaşımların amorf/nanokristal doğası X-ışını difraksiyonu (XRD) ile karakterize edildi. Mikroyapısal, incelemeler numuneler hazırlandıktan sonra, optik mikroskobu (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Alaşımların ısısal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile yapıldı Alaşımların mekaniksel özellikleri oda sıcaklığında mikrosertlik ve elastik modül testleri ile incelendi. Alaşımların hidrojen depolama özellikleri elektrokimyasal yolla yapıldı. Mekaniksel alaşımlama sonucunda alaşımlarda kısmi amorf yapı gözlendi ve uzun süreli alaşımlama işlemi ile nanokristal yapının oluşumu ile sonuçlandı. Amorf alaşım sadece hızlı katılaştırma ile elde edildi. Hızlı katılaştırma ile amorf olarak elde edilen alaşımların hidrojen depolama kapasiteleri, mekaniksel alaşımlama ile elde edilen tozlarınkinden daha yüksek olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: Alaşım**,** Mg-esaslı alaşım, hızlı katılaştırma, mekaniksel alaşımlama, hidrojen depolama,

ABSTRACT

The energy demand is increasing rapidly all over the world. This demand is expected to continue increasing in the future. On the other hand, the world reserves of existing energy sources are limited and has made it necessary to investigate new sources of energy. Therefore, it is expected that hydrogen would be as one of the potential energy sources like solar energy and wind energy for the future, and there are many studies on this subject. For daily use as an energy source of hydrogen, it is necessary to find a simple and safe method for its storage. Unfortunately, no sufficient technique has been found to safely store the hydrogen until now. Recent studies have shown that hydrogen can be stored in various forms, especially in hydrides in metals and alloys. Therefore amorphous and nanocrystalline materials speciffically Mg-based amorphous and nanocrystalline alloys are very promising for hydrogen storage applications because of their high hydrogen storage capacity, lower specific weight, rich natural resource, and low cost.

Considering these situations, in this project Mg-based amorphous or nanocrystalline alloys were produced and their hydrogen storage capacity and mechanical properties were investigated. For this aim, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ and Mg-based $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Ag_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Si_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Nd_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}La_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}B_x$ (x= 1, 2, 3 or 5) alloys have been chosen. These alloys were produced by using rapid solidification method as amorphous ribbons and mechanical alloying method as nanocrystalline powders. The rapidly solidified ribbons were typically 4–5 mm in wide and 20–80 μm in thickness. The mechanical alloying was performed at room temperature at the rotation speed of 300 rpm with a ball to mass powder ratio of 20:1. The amorphous/nanocrytalline natures of the alloys were characterized by X-ray diffractometry (XRD) technique. Microstructural examination was performed by employing an optical microscope (OM) and a scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) after grinding, polishing and wet etching of the samples. Thermal behavior of the alloys was examined using differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical properties of the alloys at room temperature were identified by microhardness and elastic modulus tests. Hydrogen storage properties of alloys were measured electrochemically. Mechanical alloying of the Mg-based alloys resulted in the formation of partial amorphous phase and a long time milling of the alloys also resulted in the formation of nanocrystalline phases. Therefore amorphous alloy obtained only by rapid solidification technique. The hydrogen storage capacities of amorphous alloys obtained by rapid solidification were found to be higher than those of powders obtained by mechanical alloying.

Keywords: Alloy, Mg-based alloy, rapid solidification, mechanical alloying, hydrogen storage

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Giriş

Günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası olan enerji tüm ülkelerin üretimlerinin en önemli girdilerinden biridir. Bir ülkenin üretimi, tükettiği enerji ile orantılıdır. Diğer taraftan enerji talebi tüm dünyada her geçen gün artmaktadır. Hızlı sanayileşme ve nüfusun artışı dikkate alındığında enerjiye olan ihtiyacın daha da artacağı ve enerji üretiminin daha da önemli hale geleceği açıktır. Benzer şekilde ülkemizin enerji tüketimi her yıl artış göstermektedir. Örnek olarak sadece elektrik enerjisindeki tüketime bakacak olursak; ülkemizdeki elektrik enerjisi tüketimi 2016 yılında 278,4 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir. Bu tüketim 2017 yılında % 4,7 oranında artmış ve 2023 yılına kadar yıllık artışın %4,8 olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir (http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik). Diğer taraftan günümüzde oldukça fazla kullanılan kömür, petrol ve doğal gaz gibi temel enerji kaynaklarının dünyadaki rezervlerinin sınırlı olması, aşırı kullanım nedeniyle fiyatlarının artması ve enerji üretiminde kullanılan fosil yakıtların çevreye zarar vermesi, çevre sorununun ve hatta ilkim sorununun ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu tür sorunların üstesinden gelebilmek için çevreye zarar vermeyen, kolayca elde edilebilen ve fiyatları nispeten düşük olan alternatif enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanılması önemli ve zorunlu hale gelmiştir. Bunun yanında, iklim değişikliğinin olumsuz sonuçlarının sınırlanabilmesi için enerji üretiminde öncelik ve ağırlık, fosil yakıtlara değil, çevre dostu, temiz, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına verilmesi gerekmektedir. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de enerji ihtiyacı çoğunlukla fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. 2017 yılı Temmuz ayı sonu itibariyle, ülkemizdeki elektrik üretimimizin, %34 'ü doğal gazdan, %31 'i kömürden, %24 'ü hidrolik enerjiden, %6'sı rüzgârdan, %2'si jeotermal enerjiden ve %3'ü diğer kaynaklardan elde edilmiştir (http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik). Bu oranları, kullandığımız diğer enerjilere genellediğimiz zaman benzer oranlarla karşılaşacağımız açıktır. Bu durum tükettiğimiz enerjini %65 inden fazlasını fosil yakıtlardan karşıladığımızı ortaya koymaktadır. Enerji bakımından dışa bağlılığımız da dikkate alındığında, yerli, yeni, yenilenebilir, temiz ve çevre dostu enerji kaynaklarının araştırılmasının ve kullanılmasının ne kadar önemli olduğunu açıkça ortaya çıkmaktadır.

Son yıllarda yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş ve rüzgar enerjisi kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanında hidrojenin de gelecek için temiz, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olabileceği beklenmekte ve dolaysıyla bu konu ile ilgili birçok çalışma

yapılmaktadır. Enerji üretiminde kullanılan fosil yakıtların aksine, hidrojen yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kolayca üretilebilmekte ve bir enerji olarak kullanıldığında ortaya çıkan atık madde, fosil yakıtların sebep olduğu CO ve CO_2 gibi çevreye zarar veren oluşumların aksine, çevreye hiçbir zararlı olmayan su buharı şeklinde olmaktadır. Diğer taraftan, hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji kapasitesine sahiptir. Örneğin, 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gazın veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir.

Çağımızda enerji üretimi ne kadar önemliyse, üretilen enerjinin güvenli bir şekilde depolanması ve istenilen bir şekilde ve zamanda kullanılması da bir o kadar önemlidir. Ne yazık ki, günümüzde büyük miktarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunmuş değildir. Eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin uygun bir şekilde depolanması mümkün olsaydı, enerji sorununu bir ölçüde çözmek mümkün olabilirdi. Günümüzde böyle bir imkan olmadığı için, daha fazla enerji üretimine ihtiyaç duyulmaktadır. Gelecek için önemli bir enerji kaynağı olması tahmin edilen hidrojen depolanabilir özelliğe sahip olmasına rağmen, ne yazık ki, şimdiye kadar hidrojeni güvenli bir şekilde depolayacak yeterli bir teknik bulunamamıştır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde metal ve alaşımlarda depolanabilmektedir. Gaz olarak depolandığında geniş bir hacim işgal etmekte ve dolaysıyla hacimsel depolanma yoğunluğu düşük olmaktadır. Örneğin, atmosfer basıncında 1 gram hidrojen gazı, 11 litrelik bir hacim işgal etmektedir. Diğer bir deyişle hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacim kaplamaktadır. Bunun yanında gaz olarak depolamada yüksek basınç nedeniyle tank ağırlıkları problem yaratmaktadır. Hidrojenin kapladığı hacmi küçülterek depolamak için gaz halinden sıvı hale dönüştürülmesi gerekmektedir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır. Hidrojen gazı yaklaşık -253 °C de sıvılaştırılarak depolanabilmektedir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojeni sıvılaştırarak depolamak uygun bir yöntem gibi görünmesine rağmen, bu yöntem sadece orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir. Hidrojen enerjisinin yaklaşık %25 i sıvılaştırma işlemi için harcandığından bu yöntem büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntemdir. Diğer taraftan hidrojenin katı olarak depolanmasının da mümkün olduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Son yıllarda özelliklede malzeme konusunda yapılan çalışmalar hidrojenin metallerde ve alaşımlarda çeşitli formlarda özellikle hidrür olarak depolanabileceğini göstermiştir. Bu malzemeler kendi özelliklerini bozmaksızın hidrojeni depolama ve belli şartlarda serbest bırakma yeteneğine sahiptir Bu durum hidrojeni bol miktarda depolayabilen ve depolanan hidrojenin kullanılabilmesi için uygun şartlarda serbest bırakabilen malzemelerin araştırılmasını önemli hale getirmiştir. Yapılan çalışmalarda amorf veya

nanokristal yapıdaki malzemelerin kristal yapıdaki özdeşlerine oranla daha fazla miktarda hidrojen depolayabilme kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Ancak hidrojen metallerde ve alaşımlarda hidrür olarak depolandığında ağırlık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırabilmek için daha düşük yoğunluğa sahip malzemelerde hidrojenin depolanması gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, Mg-esaslı amorf veya nanokristal alaşımların hidrojen depolama kapasitelerinin, diğer alaşımlara göre daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin, magnezyum ile hidrojen MgH_2 şeklinde hidrürler oluşturur ki bu ağırlıkça %7,6 hidrojen içerir. Diğer bir ifadeyle, magnezyum hacimce 1500 katından daha fazla hidrojeni bünyesinde tutabilir. Ancak, saf MgH_2 bileşiği yüksek bir termodinamiksel kararlılığa sahiptir ki bu çok düşük hidrojen emme- salıverme kinetiğine yol açar. Diğer bir deyişle, magnezyum hidrürlerin ayrışması için çok yüksek bir sıcaklığa (300 °C) ihtiyaç duyulur ki bu yüksek sıcaklık da, bu bileşiğin kullanımını çok ciddi olarak sınırlar. Dolaysıyla bu problemin üstesinden gelmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Özellikle Mg-esaslı amorf veya nanokristal alaşımların özelliklerini ve hidrojen tutma-salıverme performanslarını geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılması bir zorunluluktur. Bunun yanında Mg-esaslı alaşımlar mekaniksel özelliklerinin iyi olması, hafif (öz kütlesinin düşük olması) olması ve fiyat avantajlarından dolayı başta otomotiv sanayi olmak üzere sanayinin birçok alanında kullanılmaktadır. Bu durumlar dikkate alındığında hidrojeni katı olarak depolayabilen Mg-esaslı malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi, hem ekonomik ve hem de teknolojik olarak oldukça önemlidir ve ülke kalkınmasına büyük bir katkı sağlayacaktır

Son zamanlarda sanayide kullanılan malzemelerin özelliklerinin araştırılması, iyileştirilmesi, daha ucuza mal edilmesi, uygulama alanlarının araştırılması son derece önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bu konuda başta malzeme mühendisleri olmak üzere, kimyacılar ve fizikçiler yoğun bir çaba sarf etmektedir. Malzeme konusundaki bu araştırmaları desteklemek ve disipline etmek için birçok Üniversitede ***Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*** adı altında bölümler açılmıştır. Bu araştırmalar neticesinde malzemelerin özeliklerine etki eden faktörler belirlenmiş ve daha üstün özelliklere sahip alaşımlar üretilmiştir. Bunun yanında malzemenin özellikleri ile mikro yapısı arasında doğrudan bir ilişkinin varlığı ortaya konulmuş ve kısacası malzemelerin özelliklerinin, o malzemenin mikro yapısına da bağlı olduğu belirlenmiştir. Malzemelerin mikro yapılarının üretim şartlarına ve üretim tekniklerine bağlılığı anlaşıldıktan sonra, bir alaşımı elde etmek için farklı elementler, farklı oranlarda eklenerek veya üretim şartları/teknikleri kontrol altında tutularak/değiştirilerek alaşımın mikro yapısının ve dolaysıyla özelliklerinin modife edilebileceği anlaşılmıştır. Böylece, malzemelerin özelliklerini iyileştirmek veya istenilen mikro yapıda malzeme üretmek için birçok teknik geliştirilmiştir. Bu tekniklerin

en önemlileri ve en çok kullanılanları arasında hızlı katılaştırma tekniği ve mekaniksel alaşımlama teknikleri de vardır. Geliştirilen bu tekniklerle, mikroyapısı kristal yapıdaki karşıtlarından tamamen farklı olan amorf alaşımlar, nanokristaller ve kuazikristal gibi yeni alaşımlar keşfedilmiştir. Bu alaşımların bazı özelliklerinin kristal karşıtlarından daha iyi olduğu belirlenmiştir. Örneğin Al-esaslı amorf alaşımların mekaniksel özellikleri, Al ve Al-esaslı kristal yapıdaki alaşımların mekaniksel özelliklerinden daha iyidir. Aynı şekilde Fe-esaslı amorf veya nanokristal alaşımların manyetik özellikleri Fe ve Fe-esaslı alaşımlarınkinden daha iyidir. Mg ve Mg-esaslı alaşımlarlar hafif ve ucuz olmaları gibi avantajlara sahipken mekaniksel özelliklerinin düşük olması ve korozyon dirençlerinin zayıf olması gibi dezavantajları vardır. Bu alaşımların mekaniksel özelliklerini iyileştirmek ve korozyona karşı dirençlerini artırmak için Mg-esaslı amorf alaşımlar geliştirilmiştir. Mg-esaslı amorf alaşımların mekaniksel özellikleri ve korozyon dirençlerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu alaşımları daha da iyileştirmeye ihtiyaç vardır. Çünkü bu alaşımların kullanım alanları başta otomotiv sanayi olmak üzere, ev eşyalarından uzay teknolojisine kadar geniş bir alana yayılmıştır.

1.2. Mg-esaslı Amorf ve Nanokristal Alaşımlar

Magnezyum (Mg) düşük yoğunluğu (1.7 g/cm^3), yüksek özgül ısı kapasitesi ve yüksek ses absorbisyonu sayesinde birçok sektörde kullanılabilir bir metaldir. Alüminyum ve demirden sonra en çok bulunan element olan magnezyum, hafifliğinden dolayı özellikle havacılık ve otomotiv sektöründe tercih edilen bir metaldir. Ancak yüksek maliyeti yanında, korozyon direncinin düşük olması, kolay oksitlenmesi ve bazı mekaniksel özelliklerinin zayıf olmasından dolayı alüminyum kadar uygulama alanı bulamamıştır. Mg nin özelliklerini iyileştirmek için Mg-esaslı ikili, üçlü ve çoklu alaşımlar üretilmiştir. Mg en çok; Zn, Cu, Al ,Zr ve toprak alkaliler gibi elementlerle alaşım oluşturmaktadır. Bu elementlerle oluşturulan alaşımların özellikleri saf magnezyumun özelliklerinde oldukça iyidir. Bu alaşımlarda Mg oranı yüksek tutulmaya çalışılmıştır. Diğer taraftan literatürlerde Mg-esaslı amorf veya nanokristal alaşımlar konusunda oldukça fazla çalışma vardır. Çalışmaların çoğunda Mg-esaslı alaşımların mikroyapısı, ısısal davranışları, mekanik özellikleri ve hidrojen depolama kapasiteleri gibi özellikler araştırılmıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar detaylıca ve titizlikle incelendiğinde Mg-Cu-Y esaslı alaşımların ve Mg-Ni-(Y, Nd) esaslı alaşımların daha çok çalışıldığı görülmektedir. Literatürlerden Mg-Cu-Y (Gogebakan, 2011; Francois, 2010), Mg-Ni-Y (Zhang, 2015; Masanori, 2006), Mg-Ni-Nd (Gonzalez, 2012; Cao, 2015) gibi üçlü alaşımların daha fazla çalışıldığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, bu alaşımların amorf veya

nanokristal olarak elde edilmelerinin diğer alaşımlara göre daha kolay olması ve bazı özelliklerinin üstün olmasıdır. Bu alaşımlardaki elementlerin oranları değiştirilerek veya üçlü alaşıma dördüncü bir element daha eklenerek alaşımlar oluşturulmuş ve özelliklerinde meydana gelen değişiklikler ve bu değişikliklerin nedenleri ve alaşımın mikroyapısı ile ilişkisi araştırılmıştır. Diğer taraftan Mg-esaslı amorf ve nanokristal yapılı alaşımlara olan ilginin bir nedeni de, bu alaşımların hidrojen depolama kapasitesinin diğer alaşımlara göre yüksek olmasıdır. Bunun yanında Mg-esaslı alaşımların hidrojeni depolama ve depolanan hidrojenin istenilen koşullarda serbest bırakılması da önemlidir. Çalışmaların birçoğunda Mg-esaslı alaşımların hidrojen depolama ve hidrojeni tutma-salıverme kinetiği araştırılmıştır. Aşağıda özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarla ilgili bilgi verilmektedir.

2011 yılında Yang-Huan Zhang ve çalışma arkadaşları (Yang-Huan Zhang, 2011) hızlı katılaştırma ile amorf ve nanokrsital yapıda üretilen $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının hidrojen depolama kapasitesini ve kinetiğini incelemiştir. Amorf yapıda üretilen alaşımların hidrojen depolama kinetiğinin kristal yapıdaki alaşımlardan daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir. Tianxu Zheng ve çalışma arkadaşları Mg-Al-Sn-Mn alaşımının elektrokimyasal özelliklerini incelemişler ve hidrojen depomla kapasitesinin alaşımın mikro yapısına bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Tianxu Zheng, 2018). 2017 yılında Lishuai Xie ve arkadaşları (Lishuai Xie, 2017) Mg-20Ce, Mg-5Ni-15Ce, Mg-10Ni-10Ce ve Mg-20Ni (wt.%) alaşımlarında hidrojen depolama kinetiğini araştırmışlardır. Hidrojen depolamada MgRE bileşiğinin önemli olduğunu ve Mg-5Ni-15Ce alaşımının Mg-10Ni-10Ce alaşımında daha fazla hidrojen depoladığını belirtmişlerdir. Bunun nedenini Ce' nin alaşımdaki oranına bağlamışlar ve hidrojen ayrışma sıcaklığının 350 °C civarında olduğunu rapor etmişlerdir. Diğer taraftan 2017 yılında yapılan bir çalışmada $Mg_{70-x}Ce_{10}Ni_{20}Cu_x$ (x = 3, 7.5, 10) alaşımları hızlı katılaştırma ile üretilmiş ve Cu oranının hidrojen depolama kinetiklerine etkisi incelenmiştir (Chi Zhang, 2017). Bu inceleme sonucunda Cu oranının artması ile hidrojen depolama kinetiğinde bir iyileşmenin gözlendiği rapor edilmiştir. Bunun yanında Cu oranının arması ile hidrojen ayrışma sıcaklığının düştüğü belirtilmiştir. Hidrojen depolama kapasitesinin; $Mg_{67}Ce_{10}Ni_{20}Cu_3$ alaşımı için 3.30 wt%H, $Mg_{62.5}Ce_{10}Ni_{20}Cu_{7.5}$ alaşımı için 3.25 wt%H, ve $Mg_{60}Ce_{10}Ni_{20}Cu_10$ alaşımı için ise 3.22 wt%H olduğu belirtilmiştir. Burada, hidrojeni depolayan ana element Mg olduğu için, Mg' nin alaşım içindeki oranının azalması ile hidrojen depolama kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir. Hidrojenin ayrışma sıcaklığı $Mg_{67}Ce_{10}Ni_{20}Cu_3$ için 602 K, $Mg_{62.5}Ce_{10}Ni_{20}Cu_{7.5}$ için 561 K ve $Mg_{60}Ce_{10}Ni_{20}Cu_{10}$ için ise 538 K şeklinde bulunmuştur. Bao Zhang ve arkadaşları ise (Bao Zhang, 2017) hızlı katılaştırma ile amorf ve nanokristal yapıda üretilen Mg-5Ni-3La alaşımının mikro yapısının hidrojen depolama özelliğine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada ise en yüksek hidrojen depolama kapasitesi

nanokristal yapıdaki alaşımda ölçülmüştür. Bunu sırasıyla kristal ve amorf yapı takip etmiştir. Aynı kompozisyona sahip nanokristal, kristal ve amorf alaşımın hidrojen depolama kapasitesi sırasıyla 5.8, 5.6 ve 5.4 wt% H şeklindedir. Nanokristal yapıdaki alaşımın daha fazla hidrojen depolayabilmesi alaşım içindeki nano boyutlu parçacıklardan ve çekirdek boyutundan kaynaklandığı tahmin edilmiştir. Knotek ve arkadaşları 2017 yılında Mg-Ni alaşımının hidrojen depolama özelliğini incelemişlerdir (Knotek, 2017). Bu çalışmada $MgNi_{10}$, $MgNi_{26}$ ve $MgNi_{35}$ alaşımları farklı metotlarla üretilmiş ve $MgNi_{26}$ alaşımının 1.5 wt%H ile en yüksek oranda hidrojen depoladığını gözlemişlerdir. Bunun nedenini $MgNi_{26}$ alaşımının mikro yapısında gözlenen ve yüksek oranda arayüzey sınırına sahip olan oldukça küçük ötektik yapıya bağlamışlardır. Bu alaşımdan hidrojenin ayrılma sıcaklığını 200 °C nin altında gözlemişlerdir. 2017 yılında yapılan diğer bir çalışmada RE-Mg-Ni-Co-Al (burada RE=La, Ce ve Y) alaşımlarının hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir (Zhang, 2017). Yapılan incelemede La, Ce ve Y oranlarının alaşımın hidrojen depolama özelliğini etkilediği ve LaMg ikili ve LaMgNi üçlü alaşımının 1.35-1.51 wt%H oranında hidrojen depoladığı gözlenmiştir. Alaşımların hidrojen depolama özellikleri ile ilgili yapılan diğer bir çalışmada Mg-La-Fe-H alaşımı mekaniksel alaşımlama ile hazırlanmış ve bu alaşımın oda sıcaklığında 5.0 wt% H depoladığı rapor edilmiştir (Chen,2017).

Magnezyum esaslı amorf ve nanokristal alaşımların mekaniksel özellikleri ile ilgili pek çok çalışma vardır. Bu çalışmalarda amorf ve nanokristal yapıdaki alaşımların mekaniksel özellikleri kristal yapıdaki karşıtlarından oldukça iyi olduğu belirtilmiştir. Bunu nedenleri özellikle nanokristal parçacıkların malzeme boyunca homojen olarak dağılması ve bunun da malzemeye uygulanan zora karşı önemli bir direnç oluşturmasıdır. Bilindiği gibi herhangi bir malzemenin mekaniksel davranışı, o malzemeye uygulanan kuvvete karşı malzemenin gösterdiği tepkidir. Temel olarak, bir malzemenin kendine uygulanan kuvvete karşı gösterdiği tepki sırasında maruz kaldığı hasarın derecesi, şekli veya nedenleri o malzemenin mekaniksel özellikleri hakkında genel bir bilgi edinmemizi sağlar. Herhangi bir katı malzemeye bir gerilim veya basınç uygulandığında, malzeme şekil değiştirmeye**,** başka bir deyişle deformasyona maruz kalır. Amorf ve nanokristal yapıdaki malzemelere uygulanan zora karşı oda sıcaklığında önemli bir direnç göstermekte ve bu zorun derecesine göre deformasyona maruz kalmamaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda ve özellikle kristallenme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bu alaşımlarda faz dönüşümleri gözlendiğinden ve dolaysıyla mikro yapıları tamamen değiştiğinden mekaniksel özellikler de zayıflamaktadır. Bununla ilgili yapılan çalışmada; hızlı katılaştırma ile amorf yapıda üretilen Mg-Cu-Y alaşımının oda sıcaklığındaki mikrosertlik değeri 309 HV olarak ölçülmüştür (Gogebakan, 2012). Daha sonra bu alaşım farklı sıcaklarda ısıtılarak faz dönüşümüne bağlı mikro yapısı

ve buna karşılık gelen mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. 423-480 K arasında alaşımın mikro yapısında önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve bu durumda mikrosertlik değeri 322-376 HV olarak ölçülmüştür. 500-650 K arası sıcaklıklarda alaşım faz dönüşümüne maruz kalmış ve amorf yapı; amorf+nanokristal yapıya dönüşmüştür. Bu duruma karşılık gelen mikrosertlik değeri 411-435 HV arasındadır. Burada sertlik değerinin artığı gözlenmiştir. Bunun nedeni amorf yapı içerisinde nanokristal parçacıkların homojen olarak dağılması olarak ifade edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise amorf yapı tamamen kristal yapıya dönüşmüş, malzeme tamamen kırılgan hale gelmiş ve mikrosertlik değeri düşmüştür. Burada şunu da belirtmekte fayda vardır. Malzemelere uygulanan zor neticesinde malzemeler ya **elastik** veya **plastik** deformasyona uğrarlar. Malzemeye uygulana yük, çekme ise malzemenin boyunda bir miktar uzama meydana gelir. Bunun aksine malzemeye uygulana yük basınç ise malzeme biraz kısalır. Uygulanan yük kaldırıldığında, malzeme eski boyuna tekrar dönüyorsa **elastik deformasyon**, eski boyuna tekrar geri dönmüyorsa **plastik deformasyon** meydana gelir. Başka bir deyişle **elastik şekil değiştirme (deformasyon) tersinirdir.** Bazı durumlarda bir malzemede hem elastik ve hem de plastik deformasyon meydana gelebilir. Elastik deformasyon, plastik deformasyondan önce gelir. Herhangi bir malzemeye uygulana yük altında malzemenin biraz uzaması veya kısalması **birim deformasyonu (strain)** oluşturur. Elastik şekil değiştirmeye karşı direnç, malzemenin elastik modülü (Young Modulu) olarak bilinir. Amorf malzemelerin bir kısmı süneksi (ductility**)** bir özellik gösterirken bir kısmı da kırılganlık/gevrek (brittle) özelliğe sahiptir. Oda sıcaklığında oldukça süneksi özellik gösteren bir malzeme yüksek sıcaklıklarda kırılgan hale gelebilmektedir. Bu durum malzemenin mikroyapısı ile ilgilidir. 2016 yılında yapılan bir çalışmada Mg-esaslı amorf alaşımların mekaniksel özellikleri incelenmiştir (Laws, 2016). Bu çalışmada Mg-esaslı alaşımların kırılganlık/gevrek (brittle) ve süneklikleri (ductility**)** de incelenmiştir. Çalışmada $Mg_{70}Zn_{30}$ alaşımının kırılgan, buna karşı $Mg_{75}Zn_{25}$ alaşımının ise süneksi yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada $Mg_{74}Zn_{21}Ca_5$ alaşımımım sünek ve $Mg_{70}Zn_{25}Ca_5$ ve $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ alaşımlarının kırılgan olduğu belirtilmiştir. Bu durum açıkça, alaşımı oluşturan elementlerde az bir farklılığın bile mekaniksel özelliği önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Burada gevrek malzemelerin elastik şekil değiştirme sınırından sonra plastik şekil değiştirmeye uğramadan aniden kırıldığını ve sünek malzemelerin ise önemli ölçüde plastik şekil değiştirmeden sonra büzülerek kırıldıklarını belirtmekte fayda vardır. Diğer taraftan bu alaşımların mikrosertlikleri de ölçülmüş ve $Mg_{75}Zn_{25}$ alaşımının mikrosertlik değeri 191 HV ve diğer alaşımlar sırasıyla $Mg_{70}Zn_{30}$ 220 HV; $Mg_{74}Zn_{21}Ca_5$ 206 HV, $Mg_{70}Zn_{25}Ca_5$ 210 HV, $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, 223 HV, $Mg_{74}Zn_{21}Al_5$ 191 HV, $Mg_{70}Zn_{25}Al_5$ 209 HV, $Mg_{77}Zn_{20}La_3$ 206 HV, $Mg_{72}Zn_{25}La_3$ 218 HV, $Mg_{85}Cu_5Y_{10}$ 205 HV, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 280 HV ve $Mg_{85}Ni_5Y_{10}$ 210HV olarak

ölçülmüştür. Bu sonuçlar mikrosertlik değerinin alaşımı oluşturan elementlere ve bu elementlerin oranlarına ne kadar bağlı olduğunu açıkça göstermektedir.

Konuyla ilgili benzer çalışmaların çoğunda alaşımların hidrojen depolama ve mekaniksel özelliklerinin; alaşımın mikro yapısına, alaşımının üretim tekniğine, alaşımın oluşturan elementlere ve bu elementlerin oranlarına bağlı olduğu ifade edilmiştir. Mg-esaslı alaşımlarda hidrojen depolama kapasitesinin diğer alaşımlar göre daha yüksek olduğu, bu özelliğin farklı elementler kullanılarak daha da artırılabileceği belirtilmiştir. Nanokristal yapılı alaşımlarda yüksek oranda arayüzey sınırı bulunduğundan, hidrojen depolama özelliklerinin iyi olduğu, bu özelliğin malzeme içerisinde homojen olarak dağılan nano boyutlu parçacıkların boyutlarının daha da azaltılarak artırılabileceği ve dolaysıyla bunun da alaşımı oluşturan elementlere, bu elementlerin oranlarına ve üretim tekniğine bağlı olduğu rapor edilmiştir. Benzer şekilde alaşımların hidrojen depolama özelliğine etki eden bu faktörlerin, mekaniksel özelliklerini de iyileştireceği belirtilmiştir. Amorf ve nano yapılı alaşımların mekaniksel özellikleri sıcaklığa da bağlıdır ve bu özellik düşük sıcaklıklarda (kristallenme sıcaklığının altında) artarken yüksek sıcaklıklarda azalmaktadır.

Projemizde bu durumlar dikkate alınarak hidrojeni katı olarak depolamak için kullanılan Mg-esaslı alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin kapsamlıca araştırılması yapılmıştır. Bunun için, önce $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımı incelenmiş ve sonra; $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ üçlü alaşımına Ag, Si, Nd La ve B elementleri sistematik bir şekilde eklenerek, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Ag_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Si_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Nd_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}La_x$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}B_x$ (x= 1, 2, 3 veya 5) şeklindeki alaşımlar hızlı katılaştırma ile ince şeritler halinde ve mekaniksel alaşımlama metodu ile tozlar halinde üretilmiştir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ üçlü alaşıma dördüncü element olarak eklenen Si hem yoğunluğu düşük olduğu için ve hem de alaşımların sertlik ve mukavemet gibi mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyeceği düşünüldüğü için seçilmiştir. Bor (B) ise, hem yoğunluğu düşük ve hem de ülkemizde oldukça fazla bulunmaktadır. Yapılan literatür çalışmalarında B içeren malzemelerin hidrojen depolama yeteneğinin yüksek olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan Ag, Nd ve La elementleri içeren Mg-esaslı amorf alaşımların hidrojen depolamasının incelenmesi konusunda fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, Ag, Nd ve La elementlerinin hidrojen depolamaya katkısının araştırılması önemlidir.

1.3. Nanokristal ve Amorf Malzemeler

Doğada bulunan katı maddeler genellikle kristal yapıdadır (Flowers, 1989). Kristaller düzenli bir atomik dağılıma sahiptir ve kristal yapıdaki katılarda atomların birbirlerine göre konumları tekrarlı bir düzen içerir. Kristal yapıdaki katıların özellikleri birbirlerinden farklıdır. Üstün özellikler gösteren bazı saf haldeki katılar sanayide yaygın olarak kullanılır. Ancak kristal yapıya sahip olan bu saf malzemelerin mekaniksel özellikleri gibi bazı önemli özellikleri genelde düşüktür. Saf katıların özeliklerini iyileştirmek, sertlik ve mukavemetlerini artırarak daha kullanışlı hale getirmek için saf haldeki birkaç element birbirleri ile birleştirilerek alaşımlar oluşturulur. Bunun için alaşımı oluşturacak elementleri eritilerek sıvı hale getirilmesi ve sonra homojen bir karışım sağlandıktan sonra tekrar katılaştırılması gerekmektedir. Bu şekilde oluşturulan alaşımlar kristal yapıda olmalarına rağmen, bazı özellikleri daha üstün hale gelebilmektedir. Diğer taraftan mühendislik uygulamalarında en çok kullanılan ve üzerinde durulan malzemeler alaşımlardır.
Malzemelerin mikro yapıları ile özellikleri arasında bir ilişkinin varlığı bilinmektedir. Dolaysıyla mikroyapıdaki değişiklik malzemelerin, başta mekaniksel ve fiziksel özellikler olmak üzere diğer özelliklerini de etkilemektedir. Bunun yanında yapılan çalışmalar, alaşımı oluşturan elementlerin oranları veya üretim teknikleri değiştirilerek malzemelerin mikroyapısının ve dolaysıyla özelliklerinin modife edilebileceğini göstermiştir. Böylece elde edilen alaşımın özellikleri alaşımı oluşturan elementlerden farklı ve bazen de daha iyi olabilmektedir. Bu nedenle alaşım konusunda pek çok çalışmalar yapılmış ve üstün özelliklere sahip alaşım grupları belirlenmiştir.

Deneysel şartlarda elde edilen bazı alaşımların kristal yapıda olmadığı tespit edilmiştir. Üstün özellikler sahip olan ve kristal yapıda olmayan bu alaşımların en çok bilinenleri amorf alaşımlar (Klement, 1960), kuazikristaller (Shechtman, 1984) ve nanokristallerdir. Nanokristaller, kristal boyutu 100 nm altında olan malzemeler olarak tanımlanır (Suryanarayana, 1995). Nanokristal malzemeler içerisinde oluşan oldukça küçük yapıdaki kristal yapının, malzeme içerisinde homojen olarak dağılması malzemelerin özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirmektedir. Bu tür malzemelerin özellikle mekanik özellikleri, aynı malzemenin kristal yapıdaki özdeşleri ile karşılaştırıldığında çok daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Bunun nedeni malzeme içerisindeki nano yapılı parçacıkların, malzemenin mekaniksel direncini artırmasıdır. Diğer taraftan nanokristal yapıdaki malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin de yüksek olduğu belirtilmiştir.

Amorf malzemeler, belirli bir kristal yapıya sahip olmayan alaşımlardır. Malzeme boyunca atomlar rastgele dağıldığından atomik periyodiklik yoktur. Bu malzemeler aynı zamanda

camsı metaller veya kristal olmayan alaşımlar olarak da adlandırılır. Laboratuar şartlarında hızlı katılaştırma ile elde edilebilen bu malzemelere hızlı katılaştırılmış malzemeler de denmektedir. Eritilen malzeme ani olarak katılaştırıldığı için bu malzemeler fiziksel yapı olarak katı, atomik yapı bakımından sıvılara benzemektedir. Mikroyapıları tamamen farklı olan amorf alaşımların özellikleri de kristal yapılı malzemelerin özelliklerinde farlıdır. Bu alaşımların özellikleri, kristal yapıdaki alaşımlardan çok daha iyidir. Yüksek mukavemet göstermeleri, korozyona karşı dirençlerinin iyi olması ve hafif olmaları en belirgin özelliklerindendir. Bu özelliklerinden dolayı otomotiv ve uçak sanayinde, iletkenlik, ısı kaybının az olması ve yüksek manyetik özellikleri bakımından elektrik ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Amorf alaşımlar; özellikle manyetik özelliği bakımından, başta güç dağıtım trafoları olmak üzere teyp, video ve kayıt sistemlerinin manyetik okuyucu yapımında kullanılmasıyla teknolojinin birçok alanında bu malzemeye ihtiyaç olmuştur (Göğebakan, 1998; Bhatti, 1989). Ancak bu alaşımlar yüksek sıcaklık gerektiren alanlarda kullanılacaksa alaşımın kristallenme sıcaklığının bilinmesi gerekmektedir. Çünkü bu alaşımlar yarıkararlı alaşımlardır ve yüksek sıcaklıklarda, oda sıcaklığında gösterdikleri özellikler kaybetmektedir. Özellikle kristallenme sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda kullanılmamalıdır.

1.4. Amorf ve Nanokristal Alaşımların Üretim Teknikleri

Amorf ve nanokristal alaşımlar ancak laboratuar şartlarında elde edilebilmektedir. Bu alaşımları elde etmek için birçok teknik geliştirilmiştir. Bu tekniklerden en çok kullanılanlar; Normal Katılaştırma, Hızlı Katılaştırma ve Mekaniksel Alaşımlama tekniğidir. Normal katılaştırma tekniği alaşım üretmek için kullanılan en eski katılaştırma tekniğidir. Bu teknikle alaşım üretmek için öncelikle alaşımı oluşturacak olan elementlerin erime sıcaklıkları ve yüksek sıcaklıklarda birbirleri ile olan etkileşimleri iyi bilinmelidir. Alaşımı oluşturacak olan elementlerin oranları belirlendikten sonra gerekli temizleme işlemi yapılarak malzemeler bir pota içine konulur. Malzemeler yüksek sıcaklıklarda eritilir ve homojen hale gelmesi sağlanır. Daha sonra katılaşmanın olabilmesi için sıcaklık düşürülür. Alaşımın tamamen katılaşabilmesi için belli bir süre beklenir. Bu teknikte soğutma hızı düşüktür ve genellikle 10 K/s civarındadır. Bu teknikte alaşımı oluşturan malzemelerin tamamının katılaşması için belli bir süre beklemek gerekmektedir ve bu uzun süre zarfında amorf yapı oluşamayabilmektedir. Ancak bazı alaşım grupları vardır ki normal katılaştırma ile kolayca amorf veya nanokristal yapıda elde edilebilmektedir. Normal katılaştırma ile alaşım üretirken oluşan alaşımın oksitlenmesini önlemek için katılaştırma işlemi vakumlu bir ortamda veya argon, helyum gibi oksitlenmeyi önleyebilen bir atmosfer altında gerçekleştirilir. Bu teknikle üretilen alaşımlar

genellikle külçe, çubuk, ince tel veya levha şeklindedir. Bu teknikle üretilen alaşımlar amorf yapıda değilse, hızlı katılaştırma tekniği kullanılarak amorf alaşım elde edilebilmektedir.

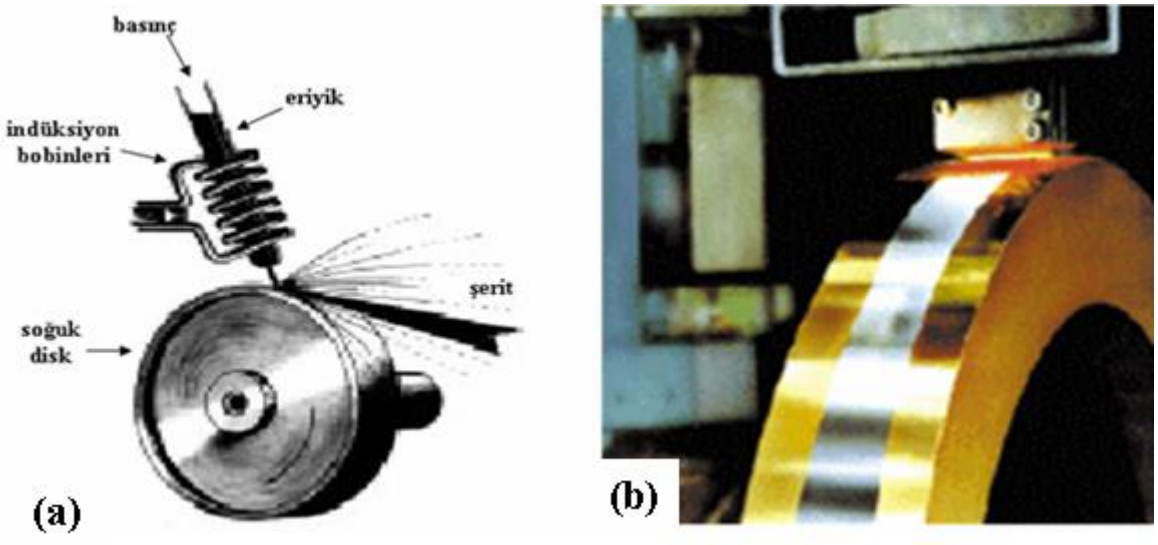
Amorf ve nanokristal malzemeleri elde etmek için kullanılan en yaygın teknik hızlı katılaştırma (Rapid Solidification) tekniğidir. Amorf alaşım üretmek için eritilen malzemelerin ani olarak katılaştırılması ve kristallenmenin önlenmesi gerekmektedir. Bu durumda alaşım katılaşırken, katılaştırma çok hızlı olduğundan, sıvı haldeki atomik dağılımını kısmen de olsa korunur ve atomların periyodik düzene geçmesi için yeterli zaman olmadığından kristal yapının oluşması önlenmiş olur. Birçok alaşım grubu bu teknikle başarılı bir şekilde amorf olarak üretilmiştir. Bu teknikle alaşımlar amorf, nanokristal veya kuazikristal yapıda üretilebildiği gibi, tekniğin diğer alaşım üretme tekniklerine göre bazı avantajları vardır. Bunlar;

i) Bir veya daha fazla metalin bir diğeri içindeki katı çözünürlüğünün önemli derecede artması.
ii) Tane boyutunun aşırı derecede küçülmesi.
ii) Mikroyapı içerisinde homojenliğin artması şeklindedir.

Hızlı katılaştırma tekniğinin birçok farklı metodu vardır ve bu metotların hepsindeki temel prensip; alaşımı oluşturacak malzemeler eritilerek sıvı hale getirildikten sonra ısı iletimi iyi olan bir hedefe (alt yüzeye) püskürtülerek veya düşürülerek, eriyiğin ısısının hızlı bir şekilde atılması esasına dayanır. Hızlı katılaştırma tekniğinin en çok kullanılan metodu Eriyik Döndürmedir (Melt-Spinning). Bu metot **Şekil 1.1**' de görülmektedir. Bu metotla alaşım üretmek için, malzeme eriyik haline geldikten sonra bir basınç uygulanarak, ısı iletimi yüksek olan bir döner disk üzerine püskürtülmesi sağlanır. Bu şeklide disk üzerine düşen eriyik ısısını kaybederek hızlı bir şekilde ince şeritler halinde katılaşır. Elde edilen şeritlerin boyu, genişliği ve kalınlığı, alt-yüzey olarak kullanılan döner diskin hızına ve yapıldığı maddeye, eriyiğe uygulanan basınca, pota deliğinin genişliği, pota–döner disk arası mesafe ve sıcaklık gibi hızlı katılaştırma sisteminin parametrelerine bağlıdır. **Şekil 1.2**' de eriyik döndürme tekniğiyle üretilmiş tipik bir şerit görülmektedir.

Hızlı Katılaştırma ile ince şeritler halinde elde edilen amorf malzemeler, kullanım amacına uygun olarak preslenerek külçe haline veya farklı geometrik yapıya dönüştürebilmektedir. Böyle bir durumda presleme sırasında kullanılacak sıcaklığın, amorf alaşımın kristallenme sıcaklığında daha düşük olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü amorf malzemeler yarı kararlıdır ve kristallenme sıcaklıklarının üstündeki sıcaklıklarda kararlı hale, yani kristal yapıya dönüşmektedir. Amorf yapıdan kristal yapıya dönüşen malzemelerin özellikleri de değişmektedir. Yani amorf yapıda sergilediği üstün özellikleri, kristal yapıya dönüştükten sonra kaybetmektedir. Diğer taraftan amorf alaşımların kontrollü kristallenmesi sonucu amorf

yapı içerisinde nanokristal parçacıklar oluşabilmekte ve bu nano yapılı parçacıklar malzemenin özelliklerinin daha da iyileştirmektedir.



Şekil 1.1. (a) Eriyik döndürme cihazı (b) Şerit üretilme esnasındaki görüntüsü.



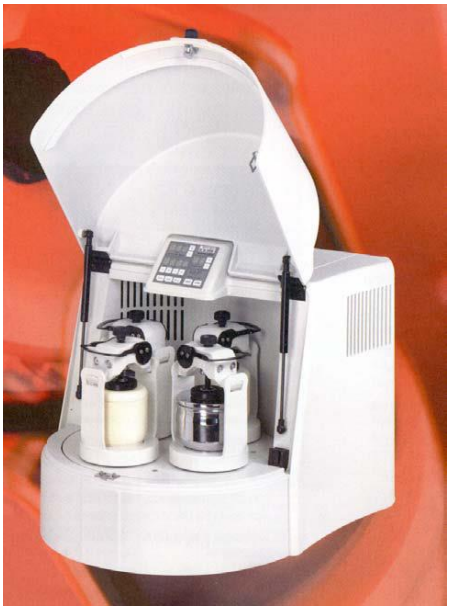
Şekil 1.2. Eriyik döndürme (melt-spinning) metoduyla üretilmiş bir amorf şerit.

Amorf ve nanokristal malzeme üretmek için kullanılan diğer önemli bir teknik Mekaniksel Öğütme (Mechanical Milling) ya da Mekanik Alaşımlama (Mechanical Alloying) tekniği olarak bilen ve malzemeleri toz halinde üreten tekniktir. Bu teknik, ısısal ve kimyasal işlemlere

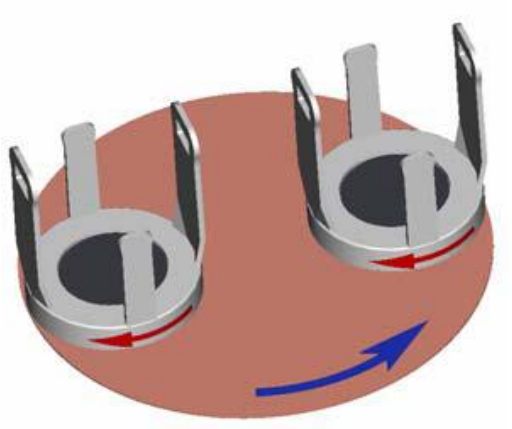
başvurmadan gerçekleştirilen bir katıhal reaksiyonudur. 1960 yıllarda geliştirilen bu teknik daha çok uzay sanayinde ihtiyaç duyulan malzemeleri karşılamak amacıya geliştirilen bir tekniktir. Günümüzde alaşım üretmek için ve özellikle de amorf, nanokristal veya kuazikristal malzeme üretmek için kullanılmaktadır. Bu teknik diğer tekniklerle kıyaslandığı zaman bazı avantajlarının olduğu görülür. Bunlardan en önemlisi, Diğer tekniklerle üretilmesi zor veya imkânsız olan alaşımlar bu teknikle üretilebilmektedir. Alaşım üretmek için alaşımı oluşturacak olan elementlerin eritilmesine gerek duyulmamaktadır. Erime sıcaklıkları birbirlerinden oldukça farklı olan bu nedenle eritme sırasında problem yaşanan elementler içeren alaşımlar bu teknik kullanılarak üretilebilmektedir. Bu tekniğin diğer önemli avantajları üretilecek malzeme miktarının istenilen miktar kadar fazla olması, alaşımlama işlemi belli periyotlarda yapıldığı işin işlem sırasında cihazda malzeme alınarak istenilen mikro yapının oluşup oluşmadığının kontrol edilebilir olması, istenilen mikroyapı oluşmadı ise işlemin devam ettirilmesi gibi avantajları vardır. Bunun yanında mekaniksel alaşımlama tekniği ile istenilen alaşımın elde edilebilmesi için, bu tekniğin parametrelerinin iyi belirlenmesi ve işlem süresince kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu tekniğin bazı önemli parametreleri şu şekildedir:

- Cihaz türü (Öğütücü tipi)
- Öğütücü malzemelerin (numune haznesi ve bilyelerin) özelliği
- Alaşımlama hızı ve süresi
- Bilye-toz oranı
- Deneysel atmosfer
- Alaşımlama sıcaklığı
- İşlem kontrol eleman.

Proje kapsamında mekaniksel alaşımlama tekniği ile toz halinde üretilen alaşımlar için **Şekil 1.3**' de görülen Fritsch Pulverisette-5 marka cihaz kullanılmıştır. Cihazda dört tane numune haznesi bulunduğundan, bir defa da her biri yaklaşık 100 gr olmak üzere dört farklı alaşım üretilebilmektedir. Taşıyıcı disk ve numune hazneler **Şekil 1.4**' de görüldüğü gibi ters yönlerde dönmektedir. Cihazın çalışması esnasında, taşıyıcı disk ile numune haznelerinin ters dönmesi ile bilyelerle tozlar sürekli çarpışarak alaşımlama süreci başlamış olur. Bu sürekli çarpışma neticesinde alaşımı oluşturacak olan tozların boyutları sürekli küçülür. Elementsel tozların boyutundaki bu küçülme belli bir seviyeye kadar devam eder. Bundan sonra ise yeteri kadar küçülen elementsel tozlar birbirleri içine difüze olması ile alaşım oluşmaya başlar. İstenilen mikro yapının oluşması için alaşımlama işleminin kontrollü bir şekilde devam etmesi gerekmektedir. Proje kapsamında üretilecek olan alaşımların üretim parametreleri **Çizelge 1.1**' de verilmiştir. Belirlenen bu parametreler ile hem alaşımlama süresi ve hem de istenilen mikro yapıyı elde etmek için gerekli süre aza indirilmiştir.



Şekil 1.3. Planeter bir öğütücü, Fritsch Pulverisette- 5 (Anonim, 2007c)



Şekil 1.4. Cihaz içerisindeki disk ve haznelerin hareket yönleri saat ibresi ve tersi yönde oklarla gösterilmiştir (Anonim, 2007c)

Çizelge 1.1. Toz alaşımların üretim parametreleri.

Disk dönme hızı (rpm)	300
Hazne yapısı	Sertleştirilmiş çelik
Hazne kapasitsi (ml)	250
Bilye yapısı	Sertleştirilmiş çelik
Bilyerin çapı (mm)	8
Bilye-toz ağırlık oranı	20:1
Proses kontrol maddesi	1 wt.% stearik asit
MA türü	Kuru
Atmosfer	Argon
MA zamanı (saat)	0 – 75

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Giriş

Mg-esaslı alaşımlar ve özellikle de Mg-esaslı amorf alaşımlar konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda amorf yapıda elde edilen Mg-esaslı alaşımların özellikleri araştırılmıştır. Son zamanlarda ise daha çok Mg-esaslı amorf alaşımların hidrojen depolama yetenekleri keşfedilmiş ve çalışmalar bu konuya odaklanmıştır. Mg-esaslı amorf alaşımların diğer amorf alaşımlara göre hidrojen depolama yeteneklerinin daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Daha iyi özellikler sahip ve hidrojeni daha fazla miktarda depo edebilen Mg-esaslı alaşımların üretilmesi, söz konusu özelliklere etki eden faktörlerin belirlenmesi ve pratikte kullanılabilirliğinin araştırılması konusunda yoğun bir çaba sarf edilmektedir. Mg-esaslı amorf alaşımı oluşturan elementlerin, bu elementlerin oranları ve alaşımı elde etme metodu alaşımın özelliğini etkiyen en önemli faktör olduğu belirtilmiştir. Projemizde bu durumları dikkate alarak Mg-esaslı $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Ag_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Si_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Nd_x$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}La_x$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}B_x$ (x= 1, 2, 3 veya 5) alaşımlar hızlı katılaştırma tekniği ile amorf şeritler halinde ve mekaniksel alaşımlama tekniği ile kısmi amorf ve nanokristal tozlar halinde üretilmiştir. Bu bölümde proje kapsamında araştırılması planlanan alaşımların üretilmesi ve söz konusu özelliklerin incelenmesi için yapılan deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

2.2. Alaşımların Üretilmesi

2.2.1. Normal Katılaştırma

Amorf alaşımları üretmenin bir yolu da normal katılaşmadır. Ancak bu teknikte katılaşma süresi uzun olduğu için her alaşım amorf olarak üretilememektedir. Mg-esaslı alaşımlar da normal katılaştırma ile amorf olarak üretilememiştir. Bu nedenle normal katılaştırma ile külçeler halinde üretilen alaşımlar daha sonra hızlı katılaştırma ile üretilmiştir. Diğer taraftan alaşımların hızlı katılaştırma ile üretilebilmesi için öncellikle normal katılaştırma ile külçeler halinde üretilmesi gerekmektedir. Bu sebeple $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}M_x$ (X=1, 2, 3, 5 ve M= Cu, Ag, Nd, Si, B, La) alaşım serisi yüksek saflıkta Mg (% 99,8), Ni (% 99,5), Y (% 99,8), Cu (% 99,6), Ag (% 99,7), Nd (% 99,5), Si (% 99,8), B (% 99,7), La (% 99,6), elementleri kullanılarak atmosfer kontrollü indüksiyon sisteminde hazırlanmıştır. Öncelikle hazırlanması planlanan alaşım

içeriğine göre temin edilen metal parçalar hassas terazi (Sartorius, 0,01 mg hassasiyet) ile tartılmıştır. Daha sonra bu metal parçacıkları, ergimiş metalin tahliyesi için tabanında delik bulunan özel olarak tasarlanmış alümina pota içerisine yerleştirilmiştir. Alümina pota tabanında bulunan bu deliğinin kapatılması için alümina stoper yerleştirilmiştir. Isıtma işlemine başlamadan önce alümina pota kontrollü atmosferde ergitme yapabilmek için yüksek sıcaklığa dayanıklı cam hücre içerisine alınmıştır. Cam odacık içerisine yüksek saflıkta argon (%99,99) üflenerek, ergitme sırasında açık atmosferden kaynaklı muhtemel metal oksitlenmenin engellenmesi hedeflenmiştir. Metaller ergitildikten sonra homojenliği sağlamak amacıyla alümina karıştırıcı çubuk yardımıyla ergimiş metal karışımı 30 saniye süre ile karıştırılmıştır. Ergimiş alaşım bakır plaka üzerine yerleştirilen 6 mm çapındaki cam tüp içerisine dökülmüştür. İndüksiyon ergitme sistemi her bir alaşım için yeniden hazırlanmış olup, her bir alaşımın hazırlanması sırasında kendinden önce hazırlanan alaşımdan kaynaklı kirliliği engellemek için yeni ergitme potaları ve alümina stoper çubukları kullanılmıştır.

Çubuk şeklinde elde edilen alaşımlar Struers marka hassas kesici yardımıyla dilimlenmiştir. Elde edilen alaşımlarda oluşan fazların tayini için Rigaku Dmax2200 marka X-ışınları kırınım (XRD) cihazı kullanılmıştır. Cu-Kα ışını kullanılarak 20 dereceden 100 dereceye kadar dakikada 1 derece tarama hızlarında ve çalışma değerleri 40 kV, 40 mA olacak şekilde analiz işlemleri yapılmıştır. Elde edilen XRD kırınımı sonuçları, yine cihaz bilgisayarında bulunan MDI Jade programı kullanılarak ilgili fazlar ile eşleştirme işlemeleri yapılmıştır. Mikroyapı incelemesi için, dilimlenen parçalar reçine kalıba alınmıştır. 80-1200 numaralı SiC parçacıklı zımpara kağıdı ile her bir numune zımparalanmış, daha sonra 3μm tane boyutunda alümina içeren süspansiyon ile parlatma işlemi uygulanmıştır. Mikroyapı incelemesi için ilk olarak Nikon Eclipse LV 100 marka optik mikroskop (OM) cihazı kullanılmıştır. Alaşımların sertliğinin tayininde Mitutoyo HM-220 marka mikrosertlik cihazı kullanılarak Vikers mikrosertlik izi oluşturmak için 50 gf yük uygulanmıştır. Daha sonra bu izlerin boyutları ölçülerek ortalama mikrosertlik değerleri hesaplanmıştır. Alaşımların detaylı mikroyapı incelemesi için taramalı elektron mikroskopu (SEM) (Philips XL30 FEI) ve elementel analiz için bu mikroskoba bağlı enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. Böylelikle ergitme ile üretilen her bir alaşımın kimyasal analizi yapılarak yaklaşık kimyasal bileşim tespit edilmiştir. Alaşımların elastik modül değerlerinin belirlenmesinde, çubuk şeklinde dökülen alaşımlardan 40 mm boyunda ve 7 mm çapında numuneler kesilip hazırlanmıştır. Bu numunelerin elastik modül ölçümleri rezonans frekans metodunu ile çalışan GrindoSonic Mk5 ile gerçekleştirilmiştir. Her bir alaşımdan en az beş ölçüm alınmıştır. Elastik modül değerlerinin tespiti için kullanılan alaşım numuneleri aynı zamanda alaşım yoğunluklarının hesaplanmasında da kullanılmıştır. Yoğunluk hesaplanmasında Arşimet prensibinden yararlanılmıştır. Ağırlık ölçüm işlemleri sırasında 0,01 mg hassasiyete sahip Sartorius marka bir terazi kullanılmıştır.

2.2.2. Hızlı Katılaştırma

Mg-esaslı alaşımları amorf olarak üretebilmek için hızlı katılaştırma tekniği kullanılmıştır. Bu teknikle alaşım üretmek için, normal katılaştırma ile külçe halinde elde edilen Mg-esaslı alaşımları küçük parçalara bölünerek yaklaşık 10 gramlık parçalar haline getirilerek hızlı katılaşma sisteminin numune haznesine yerleştirildi. Hızlı katılaştırma sisteminin fırını sıcaklığı alaşımların erimesini sağlayacak şekilde ayarlandı. Hızlı katılaştırma sisteminin en önemli özelliği eriyik haline gelen malzemenin ani olarak soğuk bir alt yüzeye düşürülerek oldukça kısa bir zaman diliminde katılaşmayı sağlamak olduğundan, alaşımı oluşturacak malzemenin oksitlenmeye meydan vermeden eritilip katılaştırılması gerekmektedir. Bunun için alaşımların erimesi süresince oksitlenmenin önlenmesi için hızlı katılaştırma sisteminde, alaşımların bulunduğu kısmın havası alınarak bunun yerine argon (Ar) gazı yüklenmiş ve deney Ar gazı ortamında yapılmıştır. Bu durum sağlandıktan sonra, hızlı katılaştırma sistemine yerleştirilen alaşımların tamamı eridikten sonra, eriyik ısı ilet katsayısı yüksek olan bir bakır disk üzerine Argon gazı basımcı uygulanarak püskürtülmüştür. Alt yüzeye düşen eriyik ısısını anı olarak kaybetmiş ve hızlı katılaşma sağlanmıştır. Alt yüzey hareketli bir disk olduğu için alaşımlar ince şeritler halinde elde edilmiştir. Projede kullanılan hızlı katılaştırma sistemi **Şekil 2.1**' de görülmektedir

Hızlı katılaştırma ile amorf alaşım üretmek için sistemin parametreleri iyi seçilmelidir. Bu parametreler aynı zamanda elde edilen alaşımın geometrisini de etkilemektedir. Alt yüzey olarak kullanılan diskin dönme hızı şeritlerin kalınlığını etkilemektedir. Bunun için disk hızı 30 m/sn olarak sabitlendi. Diğer taraftan eriyiği alt yüzeye püskürtmek için uygulanan Argon gaz basıncı da şerit geometrisini etkileyen önemli bir parametredir. Tüm deneylerde Argon gaz basıncı 220-250 mbar olarak sabit tutuldu. Numuneleri eritmek için pota olarak Boron Nitrat kullanıldı. Alt yüzeyle pota arası mesafe 0.25-0.3 mm olarak alındı. Bu deneysel şartlar kullanılarak Mg-esaslı alaşımlar amorf yapıda başarılı bir şekilde üretilmiştir. Proje kapsamında üretilen Mg- esaslı amorf şerit alaşımların deneysel parametreleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu parametrelere bakıldığında tekerlek dönme hızı her şerit alaşım için farklı olduğu görülmektedir. Tekerlek dönme hızı şerit alaşımların amorf yapıda üretilebilmesi için çok önemli bir parametredir. Şerit alaşımların üretilebilmesi için optimum tekerlek dönme hızının belirlenmesi gerekir. Belirlenen bu hız aynı zamanda üretilecek şerit alaşımın kalınlığını ve genişliğini etkiler.



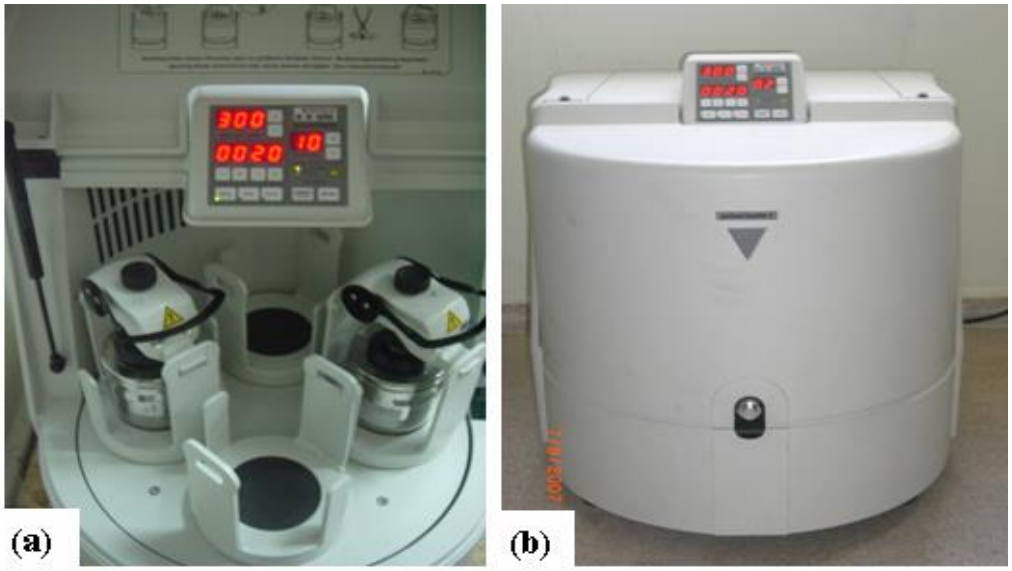
Şekil 2.1. Projede kullanılan Hızlı Katılaştırma sisteminin görünümü.

Çizelge 2.1. Hızlı katılastırma tekniği ile elde edilen Mg-Esaslı alaşımların üretim parametreleri.

Üretilen Alaşım	Tekerlek Dönme Hizi (m/s)	Tekerlek-Tüp Mesafesi (mm)	Çember Basıncı (mbar)	Tüp Basıncı (mbar)
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$	30	0,4	300	500
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$	32	0,4	300	500
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$	35	0,4	300	500
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$	40	0,4	300	500
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$	35	0,4	300	500
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$	35	0,4	300	500

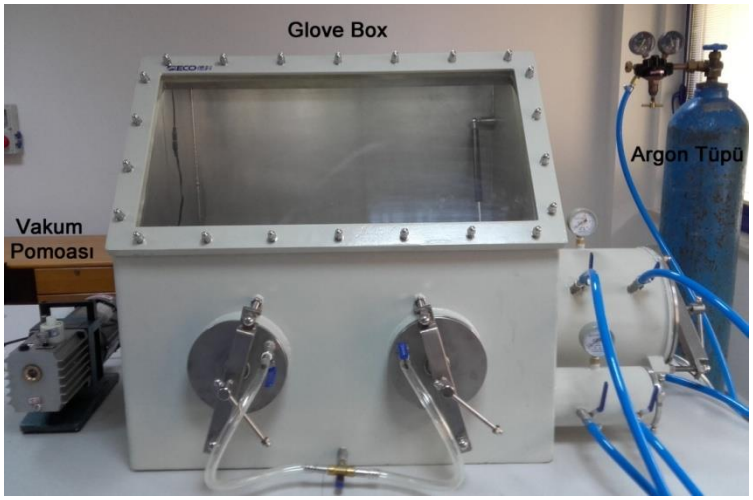
2.2.3. Mekaniksel Alaşımlama

Proje kapsamında araştırılması planlanana Mg-esaslı alaşımlar, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuarı' ndaki Fritsch Pulverisette- 5 marka mekaniksel öğütme cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Mekaniksel alaşımlama yöntemi ile elde edilen alaşımlar tozlar halindedir. **Şekil 2.2**' de bu projede kullanılan mekaniksel alaşımlama cihazının iç ve dış kısmı görülmektedir.



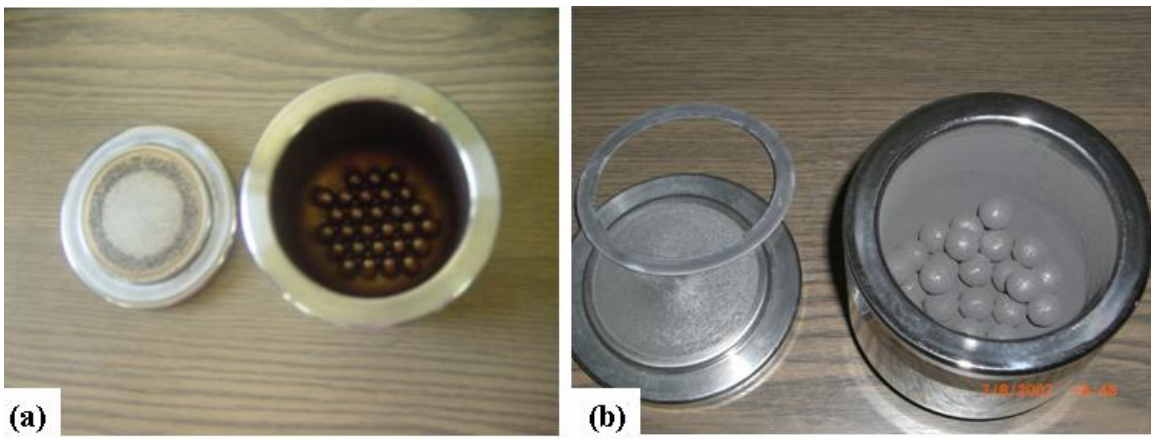
Şekil 2.2. Fritsch Pulverisette markalı planeter öğütücünün (a) iç kısmının görüntüsü (b) dış kısmının görüntüsü

Mekaniksel alaşımlama tekniği ile üretilecek alaşımların oranları belirlendikten sonra her alaşım için gerekli element miktarı hassas terazi kullanılarak ölçüldü. Elementlerin tozlar halinde olması ve alaşımı oluşturacak bazı elementlerin açık havada kolayca oksitlenir olması nedeni ile tüm ölçüm işlemleri Ar (argon) atmosferinde kapalı bir fanus içerisinde tartılarak yapıldı. Elementlerin ölçüldüğü Ar ortamlı fanus **Şekil 2.3**' de görülmektedir.



Şekil 2.3. Vakumlu ve argon atmosferli glove box

Alaşımı oluşturacak elementsel tozlar en az %99,9 saflıkta, Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi. Proje kapsamımda Mg-esaslı alaşımlardan; $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımları mekaniksel alaşımlama metodu ile üretilmiştir. Mekaniksel alaşımlama ile elde edilecek numunelerin gerekli ön işlemleri yapıldıktan sonra, **Şekil 2.4**' de görülen, 250 ml hacmindeki sertleştirilmiş krom çelikten yapılan hazneye konuldu. Mekaniksel alaşımlama cihazının parametreleri ayarlandıktan sonra, cihaz çalıştırılarak alaşımlama süreci başlatıldı. Cihazın çalışma süresinde aşırı ısınmayı önlemek için, cihaz 20 dakika çalıştırılıp, 20 dakika soğumaya bırakıldı. Mekaniksel alaşımlama tekniğinin önemli bir parametresi olan bilye-toz oranı gerekli literatür araştırmasından sonra 20:1 olarak alındı. Cihazın çalışma süresinde elementsel tozlarla çelik bilyelerin sürekli olarak çarpışması gerekmektedir ve bu elementsel tozların bilyeye ve numune haznesine yapışmasına neden olmaktadır. Bu problemi ortadan kaldırmak amacı ile numune haznesine %1–2 oranında stearik asit konulmuştur. Cihazın dönme hızı 300 devir/dakika ayarlandı. Belli sürelerden sonra (20, 40, 60,… saat) cihazdan numuneler alınarak mikro yapı incelendi.

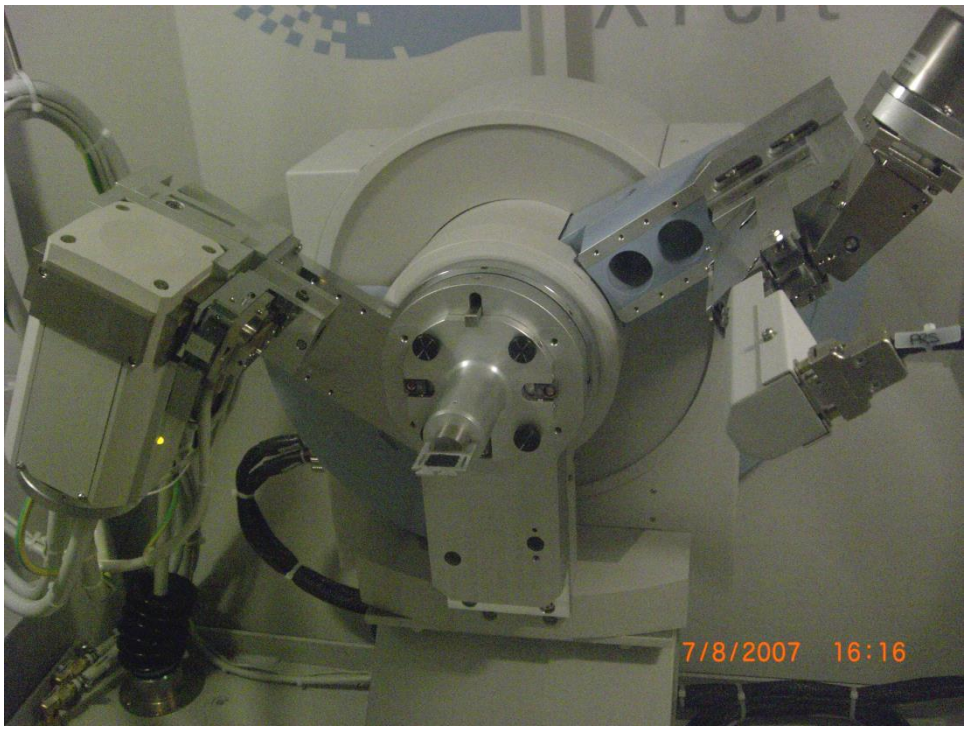


Şekil 2.4. Mekaniksel öğütme işlemi (a) öncesindeki ve (b) sonrasındaki öğütme haznesi ile bilyelerin durumu

2.3. Alaşımların İncelenmesi

2.3.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD) Analizi

Projenin amacı, Mg-esaslı amorf veya nanokristal alaşımların üretilmesi ve hidrojen depolama kapasiteleri ile mekanik özelliklerinin incelenmesi şeklinde olduğu için, önce amorf veya nanokristal alaşımın elde edilip edilmediğinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için mikroyapı analizi gerekmektedir. X-ışını difraksiyonu (XRD) ile malzemelerin mikroyapısı kolayca analiz edilebilmektedir. Dolaysıyla, hızlı katılaştırma ile şeritler halinde ve mekaniksel alaşımlama teknikleri ile tozlar halinde üretilen Mg-esaslı alaşımların mikroyapıları XRD ile incelendi. Bunun için Philips X`Pert PRO marka XRD cihazı, 40kV ve 30mA olarak ayarlı, monokromotik CuKαradyasyonu (λ=0.154056 nm) altında kullanıldı. XRD analizleri tüm numuneler için; oda sıcaklığında, 20°' den 120°' ye kadar 0.2 °C/sn hızında ölçümler alındı. Bu amaç için kullanılan X- ışını difraksiyonu cihazı **Şekil 2.5**' de görülmektedir.



Şekil 2.5. Philips X`Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazı

2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Optik Mikroskobu (OM) İncelemesi

Mg-esaslı alaşımların mikroyapısal özellikleri ve yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Optik Mikroskobu (OM) ile incelendi. SEM incelemeleri, JEOL JSM – 5600 marka SEM cihazında 15 keV potansiyeli altında yapıldı. OM incelemeleri ise Nikon LV100 marka mikroskopla yapıldı. İncelenecek numuneleri temizlenmesi, parlatılması vb. ön hazırlıklar yapıldıktan sonra, numuneler, elektron mikroskobun tablasına yatay olarak yerleştirildi. İncelemenin vakumlu bir ortamda yapılması gerektiğinden, vakum pompası çalıştırılarak detektör ve numune bölümündeki hava boşaltıldı. Bütün analizlerde, elektron demeti ile numune yüzeyi arasındaki açı 90° olacak şekilde tutuldu. Elektron tabancası çalıştırılarak numune elektron bombardımanına tutuldu. Numuneden gelen elektronlar detektörde toplanıp görüntüler dijital olarak elde edildi. Bu araştırmada kullanılan SEM cihazı **Şekil 2.6**' da görülmektedir.



Şekil 2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

2.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Alaşımlarının termal analizleri K.S.Ü Fizik Bölümündeki Perkin Elmer Sapphire Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yapılmıştır. Isısal işlem sırasında alaşımların oksijenle etkileşime geçmesini önlemek için numune ortamına Nitrojen gazı verilmiştir. DSC ölçümlerinde; 3 mm çapındaki bakır kaplar kullanıldı ve bu kaplara 15-20 mg numune konuldu. Başlangıç sıcaklığı 50 ^{o}C olarak seçilmiş olup 20 ^{o}C/dk artışla 700 ^{o}C' ye kadar

ısıtılmiıştır. Sıcaklık artışı sırasında oluşan faz dönüşümleri endotermik veya ekzotermik pikler halinde ortaya çıkmaktadır. Faz dönüşümleri sırasında ortaya çıkan pikler bir bilgisayara kaydedilerek grafikler haline dönüştürüldü. **Şekil 2.7**' de DSC cihazı görülmektedir.



Şekil 2.7. Perkin-Elmer Sapphire DSC (solda) ve Perkin-Elmer Diamond TG/DTA cihazları

2.3.4. Mekaniksel Özelliklerin İncelenmesi

2.3.4.1 Mikro Sertlik Analizi

Projemizin amaçlarından biri de Mg-esaslı alaşımların mekaniksel özelliklerinin incelenmesidir. Bunun için öncelikle alaşımların mikro sertlik analizleri yüzey sertlikleri ölçülerek yapıldı. Malzemelerin yüzey sertlik değerleri, o malzemenin mekaniksel özellikleri hakkında genel bir bilgi vermektedir. Hızlı katılaştırma ile şeritler halinde, normal katılaştırma ile külçe halinde ve mekaniksel alaşımlama ile tozlar halinde üretilen alaşımların yüzey sertlikleri ölçülerek sonuçlar karşılaştırıldı. Öncelikle toz halindeki alaşımlar preslenerek ölçüme hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için sertlikleri ölçülecek olan numuneler el yapımı kalıp içerisine yerleştirildi. **Şekil 2.8**' de görülen presleme cihazı kullanılarak, yaklaşık 150 º C' de tek yönlü 200 bar basınç altında 5 dakika boyunca preslenerek sertlik ölçümü için uygun hale getirildi.



Şekil 2.8. Toz numuneleri kalıplamada kullanılan sıcak presleme cihazı.

Diğer taraftan normal katılaştırma ve hızlı katılaştırma ile üretilen alaşımların da sertlik değerleri ölçüldü. Numune sertlik değerlerinin ölçülebilmesi için yüzeylerinin pürüzsüz ve doğru ölçüne uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için önce zımparalama ve sonra parlatma işlemi yapıldı. Zımparalama ve parlatma işlemleri için **Şekil 2.9**' da görülen Presi–Mecapol cihazı kullanıldı. Numuneler sırasıyla 1000, 1200, 2400 ve 4000 mesh'lik zımparalar zımparalandı ve daha sonra 3, 1, 0.25 µm boyutlarında elmas süspansiyon sıvıları kullanılarak parlatıldı. Her parlatma kademesinden sonra, numune yüzeyinde kalan parçacıkların bir sonraki kademedeki çizici etkisini engellemek için, numuneler bol suyla yıkandı. Bu işlemlerden sonra sertlik ölçümleri yapıldı.



Şekil 2.9. Zımparalama-Parlatma cihazı

Proje kapsamında üretilen alaşımların yüzey sertliklerini ölçmek için, **Şekil 2.10**' da görülen Vickers uçlu derinlik duyarlı dinamik ultra mikrosertlik (DUH) cihazı (Shimadzu, DUH-W201S) kullanıldı. Yüzey sertliği ölçülecek malzemeye, başka bir malzeme tarafından bir yük uygulanarak bu yükün malzeme oluşturduğu iz ölçülür. Malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğü ile orantılıdır. Deneysel hataları en aza indirebilmek için her numuneden en az 5 farklı bölgeden ölçüm alındı.



Şekil 2.10. Derinlik duyarlı dinamik ultra mikrosertlik cihazı

2.3.5. Hidrojen Depolama Kapasitesinin Ölçülmesi

Proje kapsamında üretilen alaşımların hidrojen depolama özellikleri elektrokimyasal olarak ölçülmüştür. Önce hızlı katılaştırma ile şeritler halinde üretilen alaşımlar toz haline getirilmiştir. Bunun için numuneler 10/1 bilya/toz ağırlık oranında 15 dk öğütülmüştür. Daha sonra numuneleri elektrot şekline getirilmek amacıyla ilk olarak ağırlıkça 1:3 alaşım/Nikel tozu oranında mekanik olarak karıştırılmış ve 10 t/cm^2 basınçta soğuk olarak preslenmiştir.6 M KOH çözeltisi içerisinde NiOOH/Ni(OH)2 karşı elektrot ve Hg/HgO referans elektrot kullanılmıştır. Deneyler otomatik galvanostatik şarj/deşarj ünitesiyle gerçekleştirilmiştir. Şarj deneyleri; 100 mA/g akım yoğunluğunda yüzeyden aşırı gaz oluşumu gözlemlenene kadar, deşarj deneyleri; 25 mA/g akım yoğunluğunda -0.6 V potansiyele kadar devam ettirilmiştir. Mekaniksel alaşımlama ile tozlar halinde üretilen alaşımların hidrojen depolama özellikleri aynı metotla

yapılmıştır. Toz halindeki numuneler elektrot şekline getirilmek amacıyla ilk olarak ağırlıkça 1:3 alaşım/Nikel tozu oranında mekanik olarak karıştırılmış ve 10 t/cm^2 basınçta soğuk olarak preslenmiştir. 6 M KOH çözeltisi içerisinde NiOOH/Ni(OH)2 karşı elektrot ve Hg/HgO referans elektrot kullanılmıştır. Deneyler otomatik galvanostatik şarj/deşarj ünitesiyle gerçekleştirilmiştir. Şarj deneyleri; 100 mA/g akım yoğunluğunda yüzeyden aşırı gaz oluşumu gözlemlenene kadar, deşarj deneyleri; 25 mA/g akım yoğunluğunda -0.6 V potansiyele kadar devam ettirilmiştir.

3. BÖLÜM
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Giriş

Proje sonuç raporunun bu bölümümde, proje kapsamında üretilen toz, külçe ve şerit alaşımlarına ait önemli sonuçlar yer almaktadır. Üretilen alaşımların, yapısal özellikleri, ısısal davranışları, hidrojen depolama ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Bu alaşımlar ve spesifik kompozisyonları seçilirken, geniş bir literatür çalışması yapılarak Mg-esaslı alaşımlardan günümüze kadar incelenler belirlenmiş, bu alaşımların hangi tekniklerle üretildiği ve nasıl sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir. Bunun yanında, üretilecek ve incelenecek alaşımların sanayide kullanım olanakları, birim fiyatları, alaşımı oluşturacak elementlerin yoğunlukları, erime sıcaklıkları, kristal yapıları gibi özellikleri dikkate alınmıştır.

3.2 Mekaniksel Alaşımlama ile Üretilen Alaşımların Sonuçları

Mekaniksel alaşımlama (Mechanical Alloying) metodu ile toz halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımlarının XRD, SEM, EDX ve Mikrosertlik analizi sonuçlarından bu bölümde bahsedilecektir.

3.2.1 Toz Alaşımların XRD Sonuçları

Projede kapsamında toz halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) alaşımların faz tanımlamaları ve dönüşümleri XRD analizi ile belirlenmiştir. Alaşımları oluşturacak elementsel tozlar ilk etapta $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımları için 145 saate kadar alaşımlama işlemine maruz bırakılmış ve belli sürelerde cihazdan numune alınarak incelenmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarından yola çıkarak Mg-esaslı diğer alaşımlarda hedeflenen amorf veya nano yapıya hangi saat aralığında ulaşılabileceği tespit edilmiştir. Bu tespit doğrultusunda hedeflenen alaşım sistemine 75 saat sonra ulaşılabileceği görülmüştür. Buna göre $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 2, 3 ve 5) ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}La_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) toz alaşım serileri ise 75 saate kadar alaşımlama işlemine maruz bırakılarak üretim standardı belirlenmiştir. Bu şekilde alaşımlama işlemi süresinde oluşan fazlar ve alaşımın mikro yapısı, alaşımlama süresine bağlı olarak incelenmiştir. Mekaniksel Alaşımlama cihazının çalışması sırasında aşırı derecede ısınmasını önlemek amacıyla, cihaz 20 dakika çalışıp 20 dakika bekletilerek cihazın soğuması sağlanmıştır. Üretilen bu alaşımların mikro yapıları X-ışını Difraksiyonu (XRD) ile

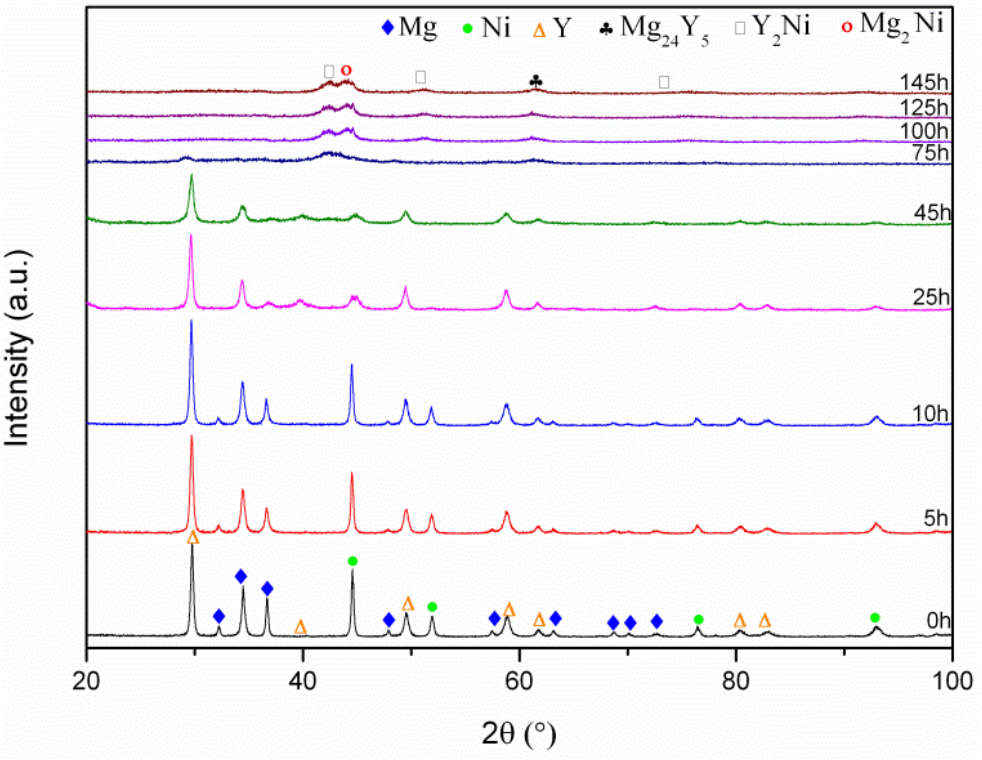
data kütüphanesinden faydalanarak incelenmiştir. **Şekil 3. 1-3**' de bu alaşımların XRD grafiği görülmektedir. Bu grafiklere ayrıca, mekaniksel alaşımlama işlemine tabi tutulmayan (0 saat) elementsel tozların karışımı da eklenmiştir.

Mekaniksel Alaşımlama ile üretilen ilk etapta üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımlarının XRD grafikleri incelendiğinde (**Şekil 3.1 ve Şekil 3. 2a**), mekaniksel alaşımlama işleminin ilk safhalarında Mg, Ni, Y ve Si elementlerinden yansıyan pikler açık olarak görülmektedir. Bu elementsel piklerin bazılarının aynı açıdan yansıdığı ve üst-üste geldiği görülmektedir. 45 saatlik alaşımlama işlemine kadar elementsel piklerin açık bir şekilde görüldüğü ancak pik şiddetlerinde fark edilebilir bir düşüşün olduğu gözlenmektedir. 75-145 saatlik alaşımlama işleminden sonra elementsel piklerin kaybolduğu veya şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. 75-145 saatlik alaşımlama işleminden sonra farklı açılarda ve düşük şiddetli yeni pikler gözlenmiştir.

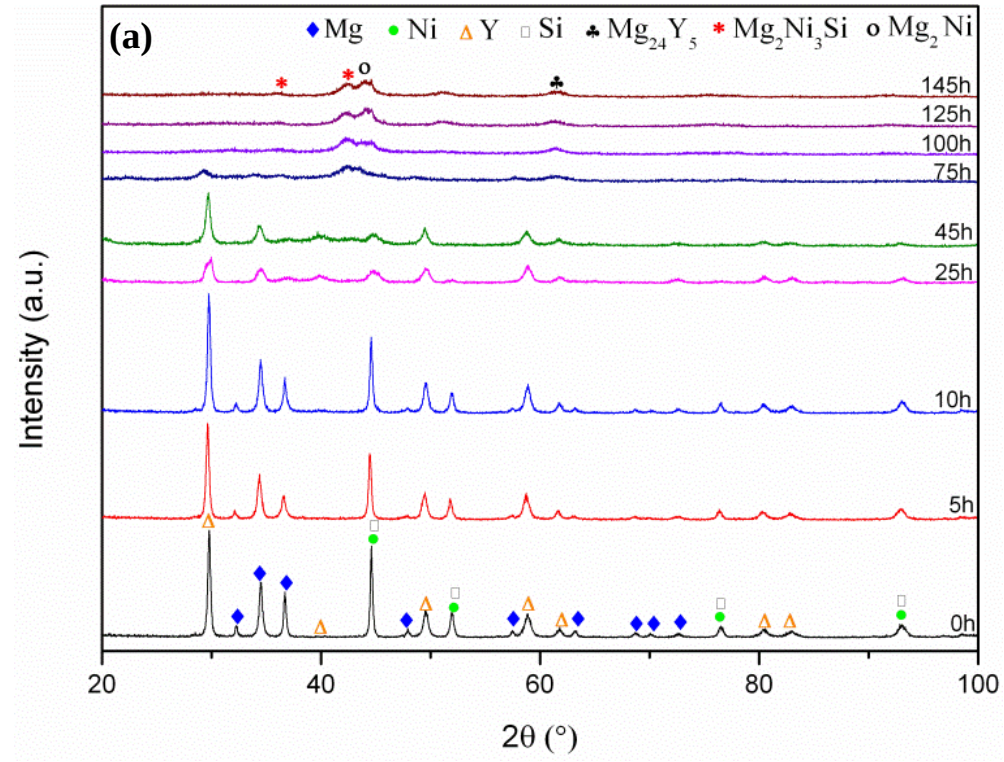
Bu durumlar dikkate alındığında $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımlarının mekaniksel alaşımlama işlemi sırasında faz oluşumu-dönüşümü ve alaşımın mikro yapısında oluşan değişimleri iki safhada incelemek mümkündür. Bunlardan birincisi, alaşımlama işleminin ilk safhasıdır. Yani 45 saatlik alaşımlama işlemi sırasında mikro yapıda ve faz oluşumu-dönüşümünde gözlenen değişimdir. 45 saatlik alaşımlama işleminden sonra sadece elementsel piklerin açık bir şekilde görülmesi, mevcut deneysel parametrelerle 45 saatin yeni alaşım oluşumu için yetersiz olduğunu göstermektedir. Yani bu durum alaşımı oluşturacak elementsel tozların birbirleriyle reaksiyona girerek yeni fazların oluşumu için zamanın ve enerjinin yetersiz olduğu sonucunu ifade etmektedir. Amorf veya nanokristal yapıya ulaşmak için daha uzun süre alaşımlama işlemine ihtiyaç vardır. Diğer taraftan, alaşımlama işleminin bu safhasında elementsel piklerin şiddetlerinde fark edilebilir azalma, alaşımlama işlemi sırasında elementsel tozların deformasyona maruz kalması ve bu nedenle tane boyutunun küçülmesi, toz parçacıklarının kırılması ve kaynaşmasının bir sonucudur. Referanslara bakıldığında Mekaniksel alaşımlama ile alaşım üretiminde benzer sonuçlara ulaşılmaktadır.

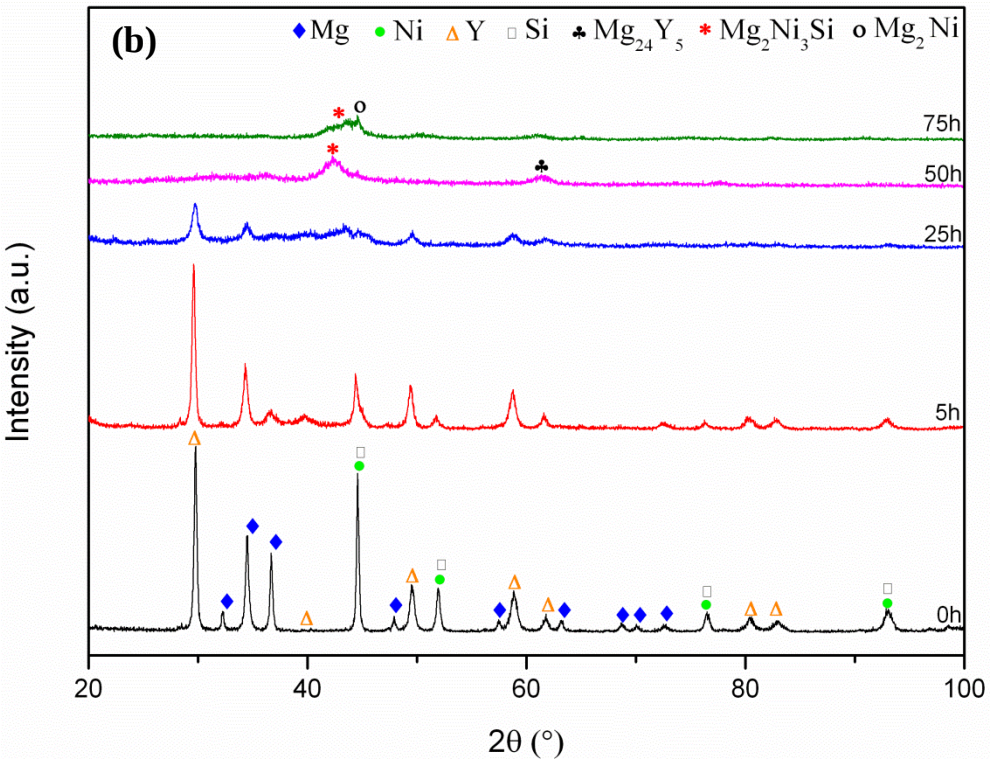
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımlarının faz oluşumu-dönüşümü ve alaşımın mikro yapısında oluşan değişimlerin ikinci safhası ise 75-145 saatlik Mekaniksel alaşımlama işlemi sırasında gözlenen değişikliklerdir. **Şekil 3.1 ve 3.2a**' da görüldüğü gibi 75-145 saatlik mekaniksel alaşımlama işlemi sonrası $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımlarını oluşturan Mg, Ni, Y ve Si elementlerinden yansıyan tüm kristal pikler kaybolmuştur. Bunun yerine geriye, başta 2θ= 40º - 45º; 50º; 63º ve 75º lik açı aralığında olmak üzere, geniş ve düşük şiddetli pikler kalmıştır. Bu piklerin, elementlerin birbirleriyle reaksiyona girmesi sonucu oluşan intermetalik pikler olduğu belirlenmiştir. Bu intermetalik fazların nanoyapılı $Mg_{24}Y_5$,

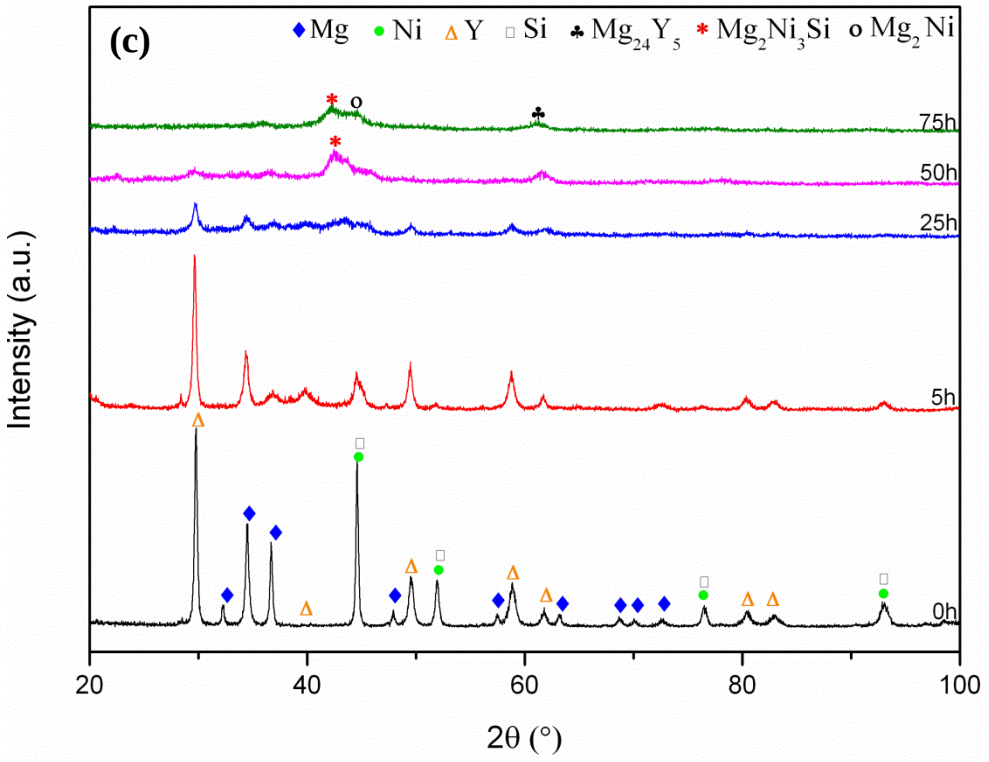
Y_2Ni, Mg_2Ni ve Mg_2Ni_3Si olduğu belirlenmiştir. Bu alaşımların faz diyagramlarında ve daha önceki yapılan çalışmalarda, söz konusu intermetalik fazların bulunduğu açıkça görülmektedir. 145 saatlik alaşımlama sonrasında elde edilen XRD piklerinden anlaşıldığı kadarıyla bünyede nanokristal yapıda göreceli olarak en fazla Y_2Ni ve Mg_2Ni fazları olduğu anlaşılmaktadır. Diğer nanoyapılı $Mg_{24}Y_5$ kristal fazının oranı ise göreceli olarak oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. XRD desenleri genel olarak değerlendirildiğinde, alaşımlama başlamadan tozların çok yüksek oranda elementel kristal yapıda olduğu ve alaşımlama ile birlikte XRD pik şiddetlerinin azaldığı ve daha uzun sürelerde alaşımlama işlemiyle yapıda çok az nanokristal halde intermetalik fazların geliştiği ve aynı zamanda (özellikle 40-45 dereceler arasındaki piklerin çok genişlemesinden ve alt gürültü seviyesinden anlaşıldığı kadarıyla) toz karışımının yüksek miktarda amorf yapıya dönüştüğü görülmektedir. Toz karışımı bünyesindeki amorf yapının tam olarak kimyasal bileşimini analitik bir cihaz kullanarak tespit etmek zor olmakla birlikte, intermetalik fazların oranlarının toplam bünyedeki oranlarından oldukça az olduğu düşünüldüğünde, amorf haldeki bünyenin yaklaşık bileşiminin başlangıç toz bileşimi olan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ olduğunu söylemek mümkündür.

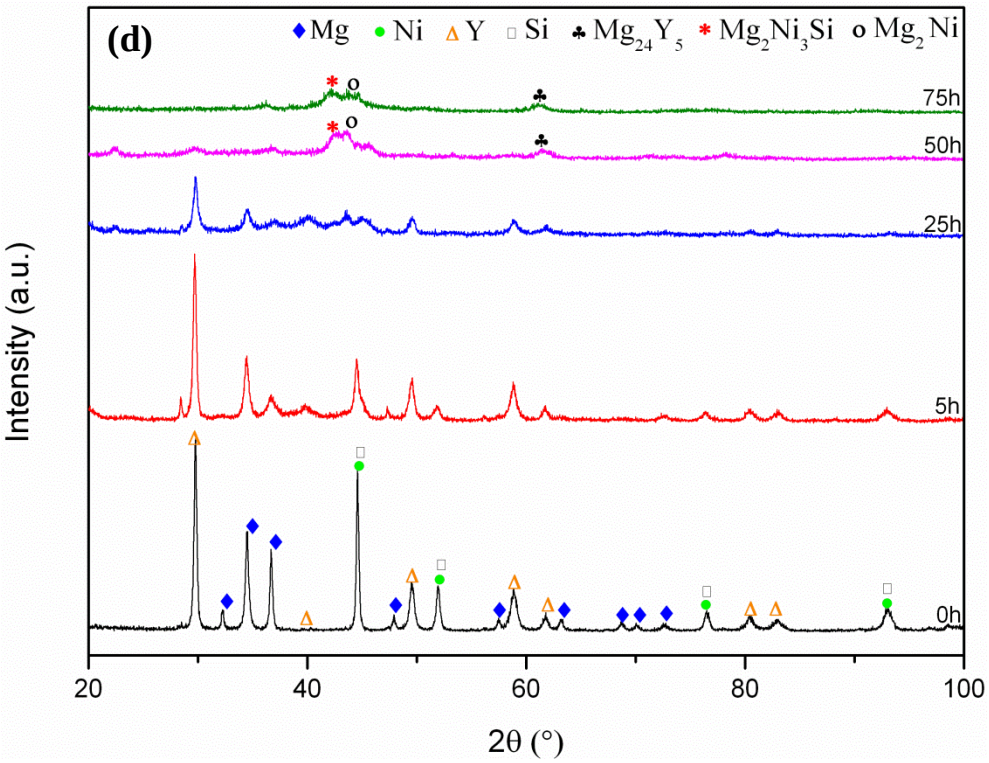


Şekil 3.1. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının XRD grafiği


(a)
Mg Ni Y Si $Mg_{24}Y_5$ Mg_2Ni_3Si o Mg_2Ni
145h
125h
100h
75h
45h
25h
10h
5h
0h
Intensity (a.u.)
20
40
60
80
100
2θ (°)

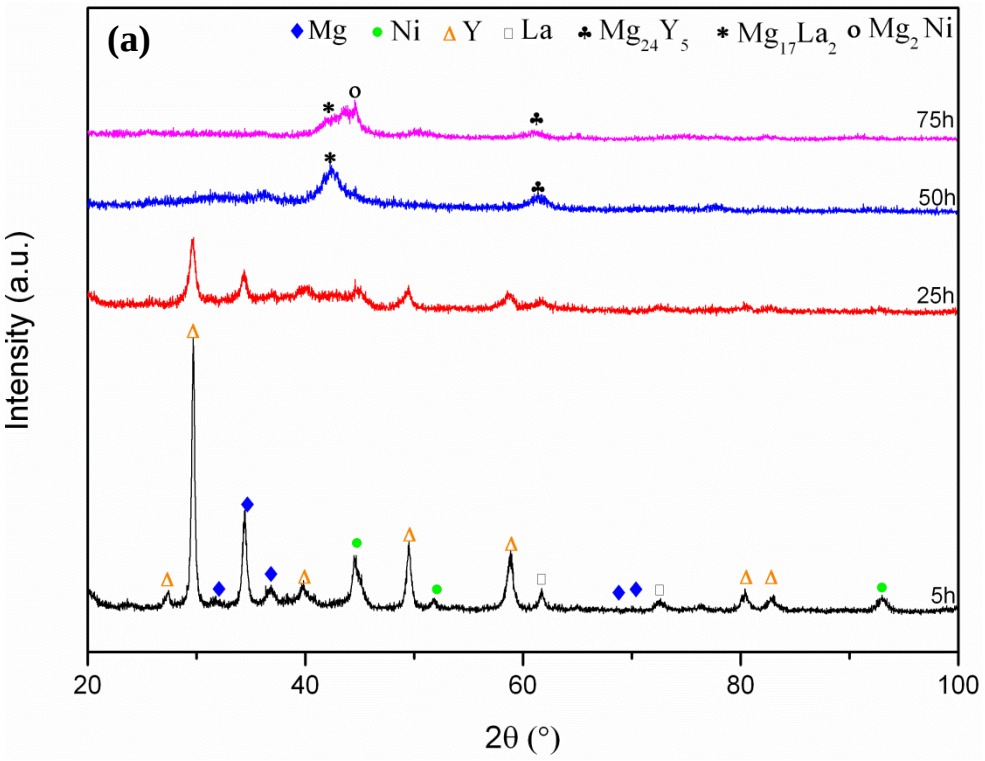

(b)
Mg Ni Y Si $Mg_{24}Y_5$ Mg_2Ni_3Si o Mg_2Ni
75h
50h
25h
5h
0h
Intensity (a.u.)
20
40
60
80
100
2θ (°)

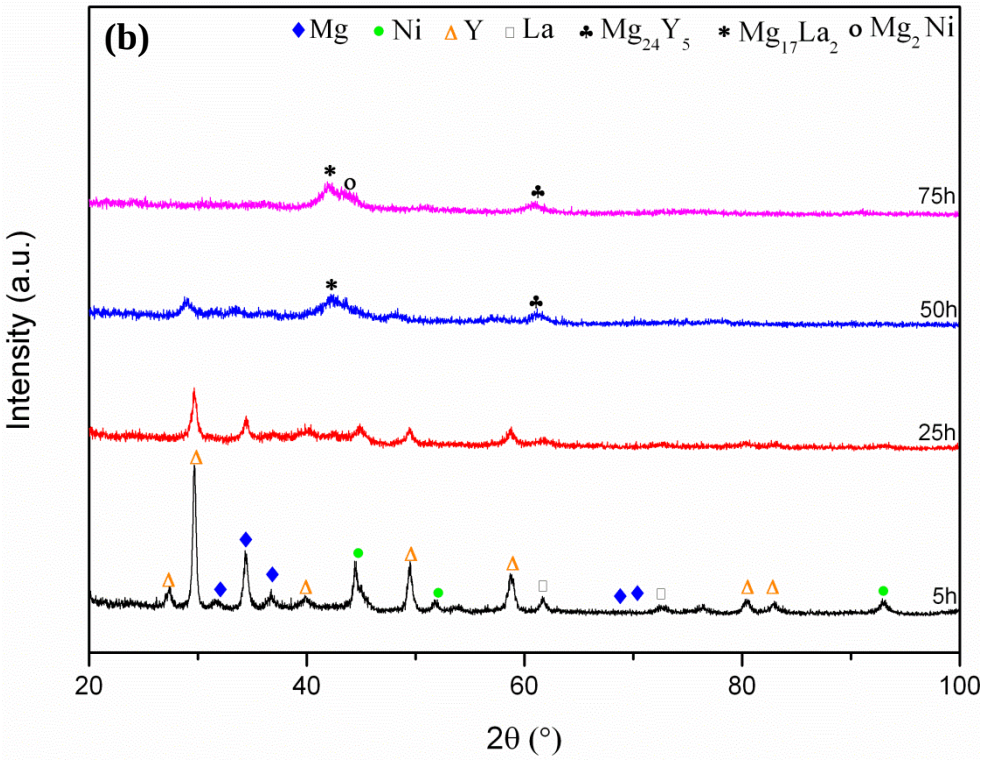


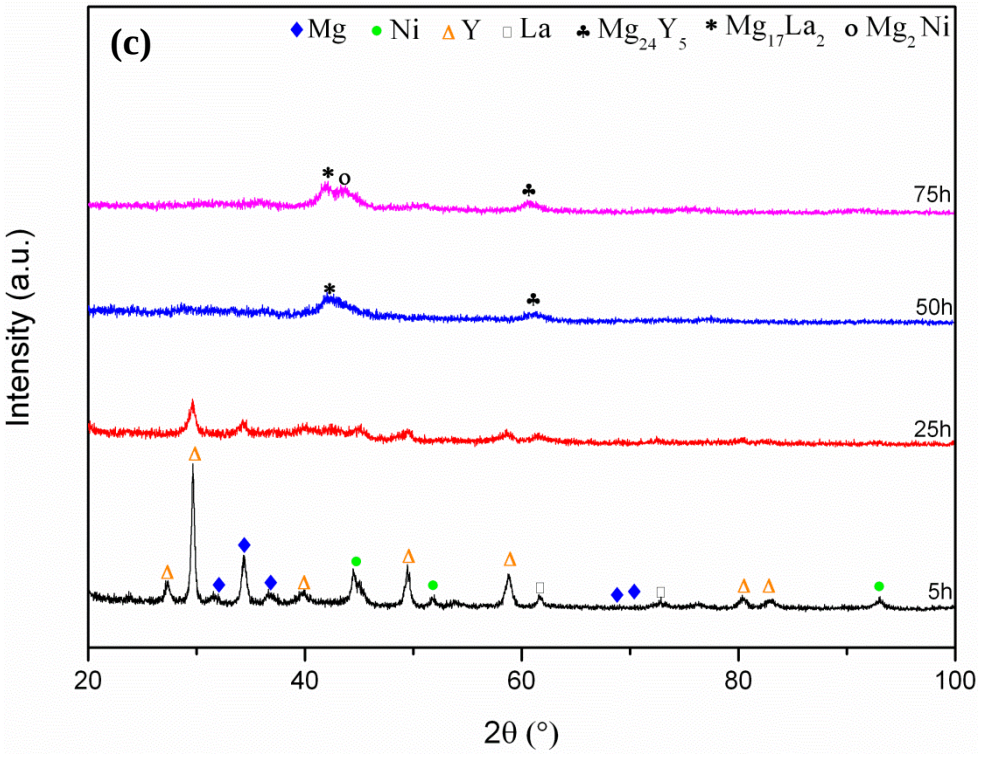


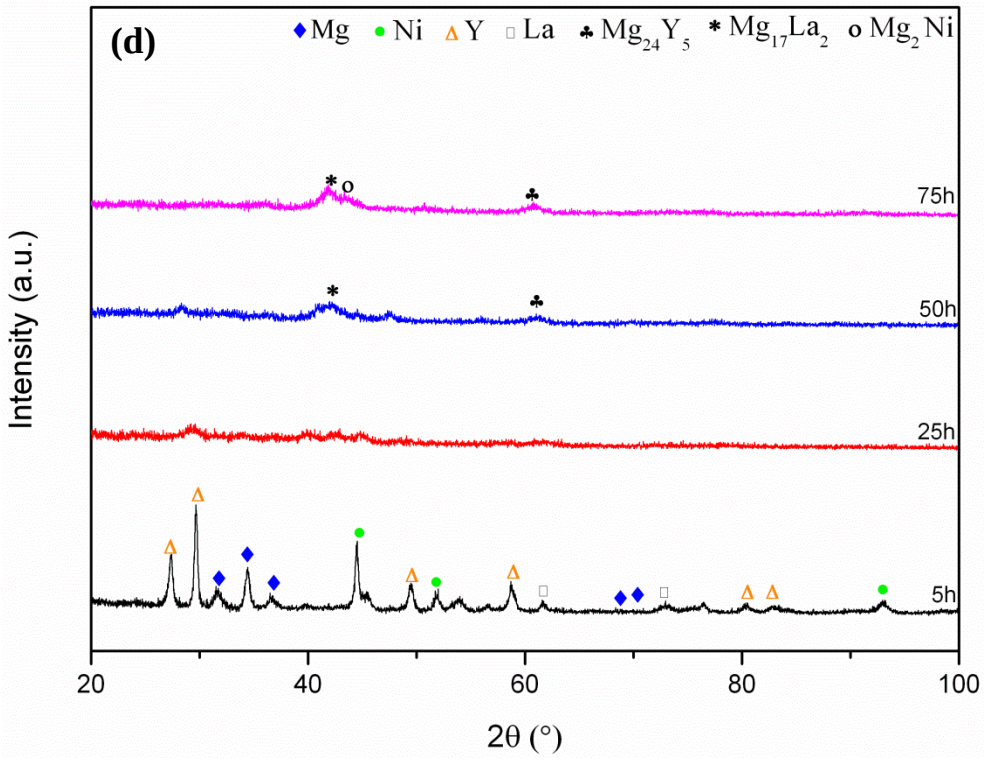
Şekil 3.2. Toz alaşımların XRD grafiği (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_{1;}$ (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_{2}$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_{3;}$ (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_{5}$

Toz alaşımların üretim standardı belirlendikten sonra $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 2, 3 ve 5) ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}La_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) alaşım serileri 75 saatlik alaşımlamaya maruz bırakılarak 20 dk çalışma 20 dk dinlenme süreleriyle üretildi ve XRD analizleri yapıldı. Üretilen alaşım serilerinden $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 2, 3 ve 5) alaşımı **Şekil 3.2b-d** 'de, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}La_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) alaşım serileri ise **Şekil 3.3**'de gösterilmektedir. Her iki alaşım serilerinde de daha önce üretilen toz alaşımlardaki süreçler benzer şekilde gerçekleşmiştir. 75 saatlik alaşımlama sonrasında $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 2, 3 ve 5) alaşım serisi için Mg_2Ni, $Mg_{24}Y_5$ ve Mg_2Ni_3Si fazları meydana gelmiştir. Yine aynı şekilde oluşan bu fazların amorf yapı içerisinde az miktarlarda olduğu görülmektedir. **Şekil 3.3a-d**' de gösterilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}La_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) toz alaşımlarının 75 saatlik alaşımlama sonrası elde edilen XRD sonuçlarında ise daha önce diğer alaşımlarda elde edilen Mg_2Ni ve $Mg_{24}Y_5$ fazlarına ilave olarak $Mg_{17}La_2$ fazı meydana gelmiştir. Bu fazın meydana gelmesi Mg-Ni-Y alaşım sistemine dahil edilen La elementinden kaynaklanmaktadır. Nitekim Si içerikli Mg-esaslı alaşımlarda da spesifik olarak Mg_2Ni_3Si fazı elde edilmişti.




(b)
Mg Ni Y La $Mg_{24}Y_5$ $Mg_{17}La_2$ Mg_2Ni
75h
50h
25h
5h
Intensity (a.u.)
20 40 60 80 100
2θ (°)


(c)
Mg Ni Y La $Mg_{24}Y_5$ $Mg_{17}La_2$ Mg_2Ni
75h
50h
25h
5h
Intensity (a.u.)
20 40 60 80 100
2θ (°)



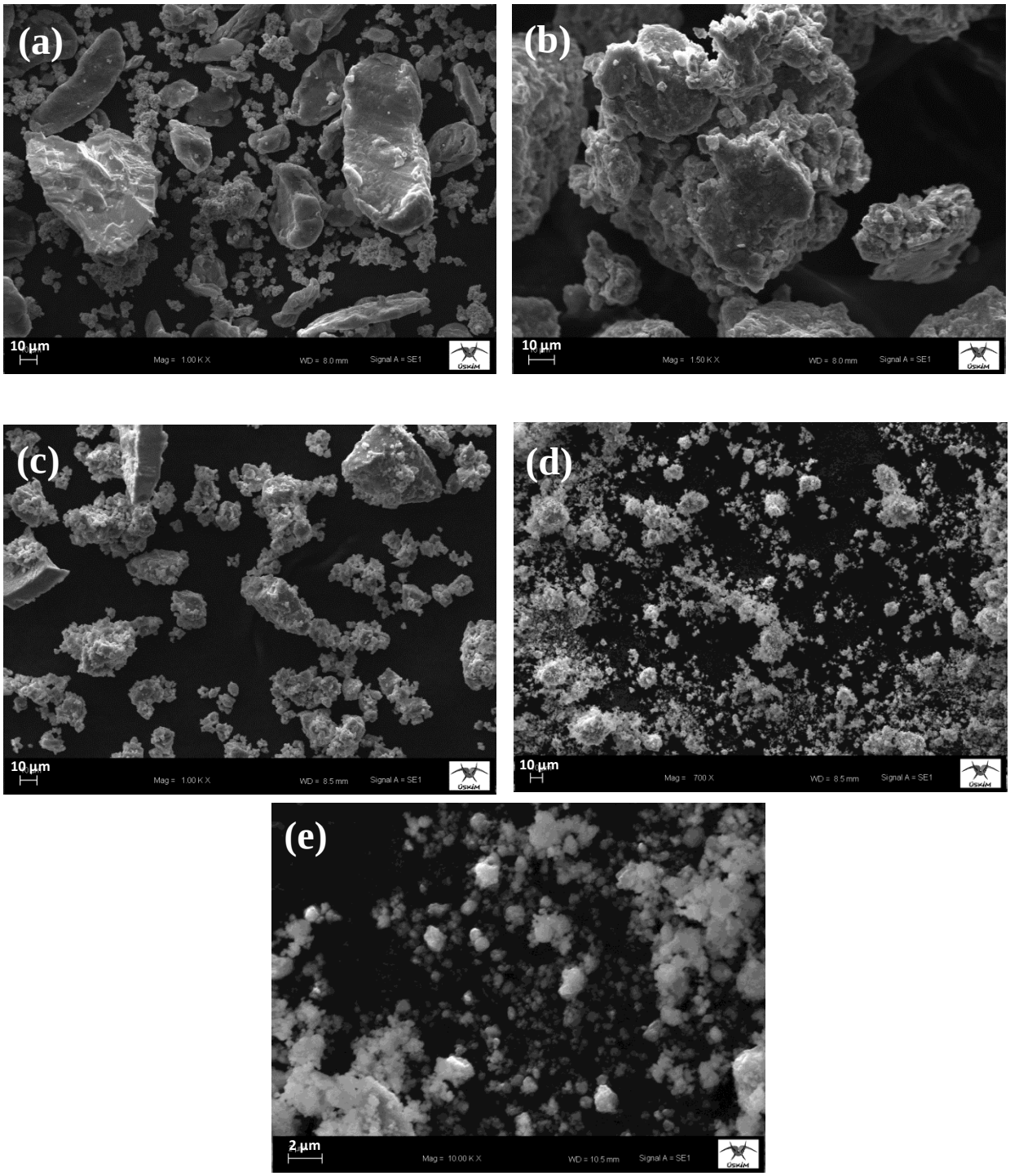
Şekil 3.3. Toz alaşımların XRD grafiği (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_{1;}$ (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_{2}$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_{3;}$ (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_{5}$

3.2.2 Toz Alaşımların SEM Sonuçları

Projemizde mekaniksel alaşımlama ile üretilen alaşımlar ve alaşımları oluşturan elementlerin morfolojik özelliklerinde mekaniksel alaşımlama süresine bağlı olarak değişimler oluşmaktadır. Mekaniksel alaşımlama sürecinde tozlara belirli enerjilere sahip bilyeler çarpar ve bu çarpışmalar sonucunda tozların yapısında bozulmalar, deformasyonlar görülür. Oluşan deformasyon ile beraber elementsel tozlar kümeleşerek bir araya gelirler ve soğuk kaynaşma meydana gelir. Soğuk kaynaşma alaşımlamanın başladığını gösteren ilk basamaktır. İkinci basamakta kümeleşmiş elementler artan alaşımlama süresiyle birlikte parçalanarak kümeden ayrılırlar. Alaşımlamanın kırılma/parçalanma (fracturing) safhası olarak bilinen bu süreçte parçalanmalara bağlı olarak alaşımı oluşturan elementlerin geometrik yapıları değişerek parçacık boyutunda azalma meydana gelir. Daha fazla bölünme ve kırılma olmayıncaya kadar parçacık boyutundaki düşüş devam eder ve nihai olarak belirli bir aşamada parçacıkların boyutu sabitleşir. İstenilen kompozisyonun elde edilebilmesi için yukarıda bahsedilen aşamaların dikkatli takibi çok önemlidir. Projemiz kapsamında mekaniksel alaşımlama tekniği ile üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ toz alaşımlarının alaşımlama sırasında mikro yapılarında ve morfolojik özelliklerinde meydana gelen değişimler taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile analiz edilmiştir.

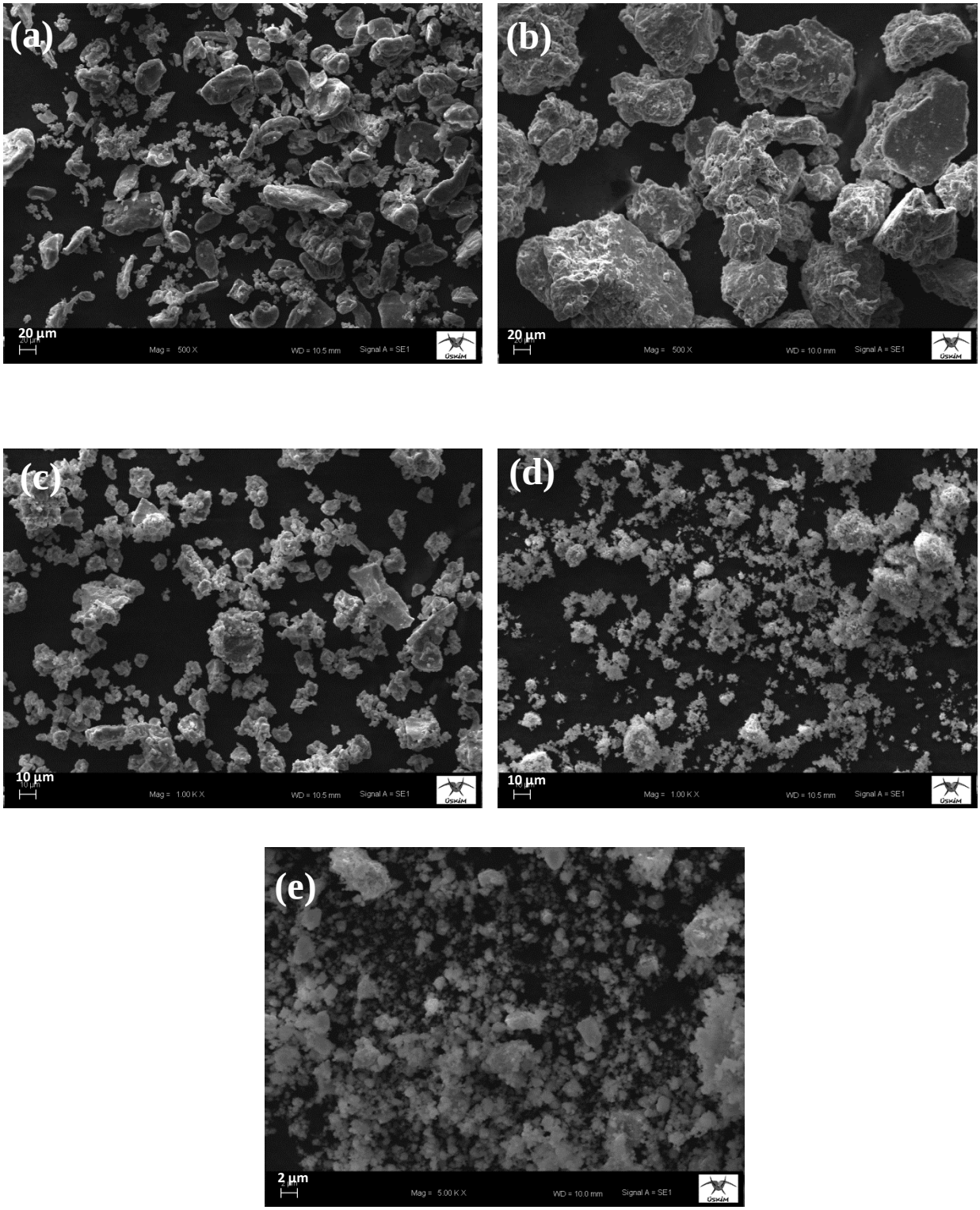
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının 0 saat, 2 saat, 25 saat, 75 saat ve 145 saat alaşımlama sonrası SEM fotoğrafları **Şekil 3.4**' de gösterilmektedir. **Şekil 3.4a**' da görüldüğü gibi, elementsel tozların başlangıçtaki şekil ve boyutları birbirlerinden farklıdır. Parçacık boyutu en küçük küresel yapılar Ni tozlarına, parlak ve yüzeyinde birçok girinti-çıkıntının bulunduğu parçacıklar Y tozlarına, mat ve daha çok tabaka şeklinde görülen parçacıklar ise Mg elementine aittir. 2 saatlik mekaniksel alaşımlama sonrasında elementsel tozların bilye ile çarpışmalarından dolayı deforme olduğu, düzleştiği ve soğuk kaynaklanmanın başladığı görülmektedir. Bunun sonucu olarak düzensiz şekillere sahip kümeler oluşmuştur ve bu kümelerin boyutları, tozların başlangıçtaki boyutlarından daha büyük olduğu dikkati çekmektedir. Ayrıca oluşan kümeler birbirlerine zayıf bir şekilde bağlandıklarından dolayı kırılgan bir yapıya sahiptir. **Şekil 3.4c ve d**, sırası ile $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ tozlarının 25 ve 75 saatlik alaşımlama sonrası morfolojik yapısını göstermektedir. **Şekil 3.4c**' den görüleceği gibi zayıf bağlı büyük kümeler daha küçük kümelere/parçacıklara ayrılmaktadır. Alaşımlama işleminin bu safhasında küme içerisindeki bireysel toz parçacıkları birbirlerine daha iyi bir şekilde bağlanmıştır. Toz parçacıklarının birbirleri ile oluşturdukları sıkı bağlar sayesinde kümelerin azalarak tek bir toz parçacığı gibi görünmeye başladığı tespit edilmektedir. Bunun yanı sıra parçacık boyutunda düşüşler meydana gelmiştir. 75 saatlik alaşımlama sonrasında (**Şekil 3.4 d**) parçacıklar daha küçük yapıdadır ve homojenliğin daha fazla olduğu küresel şekillere

sahiptir. Bu safhada, devam eden kaynaşmalar ve kırılmalar neticesinde XRD analizinde de tespit edildiği üzere yeni fazlar meydana gelmektedir. **Şekil 3.4e** toz parçacıklarının boyutunun ulaştığı son safhayı göstermektedir. Görüleceği üzere parçacık boyutu 2 μm' nin altında oldukça homojen bir yapı meydana gelmiştir.



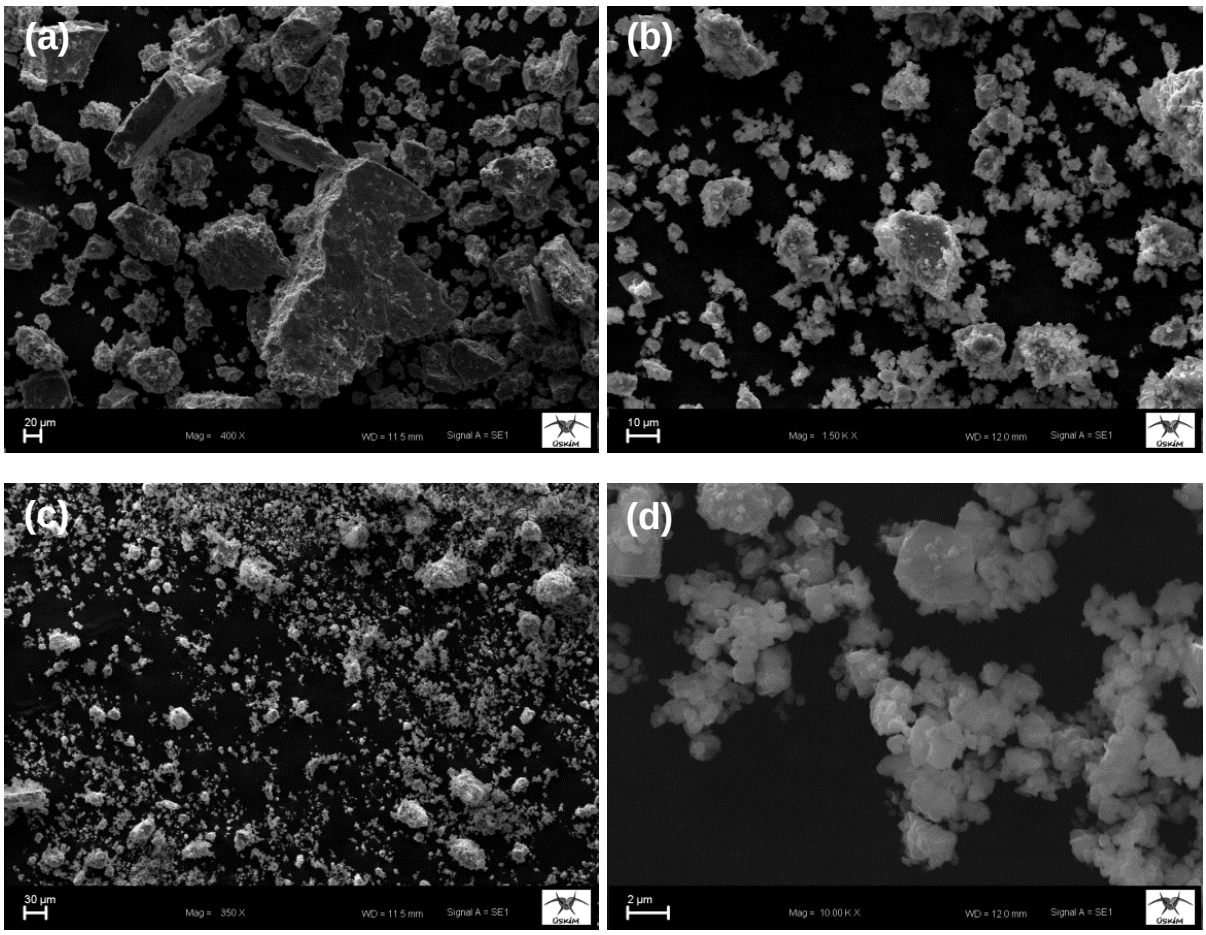
Şekil 3.4 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları (a) 0 saat; (b) 2 saat; (c) 25 saat; (d) 75 saat; (e) 145 saat

Şekil 3.5' de $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ bileşimine sahip tozların değişen alaşımlama sürelerinde SEM ile alınan görüntüleri verilmiştir. Saf Mg, Ni, Y ve Si toz karışımının mekaniksel alaşımlama öncesi görünümü **Şekil 3.5.a**' da gösterilmektedir. 2 saatlik alaşımlama sonrasında yoğun deformasyona uğrayan elementsel tozlar kırılgan yapıya sahip kümeleri oluşturmuştur (**Şekil 3.5b**). Bu safhada henüz toz parçacıklarının birbirleri ile tam olarak reaksiyona girmediği ve soğuk kaynaşmaların yeni başladığı dikkati çekmektedir. İlerleyen alaşımlama saatlerinde (25 saat ve 75 saat) kırılgan yapıdaki kümeler bireysel kırılmaların ve soğuk kaynaşmaların olduğu daha küçük ve homojen yapılara dönüşmektedir. 145 saatlik alaşımlama sonrasında ise 2 μm' nin altında daha homojen tozlar meydana gelmiştir (**Şekil 3.5e**). Mg-Ni-Y tozlarına %1 (at.) oranında eklenen Si elementinin, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ alaşımı ile kıyas edildiğinde morfolojik anlamda belirgin bir değişikliğe sebep olmadığı ayrıca gözlenmektedir.



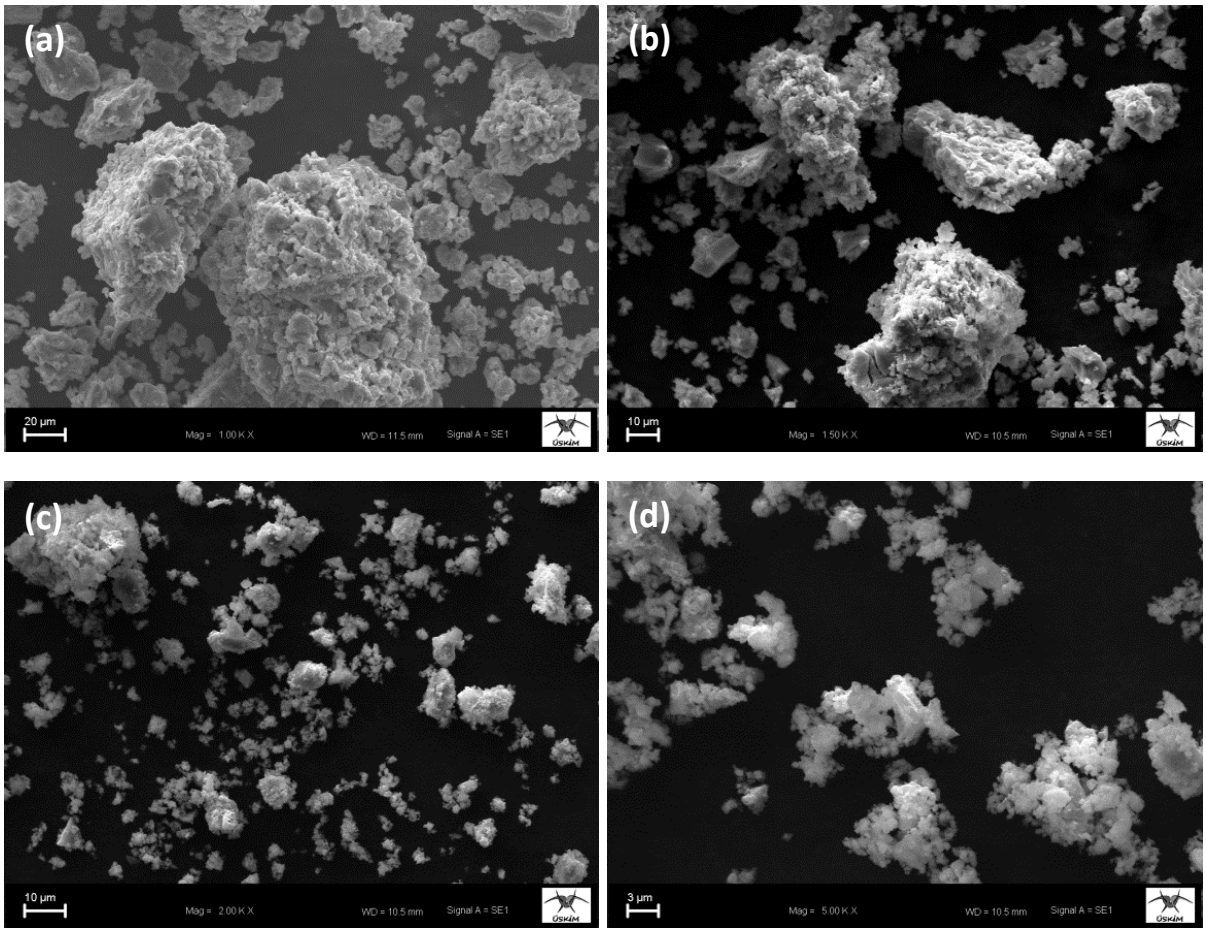
Şekil 3.5. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}Si_1$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları (a) 0 saat; (b) 2 saat; (c) 25 saat; (d) 75 saat; (e) 145 saat

Mekaniksel alaşımlama yöntemiyle üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ bileşimindeki toza ait SEM görüntüsü **Şekil 3.6**'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde ilk 5 saat süreyle mekanik alaşımlamaya tabi tutulan tozların boyutlarının göreceli olarak kaba olduğu (60-100 μm) görülmekte olup, 5 saatlik proses sırasında metal tozlarında aşırı bir şekil değişimi yoktur. Fakat artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak toz boyutlarının göreceli olarak küçüldüğü ve şekillerinin bozulduğu görülmektedir. Ayrıca uzun süre öğütülerek boyutları küçülen toz parçacıklarının büyük toz tanecikleri etrafında tutundukları veya daha küçük toz tanecikleri bir araya gelerek kümelendikleri de (aglomere) görülmektedir. Mekanik alaşımlama süresinin 75 saate ulaşmasıyla birlikte toz parçacıklarının çok küçüldüğü ve en kaba toz parçacığının boyutun 2-3 μm'den daha küçük olduğu anlaşılmakta olup, toplam toz parçacık sayısına oranlandığında 2-3 μm boyutlarındaki parçacık sayısının çok düşük olduğu görülmektedir. Yani 75 saat süreyle mekanik alaşımlamaya tabi tutulan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ alaşımının toz parçacık boyutu ağırlıklı olarak 1 μm'nin çok altına düşürülmüştür. XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde mekanik alaşımlama işleminin gerçekleştiği ve tamamen homojen amorf ve ayrıca bir miktar da nano kristal yapıda bir karışım elde edildiğini söylemek mümkündür.



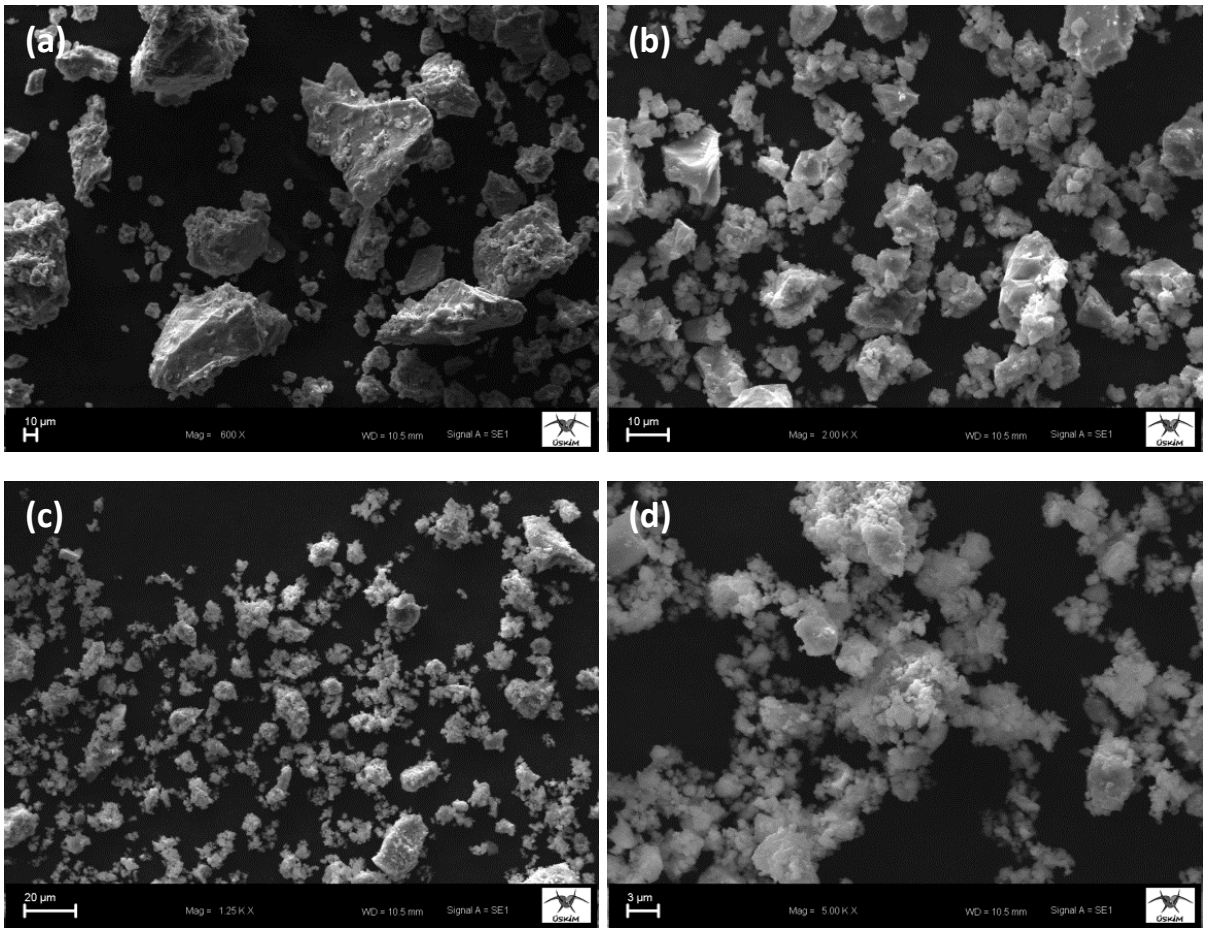
Şekil 3.6 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları (a) 5 saat; (b) 25 saat; (c) 50 saat; (d) 75 saat

Benzer şekilde mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$ alaşımı tozuna ait SEM görüntüsü **Şekil 3.7**'de verilmiştir. **Şekil 3.7** incelendiğinde $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$ bileşimine sahip tozların 5 ila 75 saat arasında mekanik alaşımlamaya tabi tutulmasından sonra aglomere oldukları ve öğütme süresinin artmasıyla birlikte toz boyutlarının çok küçüldüğü görülmektedir. 5 saat süreyle öğütme işlemine tabi tutulan tozun en büyük parçacık boyutu yaklaşık 20 μm'nin üzerinde olduğu, toplam toz parçacık sayısına oranlandığında ise ortalama 10 μm ve altında olduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlandırma süresinin 75 saate ulaşmasıyla birlikte toz boyutları 1 μm çok çok altına düşürülmüş ve toz taneleri etrafında çok ince tozların yapışarak aglomere olduğu anlaşılmaktadır. Bir önceki $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ alaşımı ile karşılaştırıldığında (Şekil 4) alaşım içerisinde artan Si elementinin alaşım toz boyutunun daha küçük boyutlara düşürülmesine olumlu katkı sağlandığı düşündürmektedir. **Şekil 3.7**'deki $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$ alaşımına ait SEM görüntüleri aynı alaşıma ait XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde artan mekanik alaşımlandırma süresine bağlı olarak elementlere ait kırınım pik şiddetlerinin azaldığı ve yapının nano kristal ve homojen amorf bir katı karışıma doğru ilerlediği anlaşılmaktadır.



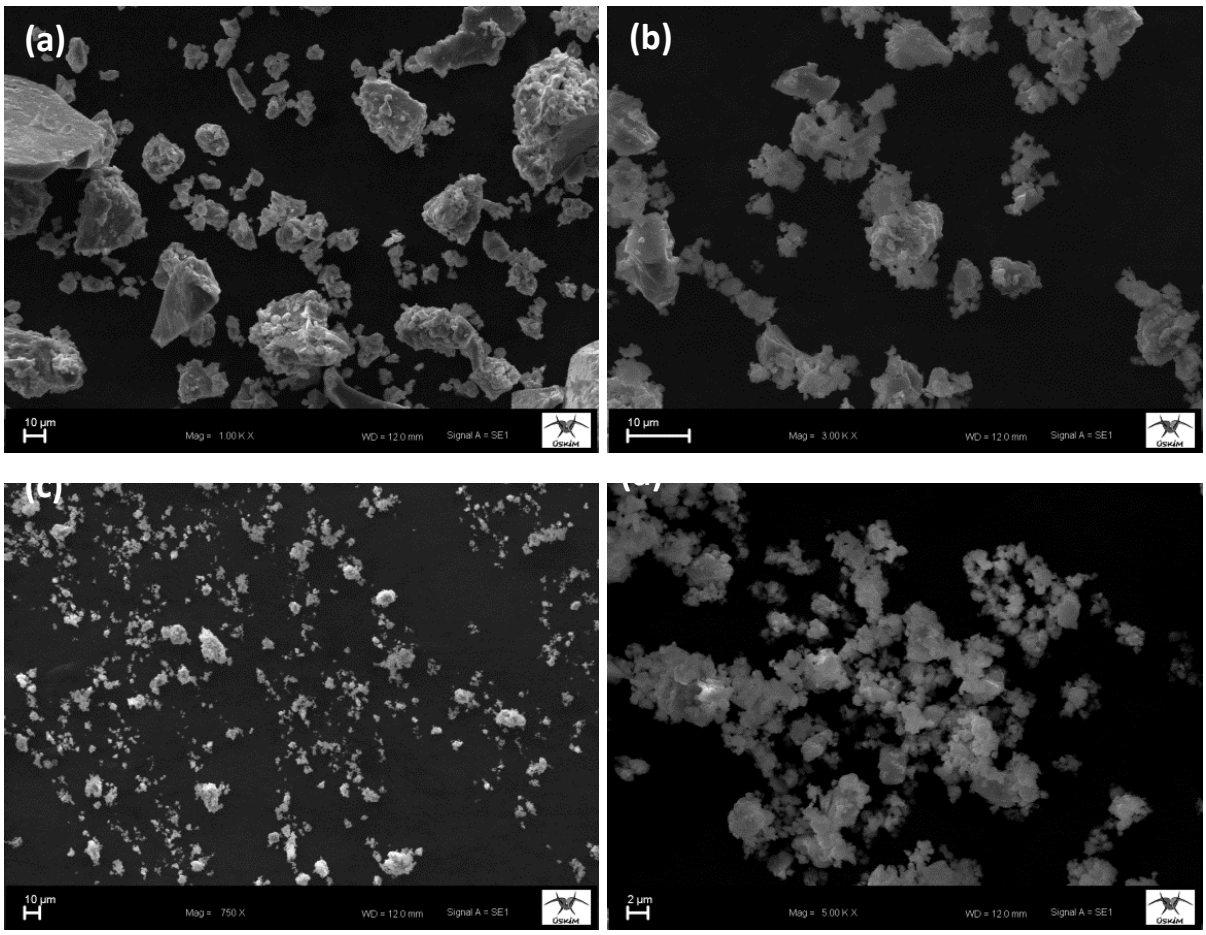
Şekil 3.7 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları (a) 5 saat; (b) 25 saat; (c) 50 saat; (d) 75 saat

Şekli 3.8'da $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_5$ bileşimindeki tozların 5, 25, 50 ve 75 saat sürelerde mekanik alaşımlandırılması sonrasında elde edilen tozların SEM morfolojilerine ait görüntüler verilmiştir. 5 saat süreyle değirmende karıştırma işlemine tabi tutulan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_5$ alaşımı tozlarının boyutlarında, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$ alaşımı tozlarının boyutları ile karşılaştırıldığında dikkate değer bir azalmanın olmadığı görülmektedir. İki alaşım tozlarının boyutlarındaki farkın karıştırma süresinin kısa olması ve toz karışımının henüz tam olarak homojen olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak **Şekil 3.8c-d** incelendiğinde proses süresinin artmasıyla toz boyutlarında göreceli olarak önemli düşüş görülmektedir. Özellikle 75 saat süreyle mekanik alaşımlandırma işlemine tabi tutulan tozların boyutu 1 μm altına düşürülmüştür. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$ alaşım tozunda olduğu gibi (**Şekil 3.7**) çok çok küçük boyuta sahip tozlar göreceli olarak daha kaba tanelerin etrafında topaklandığı (aglomere) görülmektedir. Diğer Si içeren alaşım tozlarında olduğu gibi $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_5$ alışım tozunun XRD sonuçları incelendiğinde artan mekanik alaşımlandırma süresine bağlı olarak elementlere ait kırınım pik şiddetlerinin azaldığı ve yapının bir miktar nano kristal ve homojen amorf bir katı karışıma doğru ilerlediği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.8. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_5$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları (a) 5 saat; (b) 25 saat; (c) 50 saat; (d) 75 saat

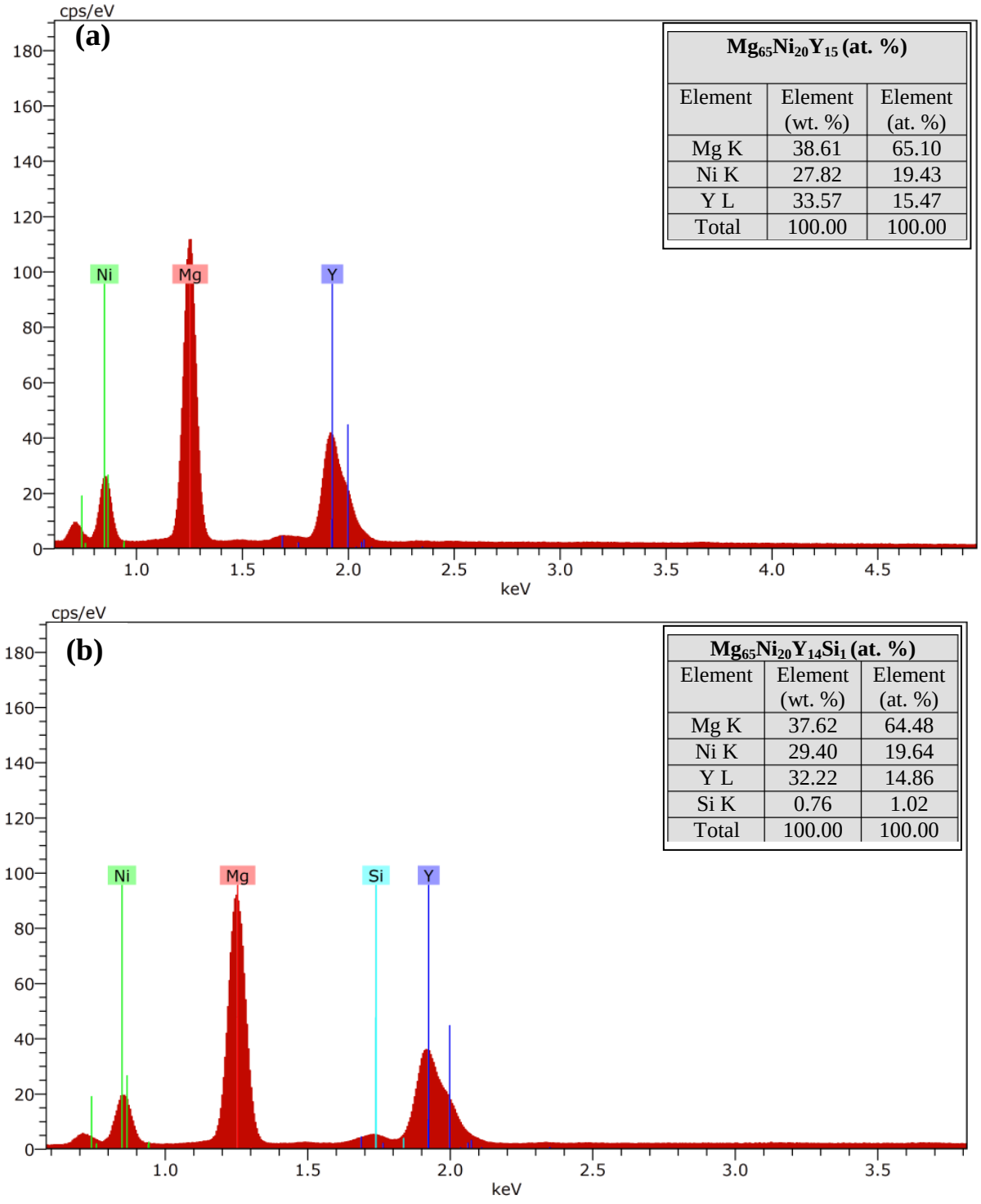
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ bileşimindeki tozların 5, 25, 50 ve 75 saat sürelerde mekanik alaşımlandırılması sonrasında elde edilen tozların SEM morfolojilerine ait görüntüler **Şekli 3.9**' da verilmiştir. Mekanik değirmende 5 saat süreyle karıştırma işlemine tabi tutulan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ alaşımı tozunun en kaba parçacığının boyutu yaklaşık olarak 60 μm civarında olduğu görülmektedir. Yani mekanik alaşımlandırmanın henüz yeterli düzeyde gerçekleşmediği ve alaşımı üretmek için karıştırılan tozların elementel hallerini korudukları anlaşılmaktadır. Bu durum, bu ve diğer alaşım toz bileşimlerini kısa süreli mekanik alaşımlandırması gerçekleştirildiği hallerdeki XRD spektrumları incelendiğinde de görülmektedir. Değer mekanik alaşım tozlarında olduğu gibi, karıştırma süresinin artmasıyla birlikte tozların parçacık boyutları küçülmektedir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ alaşımı toz karışımının 75 saat süreyle değirmende öğütülmesi sonrasında toz boyutu 1 μm ve altına düşürülmüştür. Diğer alaşım tozlarında olduğu gibi toz boyutunun çok küçülmesine bağlı olarak yüksek oranda aglomerasyon vardır. Diğer Si içeren alaşımlarda oluğu gibi 75 saat süreyle mekanik alaşımlandırma işlemine tabi tutulan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ alaşım tozuna ait XRD sonuçları incelendiğinde alaşım tozunun tamamen homojen bir şekilde dağıldığı ve içerisinde nano kristal fazların da bulduğu yüksek oranda amorf faz içerdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.9. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ toz alaşımının değişen alaşımlama zamanına göre SEM fotoğrafları(a) 5 saat; (b) 25 saat; (c) 50 saat; (d) 75 saat

3.2.3 Toz Alaşımların EDX Sonuçları

Alaşım üretim sürecinin en önemli basamaklarından birisi malzemenin homojen bir şekilde üretilmesidir. Üretim sistemlerinde çoğunlukla karşılaşılan problemeler arasında yer alan kompozisyon homojenliği mekaniksel alaşımlama yöntemi ile en aza indirgenmektedir. Diğer üretim tekniklerinde (ör: normal ve hızlı katılaştırma) alaşımı oluşturacak saf metaller bir araya getirilerek eritilir. Erime esnasında özellikle düşük erime sıcaklığına sahip malzemeler yüksek erime sıcaklığına sahip olanlarla aynı düzeyde homojen bir karışım oluşturamaz. Bu sebeple ilk olarak hedeflenen kompozisyon oranlarında sapma olur. Çünkü düşük erime ve buharlaşma sıcaklığına sahip metaller diğer alaşım malzemelerinin erime sıcaklığına kadar buharlaşmaya başlar ve kontrolü oldukça zordur. Projemizde üretimi hedeflenen Mg-esaslı alaşımlar için de en önemli üretim zorluklarından birisi düşük erime ve buharlaşma sıcaklığına sahip Mg (650 °C) elementinin kompozisyon içerisinde yüksek oranda bulunmasıdır. Mekaniksel alaşımlama yönteminde saf elementsel tozlar herhangi bir ısıl işleme tutulmadan katı katı etkileşimi ile atomik olarak birbirileri içine difüze olduğundan belirtilen kompozisyon oranlarında homojen bir alaşımın elde edilmesi daha kolaydır. Yapıdaki homojenliğin belirlemesi de bu kapsamda oldukça önemlidir. Genellikle analizler EDX (Energy Dispersive X-ray) veya ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazları ile yapılmaktadır. Üretmiş olduğumuz $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ toz alaşımlarının analizleri ise SEM-EDX ile yapılmıştır. **Şekil 3.10a ve b'** de $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ bileşimine sahip tozların 145 saatlik alaşımlama sonrasında elde edilen SEM-EDX analiz sonuçları verilmiştir. Toz karışım bünyesine ilave edilen elementlere bağlı olarak karışım bünyesinin Mg, Ni, Y ve Si elementleri içerdikleri görülmektedir. **Şekil 3.10**' dan görüleceği üzere SEM-EDX kimyasal analiz sonucu toz karışımı bünyenin ilk tartılan bileşim oranlarına oldukça yakın değerlere sahip olduğunu göstermektedir. Bu da toz karışım bünyede alaşımlama sırasında bir kayıp olmadığı ve toz karışımı bünyenin son derece homojen bir karışım oluşturdukları anlaşılmaktadır. Metal tozların karıştırılması sırasında en önemli problemlerden biri de tozların oksitlenmesidir. Ancak kapalı değirmen içerisinde karıştırma işlemi soy gaz atmosferi veya sıvı içerisinde gerçekleştirilmemesine rağmen, yapıda önemli bir oksit kalıntısı tespit edilmemiştir.

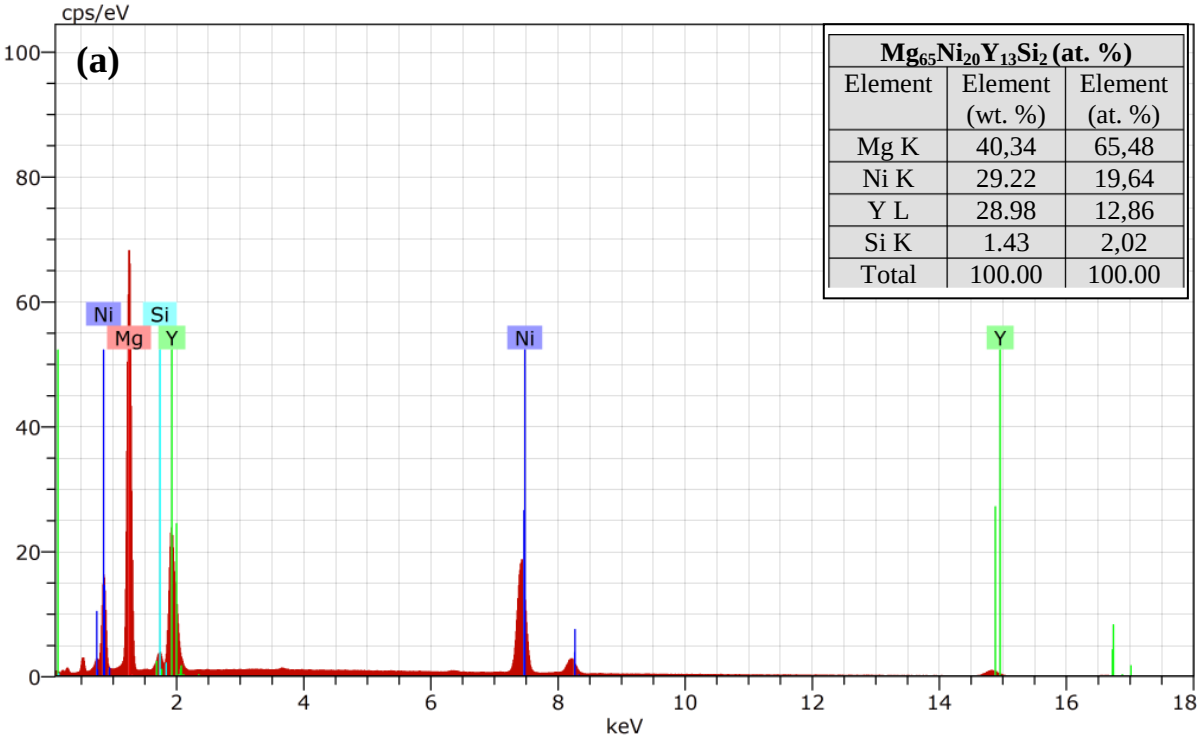


$Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ (at. %)		
Element	Element (wt. %)	Element (at. %)
Mg K	38.61	65.10
Ni K	27.82	19.43
Y L	33.57	15.47
Total	100.00	100.00

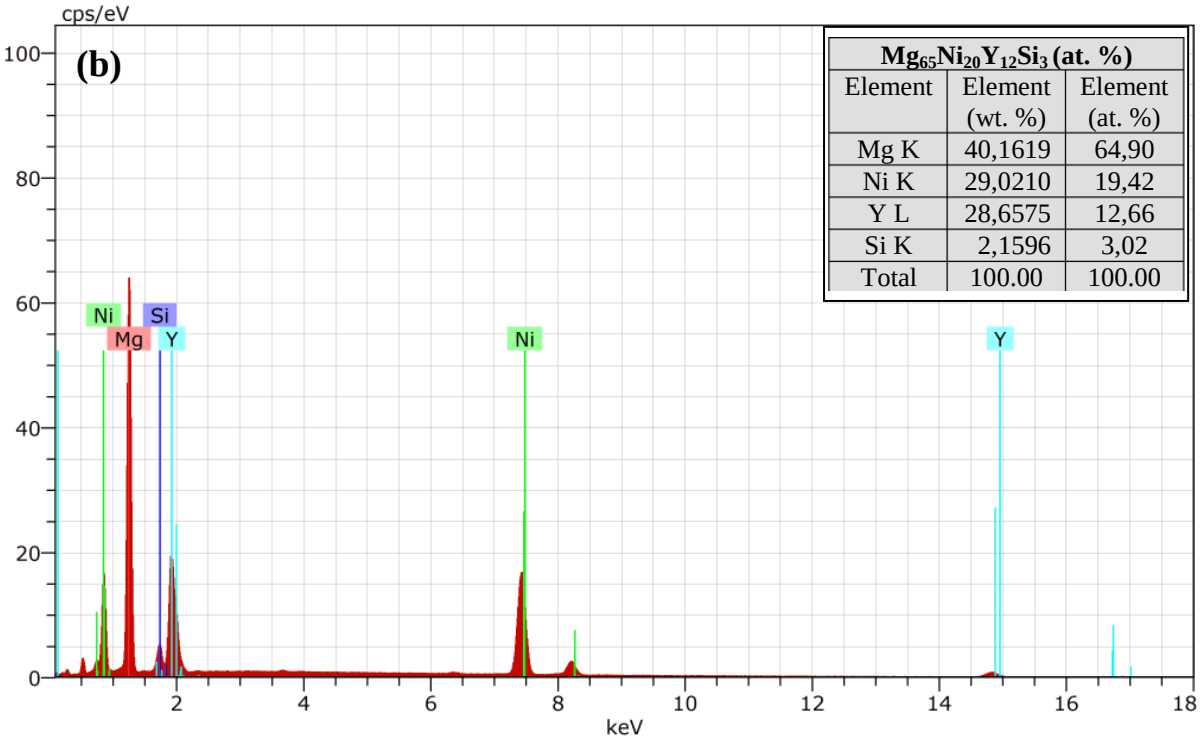
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ (at. %)		
Element	Element (wt. %)	Element (at. %)
Mg K	37.62	64.48
Ni K	29.40	19.64
Y L	32.22	14.86
Si K	0.76	1.02
Total	100.00	100.00

Şekil 3.10. Toz alaşımların 145 saatlik alaşımlama sonrası SEM-EDX analiz sonucu (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$

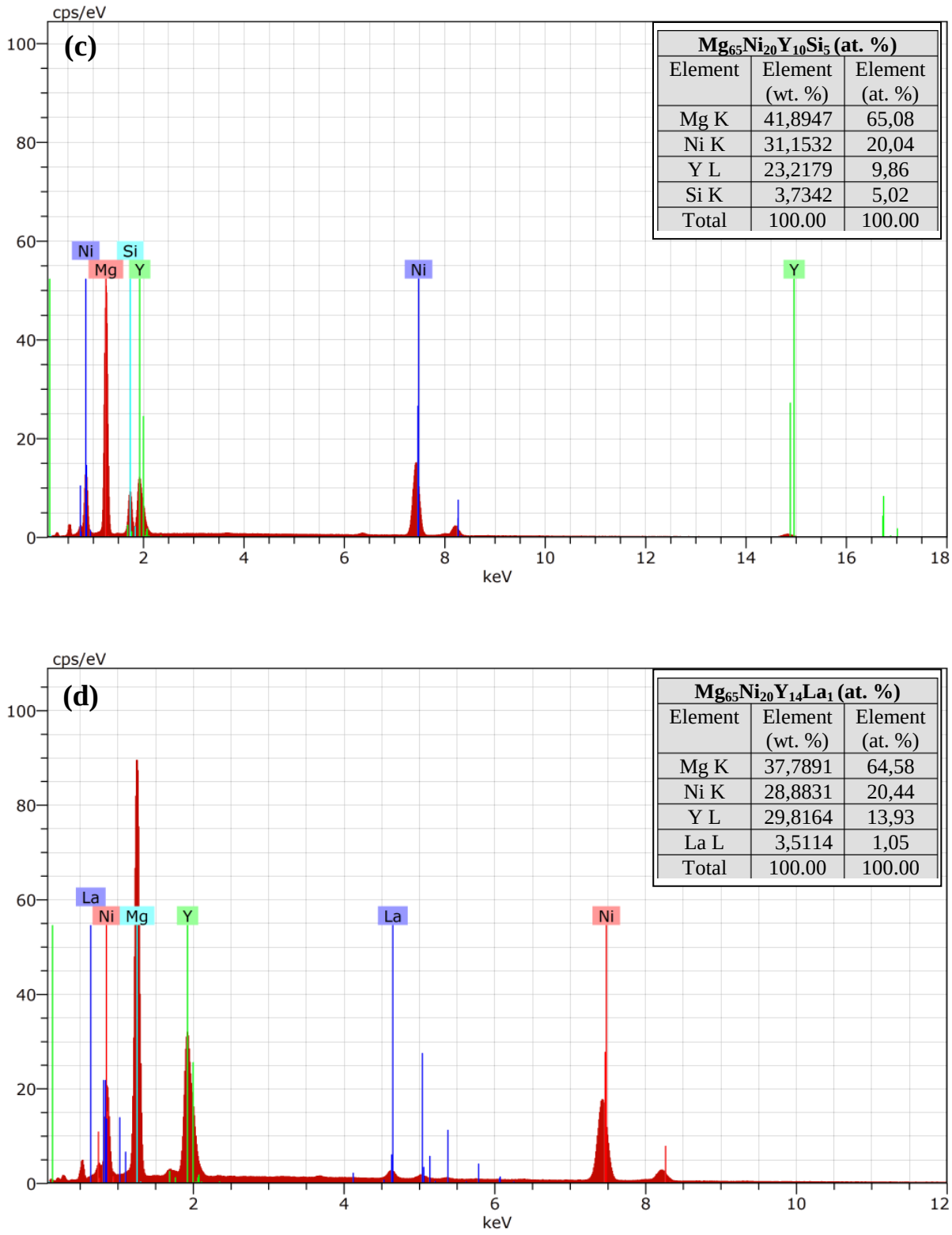
Metal tozlarının 75 saat boyunca mekanik alaşımlandırılmasıyla üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ alaşımlarının kimyasal bileşimlerinin hedeflenen bileşime sahip olup olmadığını ve homojenliğini test etmek amacıyla gerçekleştirilen SEM-EDS sonuçları **Şekil 3.11**'de verilmiştir. Her ne kadar mekanik alaşımlama sonucunda elementlerde bir kayıp beklenmese de, mekanik alaşımlama sonrasında tüm alaşım elementlerinin yapıda homojen karışımının sağlandığını göstermek için toz numunelerin farklı bölgelerinden alınan sonuçlarda dikkate değer bir fark olmadığı görülmüştür. Her bir alaşım için SEM-EDS spektrumlarının yanı sıra kimyasal analiz sonuçları da verilmiş olup bu sonuçlar incelendiğinde alaşım bileşimlerinin hedeflenen alaşımların bileşimleri ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu kimyasal analiz sonuçları, tozların homojen bir karışım oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca, oksijen elementinin piki (0,5 keV) SEM-EDS spektrumlarında olmasına rağmen, şekil içerisinde tablo alarak verilen kimyasal hesaplamalarda dâhil etmemek için EDS spektrumlarında da oksijen olarak işaretlenmemiştir. Metal tozlarında, gerek üretim yöntemlerinden kaynaklanan ve gerekse metal tozlarının taşınımı/aktarımı veya mekanik alaşımlama sonrasında atmosfere açılmasından kaynaklanan oksit kapması her zaman karşılaşılan bir durumdur.



$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ (at. %)		
Element	Element (wt. %)	Element (at. %)
Mg K	40,34	65,48
Ni K	29.22	19,64
Y L	28.98	12,86
Si K	1.43	2,02
Total	100.00	100.00



$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ (at. %)		
Element	Element (wt. %)	Element (at. %)
Mg K	40,1619	64,90
Ni K	29,0210	19,42
Y L	28,6575	12,66
Si K	2,1596	3,02
Total	100.00	100.00



$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ (at. %)		
Element	Element (wt. %)	Element (at. %)
Mg K	41,8947	65,08
Ni K	31,1532	20,04
Y L	23,2179	9,86
Si K	3,7342	5,02
Total	100.00	100.00

$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ (at. %)		
Element	Element (wt. %)	Element (at. %)
Mg K	37,7891	64,58
Ni K	28,8831	20,44
Y L	29,8164	13,93
La L	3,5114	1,05
Total	100.00	100.00

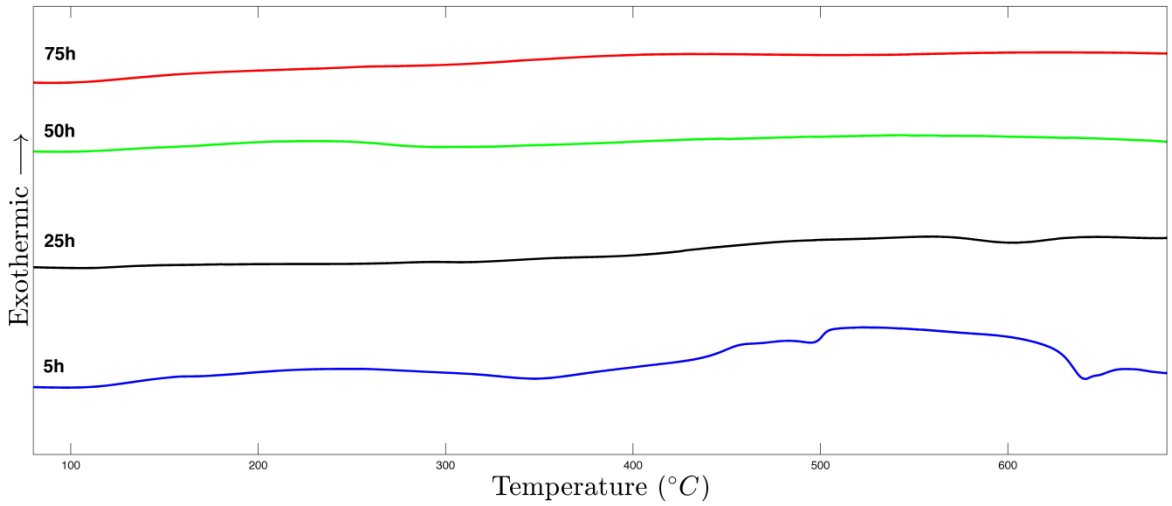
Şekil 3.11. Toz alaşımların 75 saatlik alaşımlama sonrası SEM-EDX analiz sonucu (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$; (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$

3.2.4 Toz Alaşımların DSC Sonuçları

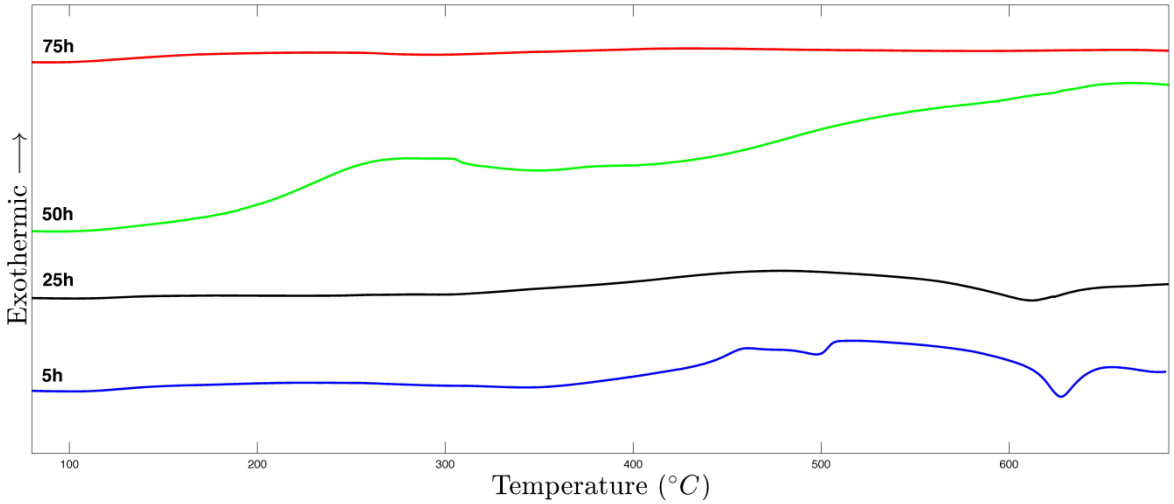
Metal tozlarının farklı sürelerde mekanik alaşımlandırılmasıyla üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ tozlarına ait DSC analiz sonuçları **Şekil 3.12**' de verilmiştir.

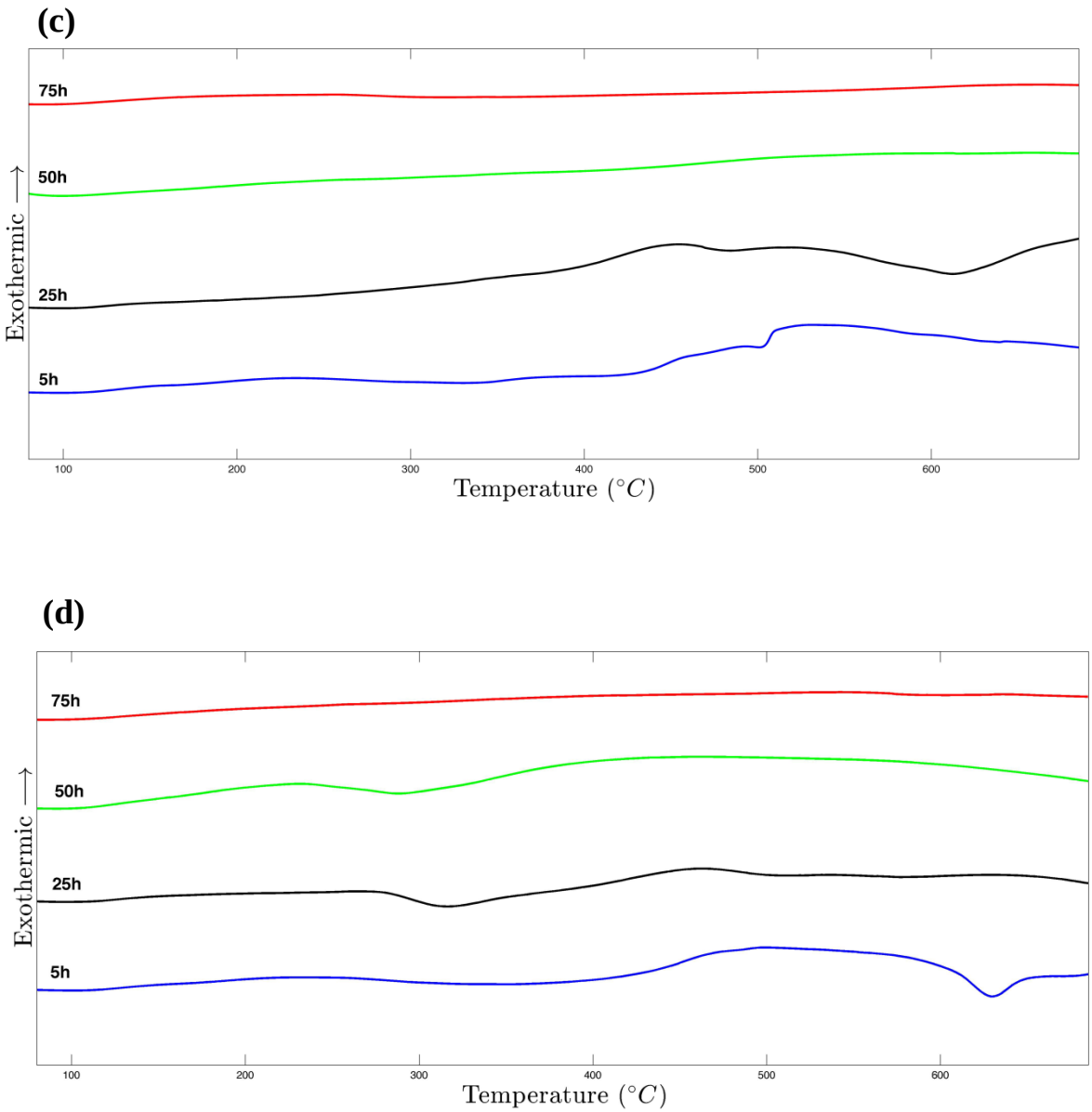
Şekil 3.12a' da verilen ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ bileşimindeki toz alaşımın 5, 25, 50 ve 75 saat süreyle mekanik alaşımlandırılması sonrası üretilen DSC sonuçları incelendiğinde; 50 ve 75 saat süreyle mekanik alaşımlandırma yapılan alaşımların DSC sonuçları arasında önemli bir farkın olmadığı görülmekte. Fakat 5 ve 25 saat süreyle mekanik alaşımlandırma yapılan alaşımların DSC analiz sonuçlarında endotermik ve ekzotermik reaksiyonların varlığına işaret eden değişimlerin olduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlandırma süresinin 5 saat olduğu durumda yaklaşık 500 °C ve 650 °C sıcaklıklarda endotermik reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Alaşımların DSC grafiklerindeki yaklaşık 650 °C civarında gerçekleşen endotermik reaksiyonların Mg esaslı bu alaşımlarda meydana gelen ergimelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzun sürelerle (50 ve 75 saat) gerçekleştirilen, Mg-Ni-Y-Si içeren alaşımların mekanik alaşımlandırma işlemleri sonrasında alaşımın yapısının homojen olmasından dolayı malzeme mikro yapısında bir reaksiyon gerçekleşmediği düşünülmektedir. Benzer durum her dört alaşımın 75 saat süreyle mekanik alaşımlandırmaya tabi tutulmasından sonra yapılan DSC analizler için de söz konusudur. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_1$ alaşımında da endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşmekte olup, bu alaşımın 25 ve 50 saat süreyle mekanik alaşımlandırılması sonrasında sırasıyla yaklaşık 275 °C ve 250 °C sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonların gerçekleştiği görülmektedir. Benzer şekilde 5 saatlik alaşımlama sonrasında Si içerikli alaşımlardaki gibi 650 °C civarında gözlenen endotermik pik ise Mg elementinin erime sıcaklığını temsil ettiği düşünülmektedir.

(a)


75h
50h
25h
5h
Exothermic ⟶
100
200
300
400
500
600
Temperature (°C)

(b)


75h
50h
25h
5h
Exothermic ⟶
100
200
300
400
500
600
Temperature (°C)

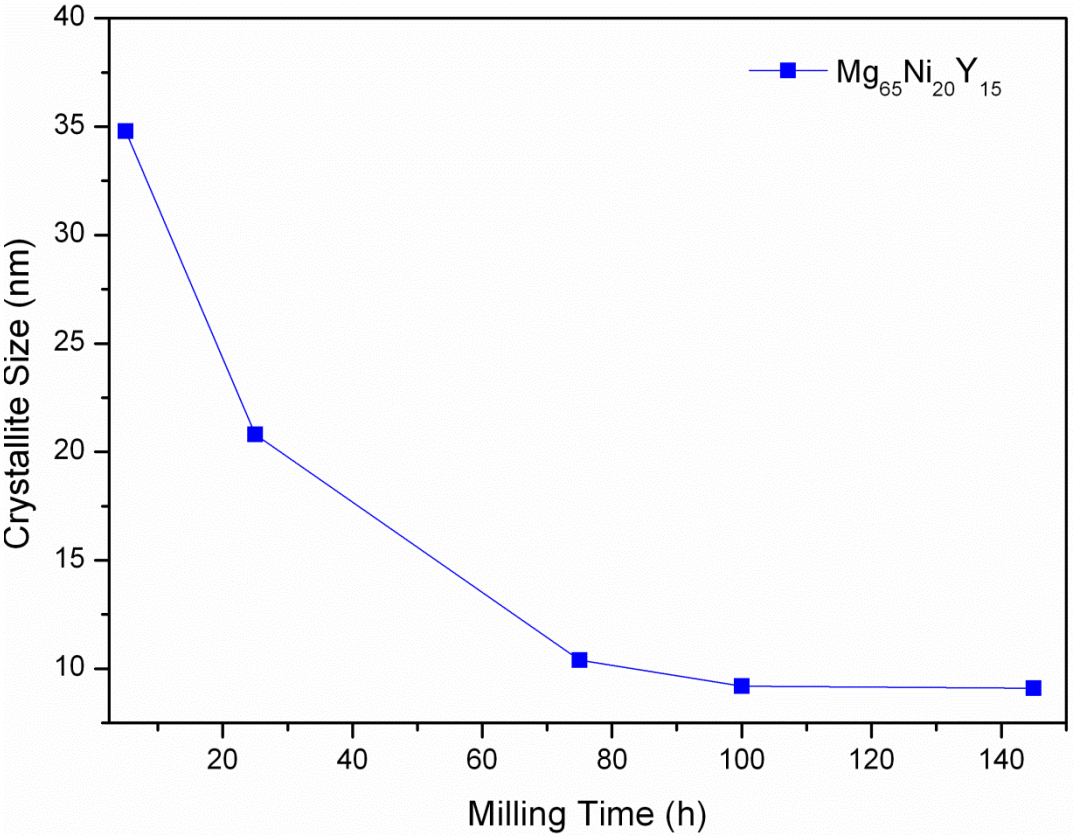


Şekil 3.12. Toz alaşımların DSC grafikleri (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_{2;}$ (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_{3;}$ (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_{5;}$ (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_{1}$

3.2.5 Toz Alaşımların Kristal Boyutu İncelemesi

Amorf ve nanokristal malzemelerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin mikroyapısal parametrelere bağlı olduğu bilinmektedir. Kristal boyutu analizi de bu parametrelerden birisidir. Kristal boyutu analizi için pek çok yöntem bulunmakla beraber üretilen toz alaşımların artan alaşımlama saatine göre boyut hesaplamaları XRD verileri ile Debye Scherrer eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Bu hesaplama yöntemi araştırmacılar tarafından sıkça kullanılmaktadır ve genellikle elde edilen sonuçlar direkt gözleme dayalı TEM (transmission electron microscopy) ile elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir.

Şekil 3.13 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ tozlarının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişimini göstermektedir. **Şekil 3.13**' de görüldüğü gibi 5-25 saatlik alaşımlama işlemi sonrası $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının kristal boyutunda keskin bir düşüş meydana gelmiştir ve sırasıyla 28 nm ve 26 nm olarak hesaplanmıştır. İlerleyen alaşımlama sürecinde, 75 saatlik alaşımlama sonrasında toz alaşımların kristal boyutları hızla düşmeye devam etmektedir. Bu süreç sonrasında toz alaşımların kristal boyutları $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ için 10.4 nm olarak belirlenmiştir. Artan alaşımlama saati ile birlikte 100 saatlik alaşımlama sonrasında alaşımların kristal boyutları sırası ile 9.2 nm hesaplanmıştır. **Şekil 3,13**' dan görüleceği üzere sonraki aşamalarda kristal boyutunda belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir. Bunun sebebini tozlar üzerindeki deformasyonunun dengelenmesi şeklinde açıklayabiliriz. Böylece 145 saatlik alaşımlama sonrasında $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ alaşımının kristal boyutu 9.1 nm olarak hesaplanmıştır. Artan alaşımlama saatine göre alaşımların değişen kristal boyutu değerleri **Çizelge 1**'de ayrıca gösterilmektedir.

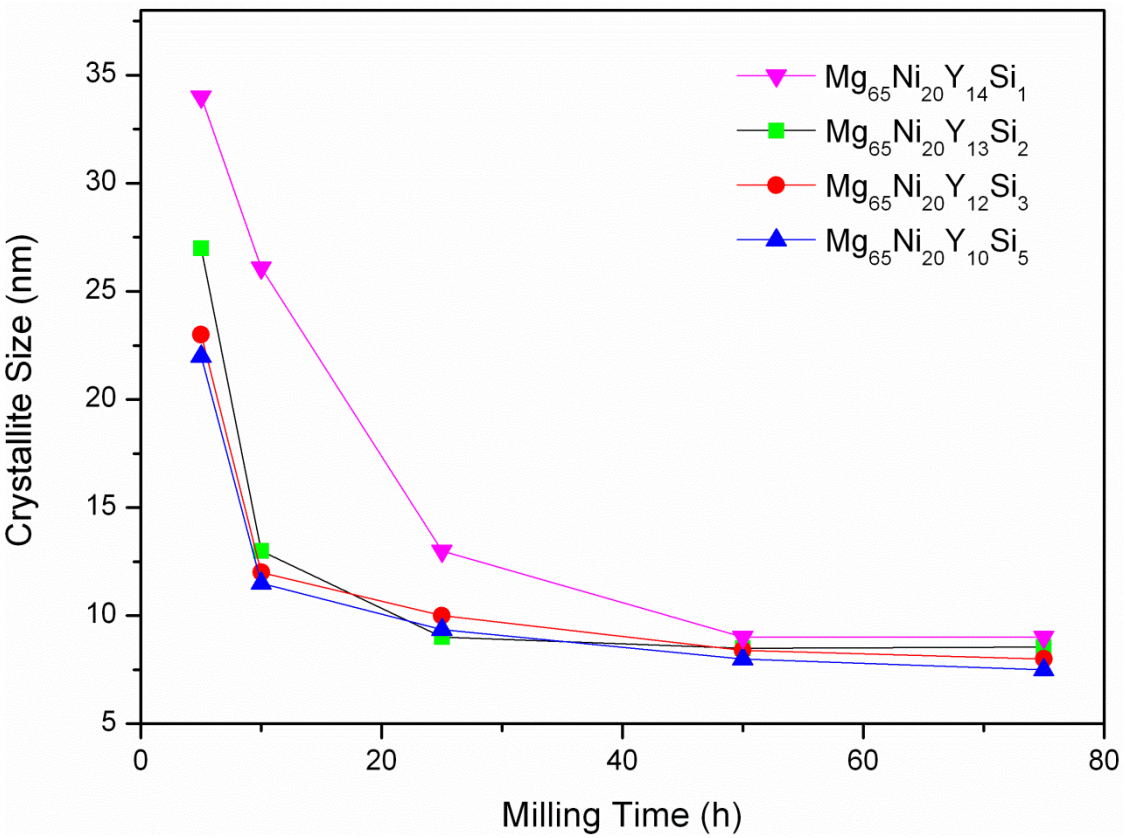


Şekil 3.13. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişim.

Çizelge 3.1. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ toz alaşımının alaşımlama süresine göre kristal boyutundaki değişim değerleri.

Alaşımlama süresi (saat)	Kristal boyutu (nm)
	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$
5	34,8
25	28
75	10,4
100	9,2
125	9,2
145	9,1

Şekil 3.14 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$, ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ tozlarının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişimini göstermektedir. **Şekil 3.14**' den görüleceği gibi 5-25 saatlik alaşımlama işlemi sonrasında tüm toz alaşımların kristal boyutları keskin bir şekilde düşmüştür. Si içerikli toz alaşımların kristal boyutlarının artan Si oranına göre daha fazla düştüğü görülmektedir. Bu durum Mg-Ni-Y temel alaşımına katılan son Si elementinin toz alaşımların kristal boyutlarını etkilediğini göstermektedir. 50-75 saatlik alaşımlama sırasında tüm toz alaşımların kristal boyutlarında tozlar üzerindeki deformasyonun dengelenmesinden dolayı belirgin bir değişiklik görülmemektedir. Buna göre 75 saatlik alaşımlama sonrasında $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$, ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ alaşımlarının hesaplanan kristal boyutu değerleri sırasıyla 9 nm, 8,5 nm, 8,4 nm, 8 nm' dir. Toz alaşımların alaşımlama saatlerine göre değişen kristal boyutlarındaki değerler **Çizelge 3.2**' de ayrıca verilmiştir.

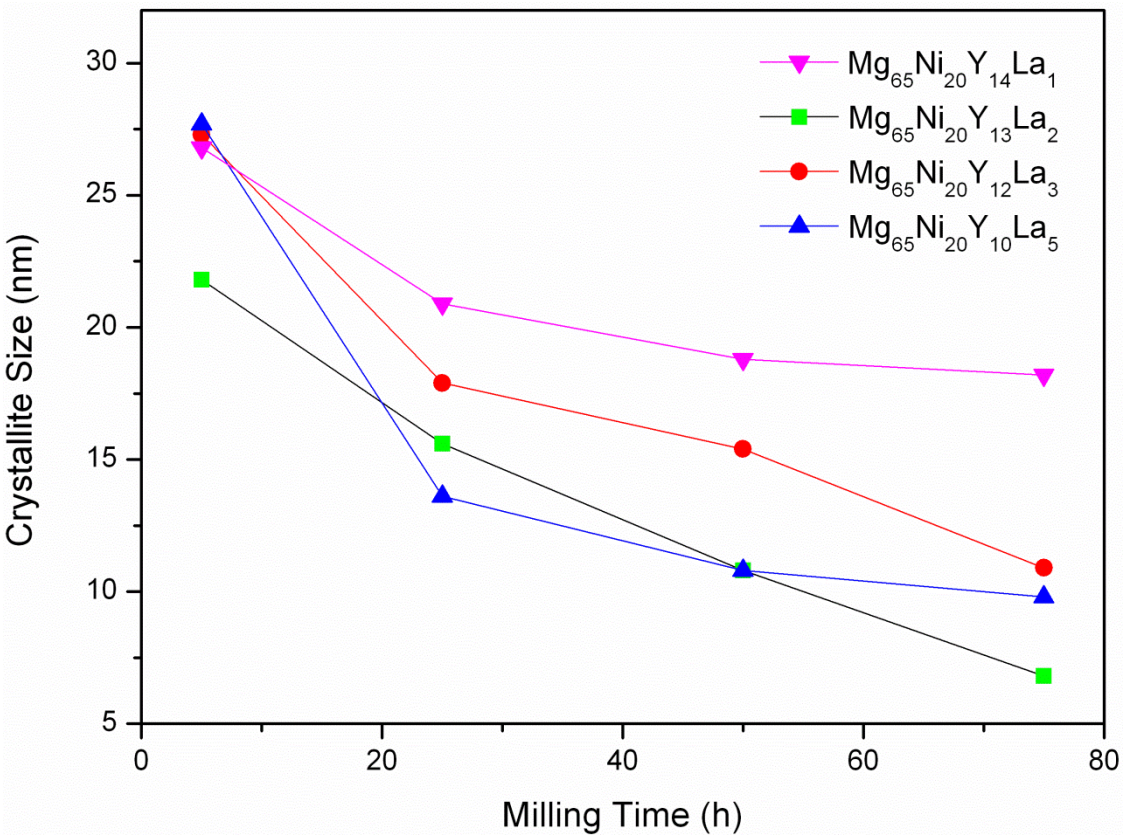


Şekil 3.14 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ toz alaşımlarının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişim.

Çizelge 3.2. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ toz alaşımlarının alaşımlama süresine göre kristal boyutundaki değişim değerleri.

Alaşımlama süresi (saat)	Kristal boyutu (nm)			
	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$
5	34	27,1	23	22
25	26,1	13	12,2	11,5
50	13	9	10	9,35
75	9	8,5	8,4	8

Şekil 3.15 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$, ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ tozlarının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişimini göstermektedir. **Şekil 3.15**' den görüleceği gibi diğer toz alaşımlarındaki gibi 5-25 saatlik alaşımlama işlemi sonrasında tüm kristal boyutları keskin bir şekilde düşmüştür. Toz alaşımların kristal boyutlarının artan La oranına göre değişimi incelendiğinde Si içerikli alaşımın aksine düzenli bir düşüş söz konusu değildir. Bunun sebebi üretilen alaşımların elde edilen farklı faz yapılarıdır. 75 saatlik alaşımlama sonrasında $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$, ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımlarının hesaplanan kristal boyutu değerleri sırasıyla 18,2 nm, 6,8 nm, 10,9 nm ve 9,8 nm' dir. Buna göre en düşük kristal boyutu değeri $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$ alaşımına aittir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}La_x$ (x=1, 2, 3 ve 5) toz alaşımların alaşımlama saatlerine göre değişen kristal boyutlarındaki değerler **Çizelge 3.3**' de ayrıca verilmiştir.



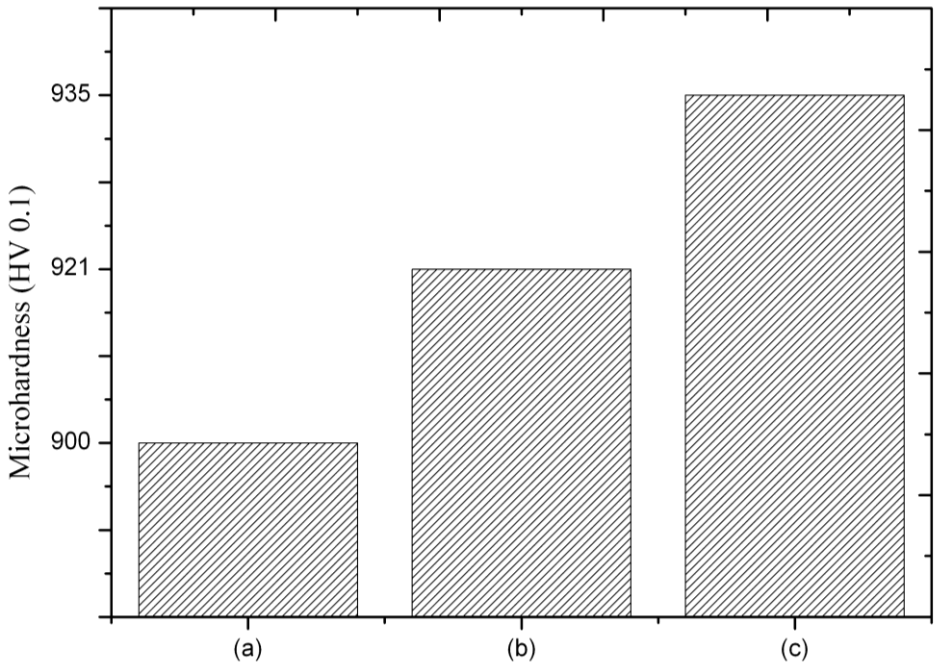
Şekil 3.15. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımlarının alaşımlama zamanına göre kristal boyutundaki değişim

Çizelge 3.3. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımlarının alaşımlama süresine göre kristal boyutundaki değişim değerleri.

Alaşımlama süresi (saat)	Kristal boyutu (nm)			
	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$	$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$
5	26,8	21,8	27,3	27,7
25	20,9	15,6	17,9	13,6
50	18,8	10,8	15,4	10,8
75	18,2	6,8	10,9	9,8

3.2.6 Toz Alaşımların Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Mekaniksel alaşımlama (MA) yöntemi ile 75 saatlik alaşımlama sonrası üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ toz alaşımlarının mikrosertlik analizleri Vickers mikro sertlik testi ile yapılmıştır. Alaşımlara ait mikro sertlik değerleri **Şekil 3.16**'da gösterilmektedir. **Şekil 3.16'** dan açık bir şekilde görüleceği üzere Mg-Ni-Y alaşım sistemi içerisindeki Si oranının artışı ile toz alaşımların mikro sertlik değerleri de artmıştır. Buna göre $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımının sertlik değeri 900±5 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ alaşımının sertlik değeri 921±7 HV ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ alaşımının sertlik değeri 935±4 HV olarak ölçülmüştür. MA ile üretilen toz alaşımların mikro sertlik değerlerinin çok yüksek olmasının sebebinin alaşım tozlarının nanoyapıda olması ve alaşımlama sonunda elde edilen intermetalik fazlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.16. 75 saatlik mekaniksel alaşımlama sonrası elde edilen tozların mikrosertlik değerleri a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$; b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$; c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$

MA ile üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ toz alaşımlarının mikro sertlik değerleri literatürle karşılaştırıldığında bu alaşımların oldukça yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda MA işlemi ile üretilen Mg−6Al−1Zn ve Mg−6Al−1Zn−1Si alaşımlarının sertlik değerleri sırasıyla ~122 HV ve ~115 HV olarak belirlenmiştir. (Rajabi, 2016). Bir başka çalışmada ise MA ile üretilen Mg-10wt%Zn alaşımının mikro sertliği 88.72 HV olarak ölçülmüştür (Salleh, 2016).

3.3 Normal Katılaştırma İle Üretilen Külçe Alaşımların Sonuçları

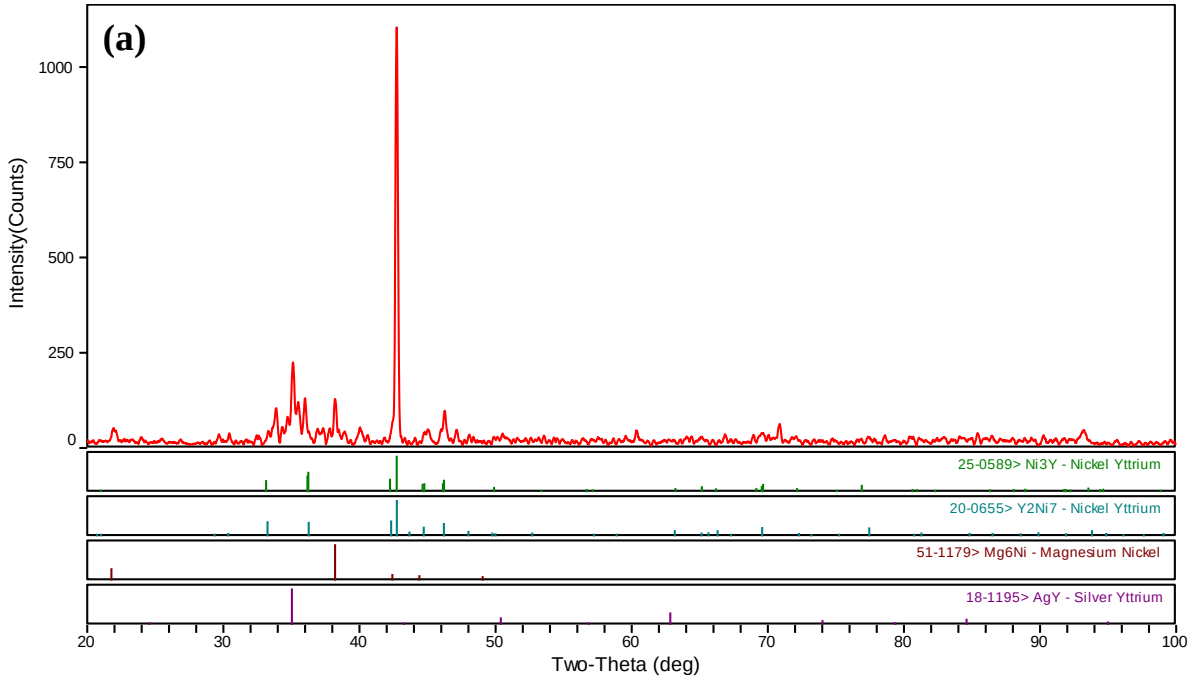
Proje kapsamında normal katılaştırma metodunun ergitme ve döküm tekniği ile üretilen Mg-esaslı külçe alaşımların XRD, SEM, EDX, OM analizlerinden ve mekaniksel özelliklerinden bu kısımda detaylı bir şekilde bahsedilecektir

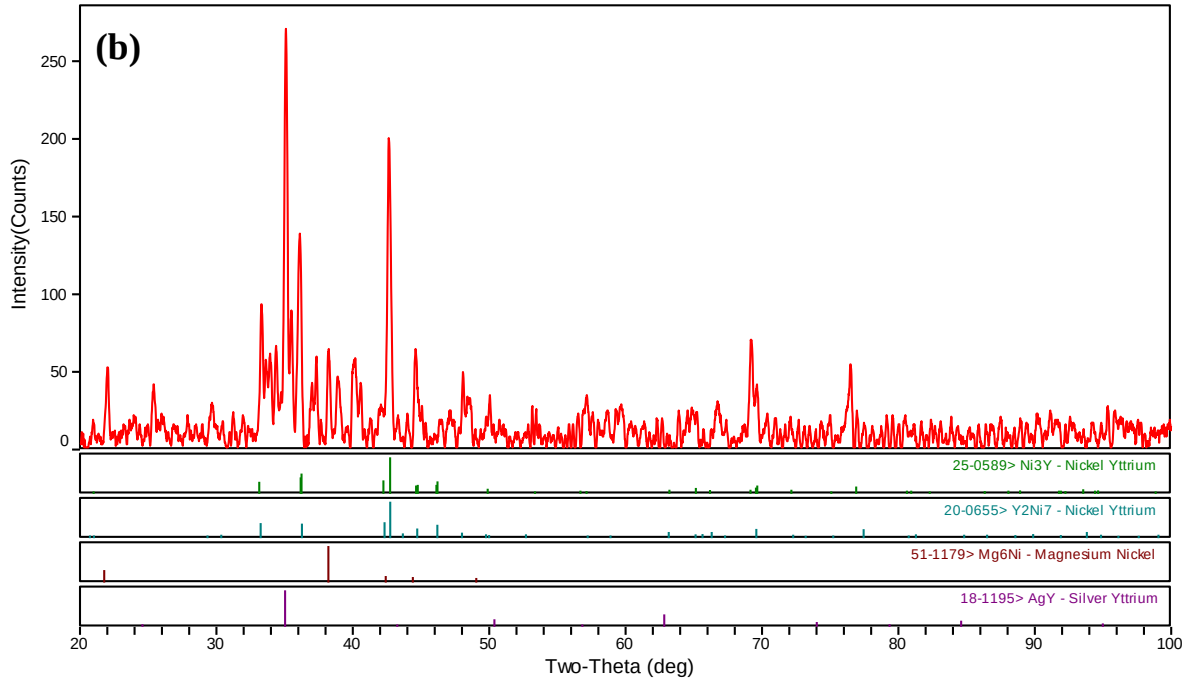
3.3.1 Külçe Alaşımların XRD Sonuçları

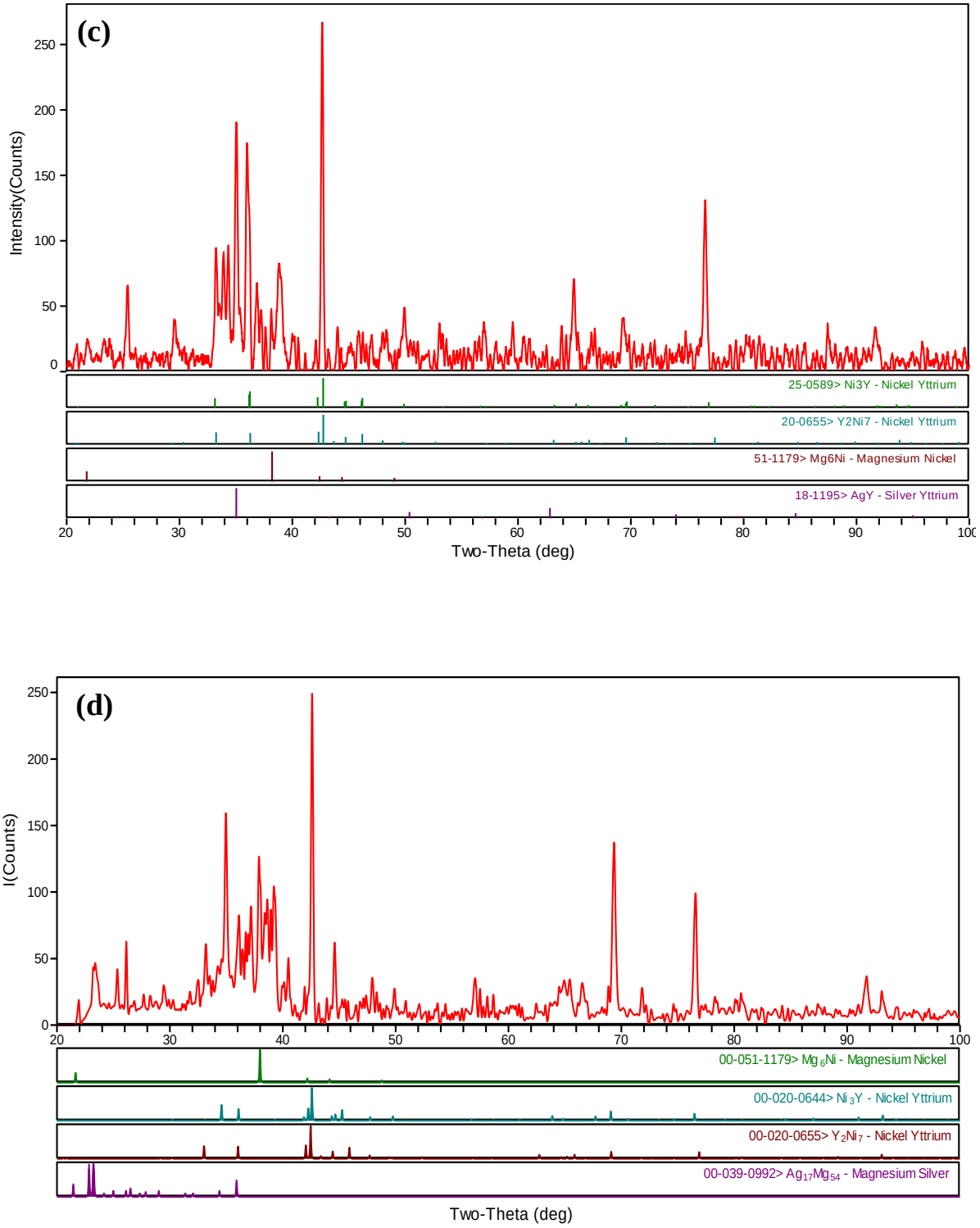
Ergitme ve döküm ile üretilen alaşımların döküldüğü gibi (as-cast) mikroyapısında oluşan fazların tayini Rigaku Dmax2200 difraktometre cihazında, 40 kV hızlandırma voltajı ve 40 mA filament akımı, CuK_{α} ışını, kırınım açı aralığı 2θ = 20°-100° ve 0,02 adım aralığında 1 derece/dk. tarama hızında gerçekleştirmiştir.

Şekil 3.17'de $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Ag_X$ (x=1, 2, 3, 5) alaşım serisinin XRD sonuçları, XRD cihazındaki veri tabanı kullanılarak yapılan eşleştirme neticesinde her bir alaşım bünyesinde oluşan fazlar ile birlikte gösterilmiştir.

$Mg_{65}Ni_{20}Y_{1-X}Ag_X$ (x=1, 2, 3, 5) serisi alaşımların tamamının bünyesinde, Ni_3Y, Ni_7Y_2, Mg_6Ni intermetalik fazlarını oluştuğu XRD desenlerinden anlaşılmaktadır. XRD sonuçlarına bakıldığında, bu fazlara ilaveten $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_2$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_3$ alaşımlarında AgY fazı, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımında $Ag_{17}Mg_{54}$ intermetalik fazlarının oluştuğu anlaşılmaktadır. Alaşım bünyesinde görülen bu intermetalik fazlar, alaşımın soğutulması esnasında, bu fazların termodinamik olarak oluşma serbest enerjisine, alaşımın kimyasal bileşimine ve soğuma şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek oranda Ag içeren $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşım bünyesinde Ag içeren farklı bir intermetalik faz gelişmiş olup döküm sırasında soğuma şartlarının yaklaşık olarak aynı kaldığı düşünülürse, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımının kimyasal bileşiminde bu alaşım serisinin diğer alaşımlarına göre daha yüksek oranda $Ag_{17}Mg_{54}$ fazı gelişmiştir. Bu alaşım serisinin diğer alaşımlarında $Ag_{17}Mg_{54}$ fazının görülmeme nedeni ise, alaşımların bünyesinde oluşan bu fazın hacimce XRD cihazının algılama sınırının altında kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

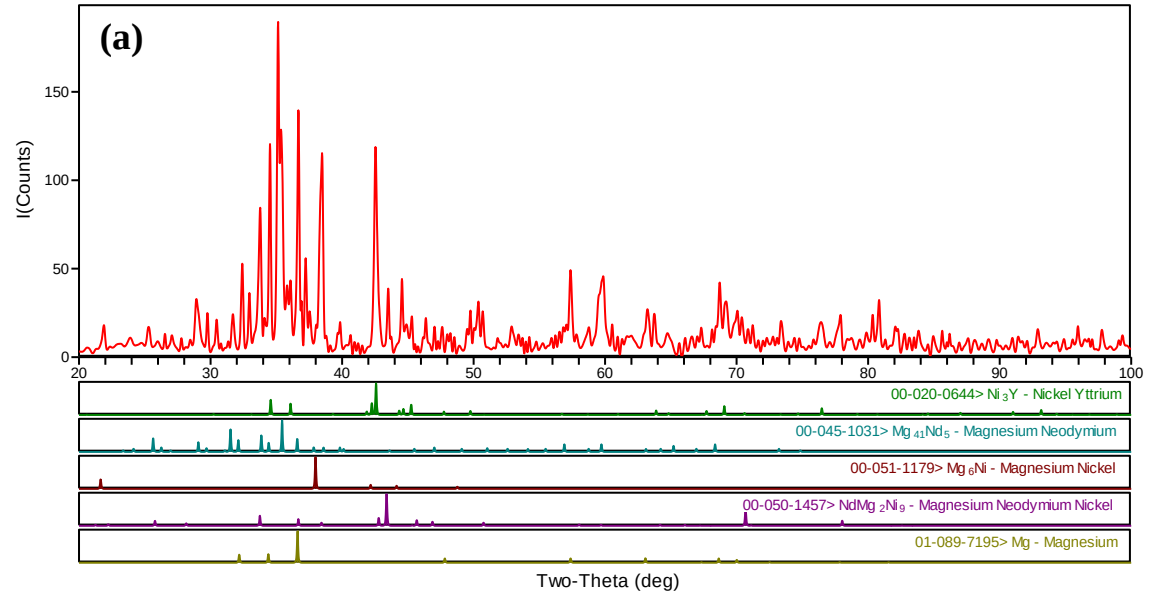

(a)
Intensity(Counts)
1000
750
500
250
0
25-0589> Ni3Y - Nickel Yttrium
20-0655> Y2Ni7 - Nickel Yttrium
51-1179> Mg6Ni - Magnesium Nickel
18-1195> AgY - Silver Yttrium
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Two-Theta (deg)

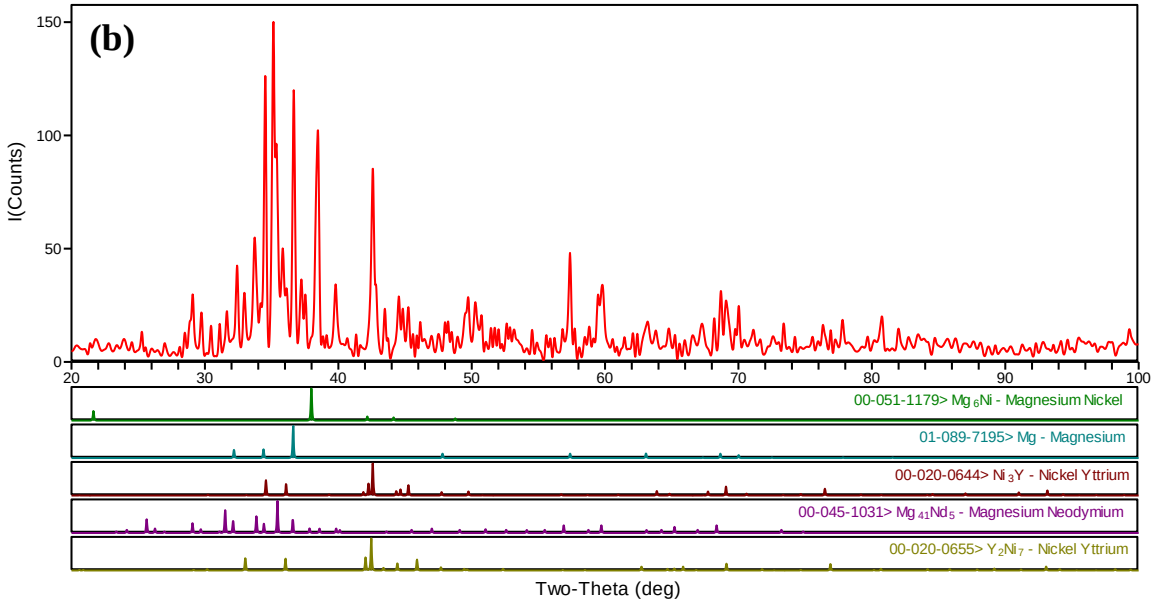

(b)
Intensity(Counts)
250
200
150
100
50
0
25-0589> Ni3Y - Nickel Yttrium
20-0655> Y2Ni7 - Nickel Yttrium
51-1179> Mg6Ni - Magnesium Nickel
18-1195> AgY - Silver Yttrium
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Two-Theta (deg)

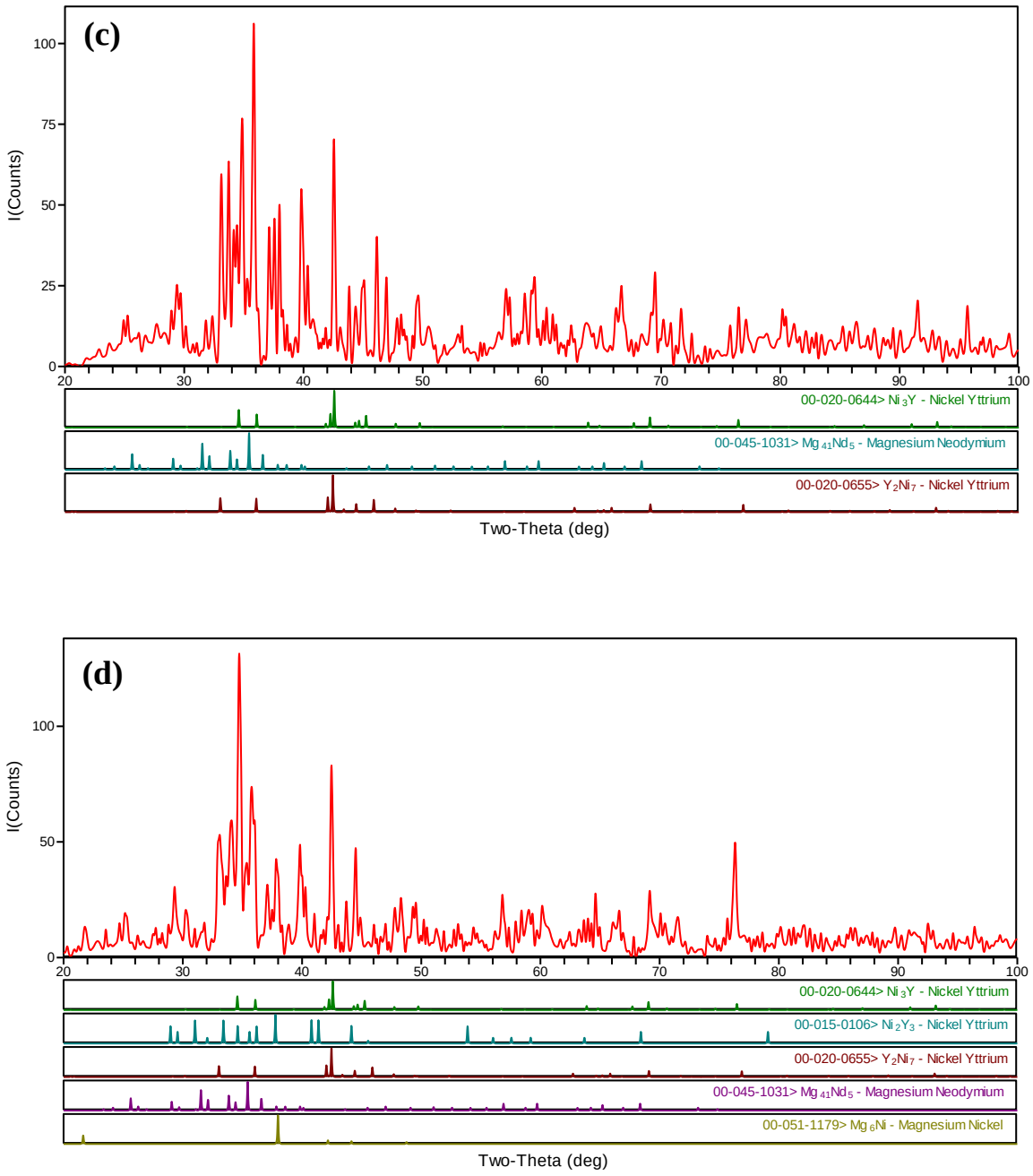


Şekil 3.17. Ergitme ve döküm ile üretilmiş alaşımların dökülmüş haliyle XRD desenleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$.

$Mg_{65}Ni_{20}Y_{1-X}Nd_X$ (x=1, 2, 3, 5) alaşım serisinin dökülmüş haldeki numunelerden alınan XRD analiz sonuçları **Şekil 3.18**' de verilmiştir. **Şekil 3.18**' de verilen XRD desenleri incelendiğinde, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$ alaşımında; $NdMg_2Ni_9$, Ni_3Y, $Mg_{41}Nd_5$, Mg, Mg_6Ni intermetalik fazları, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$ alaşımında; Ni_3Y, Y_2Ni_7, $Mg_{41}Nd_5$, Mg_6Ni intermetalik fazları, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$ alaşımında; Ni_3Y, Y_2Ni_7, $Mg_{41}Nd_5$ intermetalik fazları ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_5$ alaşımında; Ni_3Y, Y_2Ni_7, $Mg_{41}Nd_5$, Ni_2Y_3, Mg_6Ni intermetalik fazlarının oluştuğu görülmektedir. Ni_3Y, Mg_6Ni ve $Mg_{41}Nd_5$ intermetalik fazları tüm $Mg_{65}Ni_{20}Y_{1-X}Nd_X$ (x=1, 2, 3, 5) alaşım serisinin dökülmüş haldeki numunelerinde bulunmaktadır. Ayrıca XRD desenleri incelendiğinde farklı kırınım düzlemine ait pikler olduğu ve hiçbir numunede dikkate değer bir kristalografik yönlenmenin olmadığı görülmektedir

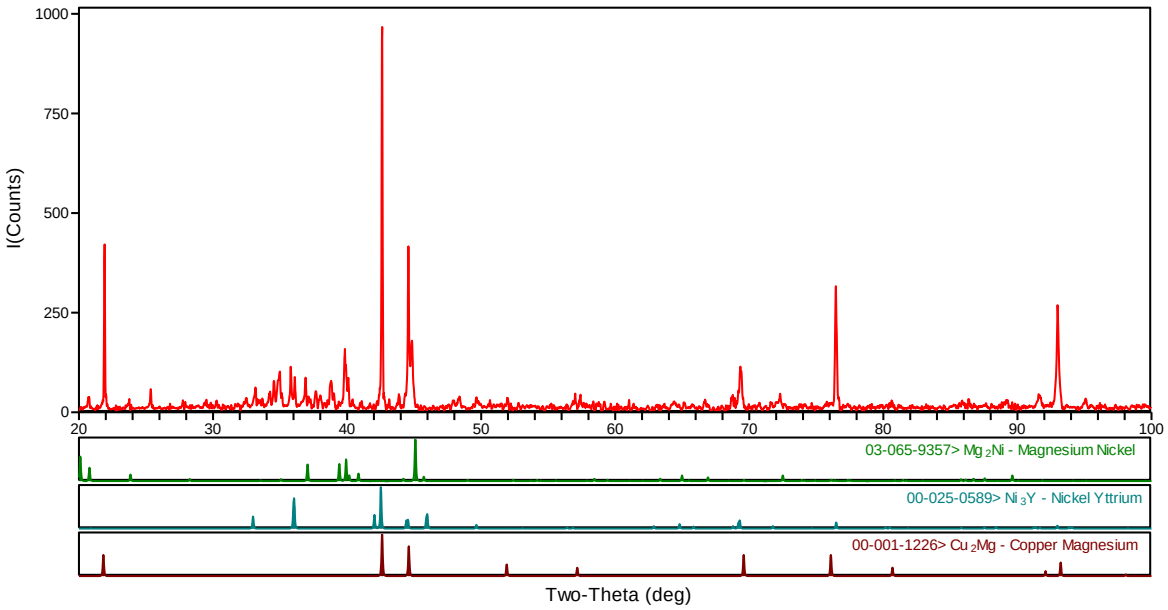






Şekil 3.18. Ergitme ve döküm ile üretilmiş alaşımların dökülmüş haliyle XRD desenleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$,(c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$.

Proje kapsamında tek bileşim olarak hazırlanması öngörülen ve döküm ile hazırlanan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımından dökülmüş şekliyle alınan XRD analiz sonucu **Şekil 3.19**'da verilmiştir. Numuneye ait XRD deseni incelendiğinde. Alaşım bünyesinde, Ni_3Y, Mg_2Ni ve Cu_2Mg intermetalik fazlarının geliştiği görülmektedir. Ni_3Y intermetalik fazının hem $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Ag_x$ hem de $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Nd_x$ serisi alaşım bünyelerinde de geliştikleri daha önce belirtilmişti (**Şekil 3.17-18**). Fakat $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşım bünyesinde, Cu_2Mg intermetalik fazının yanında $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Ag_x$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Nd_x$ serisi alaşımlarda oluşmayan Mg_2Ni intermetalik fazı da gelişmiştir. Bu alaşımda özellikle, Cu_2Mg intermetalik fazının XRD piklerinin şiddetinin yüksek olduğu görülmekte olup, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımı bileşimindeki Cu' ın tamamının intermetalik faz bünyesine geçtiği şeklinde kanaatini doğurmuştur



Şekil 3.19. Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Cu_5$ alaşımından dökülmüş haliyle elde edilen XRD deseni.

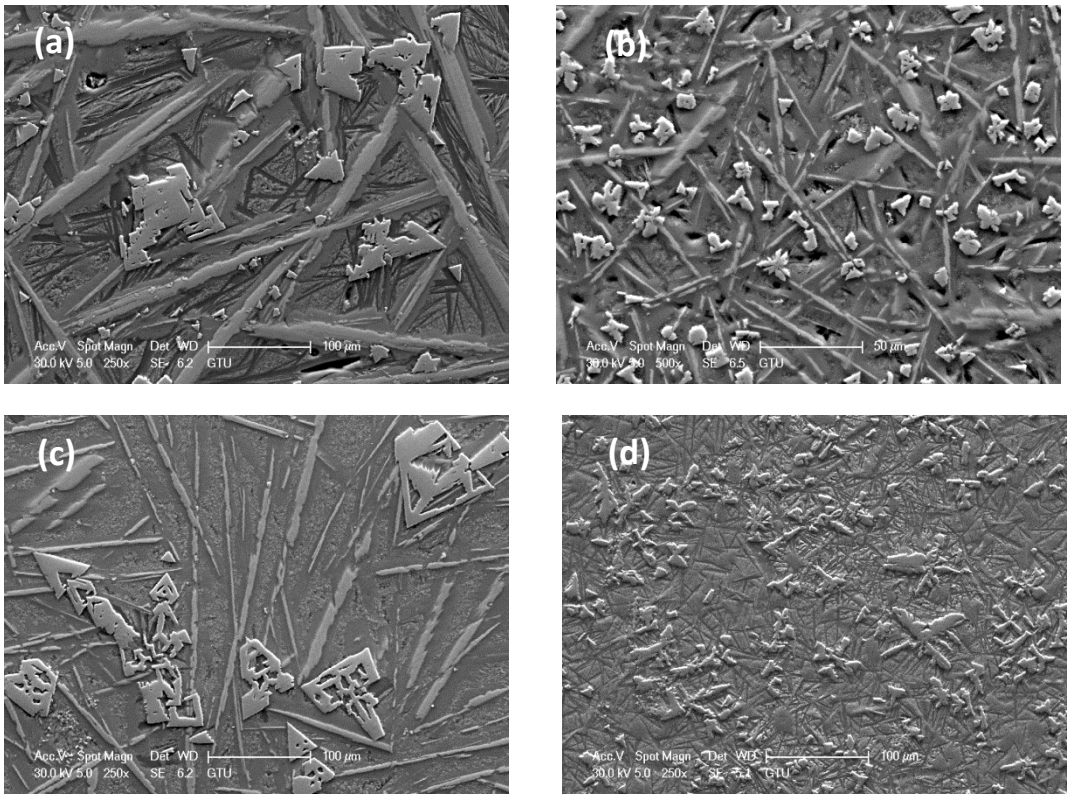
3.3.2 Külçe Alaşımların SEM Sonuçları

$Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Ag_X$ (x=1, 2, 3, 5) serisi alaşımların SEM ile alınan tipik mikroyapı görüntüleri **Şekil 3.20**' de verilmiştir. Bu alaşım serisindeki numunelerin mikro yapısında uzun iğnesel ve belirli bir geometrik şekilde olmayan çökelti şeklinde kristaller bulunduğu görülmektedir. XRD sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde mikro yapıdaki bu kristallerin intermetalik faz olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Mikro yapıdaki bu intermetalik kristallerin boyutları (kaba veya ince olması) soğuma şartları ile alakalı olup kompozisyona bağlı belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu iğnemsi kristallerin uzunlukları yaklaşık 600 µm ve belirli bir geometrik şekle sahip olmadığı düşünülen çökeltilerin ise en geniş bölgesinin uzunluğu yaklaşık 100 µm kadardır. Ancak bu mikroyapı incelemesi iki boyutlu olup, mikroyapının üç boyutlu karakteri düşünüldüğünde, esasen belirli bir geometrik şekle sahip olmayan kristalerin bir kısmının uzun iğnesel kristallerin kesitten (3. Eksenden) görüntüsü olduğu ve kristallerin içinde farklı faz bölglerinin de olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, iki farklı şekilde görünen bu çökeltiler üzerinde yapılan mikrosertlik ölçümlerinden elde edilen mikrosertlik değerlerinin bazı çökeltiler için hemen hemen aynı olması da esasen bu çökeltilerin bir kısmının aynı olduğunu destekler mahiyettedir. Yapılan detaylı incelemede mikroyapıda uzun kristallerin arasında farklı matris bölgesi ve matris bölgesinin içerisinde de daha ince iğnesel kristallerin olduğu farklı bölgeler bulunmaktadır. Ayrıca iğnesel kaba kristallerin farklı bir fazla çevrelenmiş olduğu da görülmektedir.

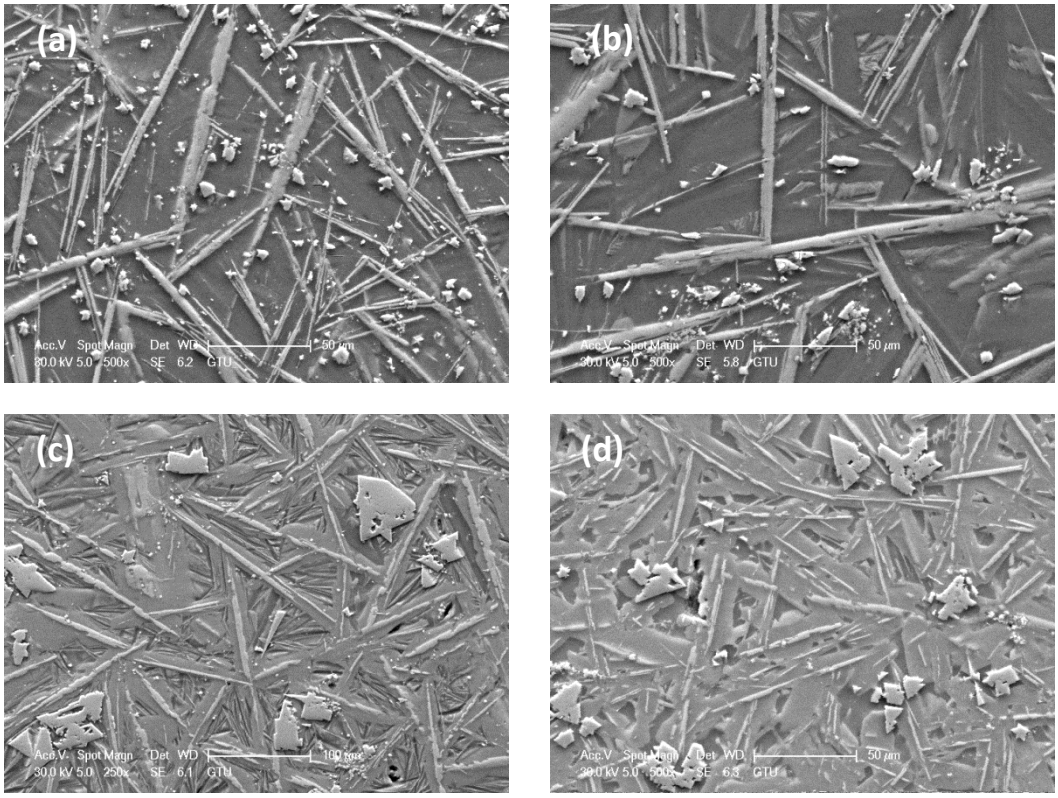
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Nd_X$ (x=1, 2, 3, 5) serisi alaşımların SEM incelemesi sırasında alınan görüntüler **Şekil 3.21**'de verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Ag_X$ serisi alaşım mikro yapısında görülen mikroyapıya benzer bir mikroyapı ile karşılaşılmaktadır. Ancak mikroyapıda mevcut kristallerin boyutlarının (soğutma şartları ve alaşım elementi etkisinden kaynaklı) nispeten daha ince kesitli olduğu görülmektedir.

$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının dökülmüş haliyle elde edilen numunenin SEM ile alınan mikroyapı görüntüsü **Şekil 3.22**' de verilmiştir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının mikroyapısının $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Nd_X$ (x=1, 2, 3, 5) serisi ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Ag_X$ (x=1, 2, 3, 5) serisi alaşımlardan göreceli olarak farklı olduğu görülmektedir. Bu numunenin mikroyapısında oluşan iğnemsi kristallerin göreceli olarak daha ince kesitli olduğu ancak belirli bir geometrik şekle sahip olmayan çökeltilerin ise dikkate değer şekilde daha kaba olduğu görülmektedir.

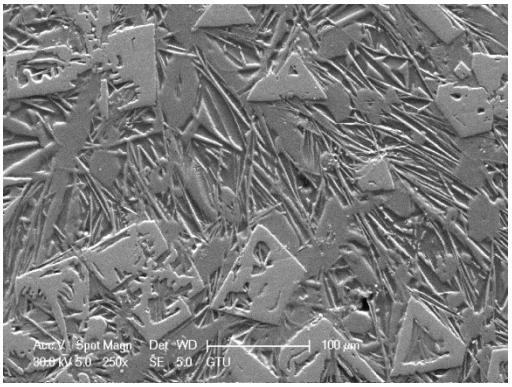
Dolaysıyla bu çökeltilerin farklı bir faz olduğu anlaşılmaktadır



Şekil 3.20. Dökülmüş haldeki külçe $Mg_{65}Ni_{20}Y_{1-X}Ag_X$ serisi alaşımların SEM görüntüleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$.



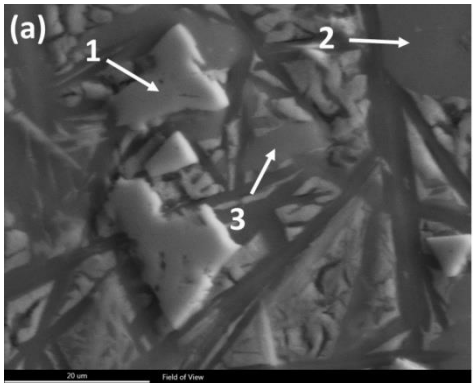
Şekil 3.21. Dökülmüş haldeki külçe $Mg_{65}Ni_{20}Y_{1-X}Nd_X$ serisi alaşımların SEM görüntüleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$,(c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$.

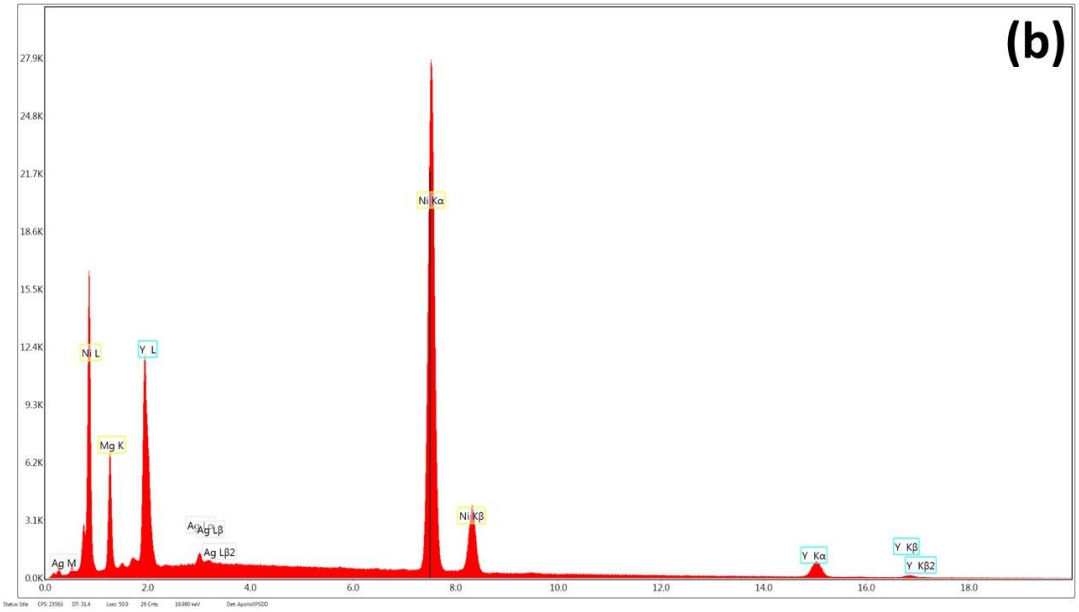


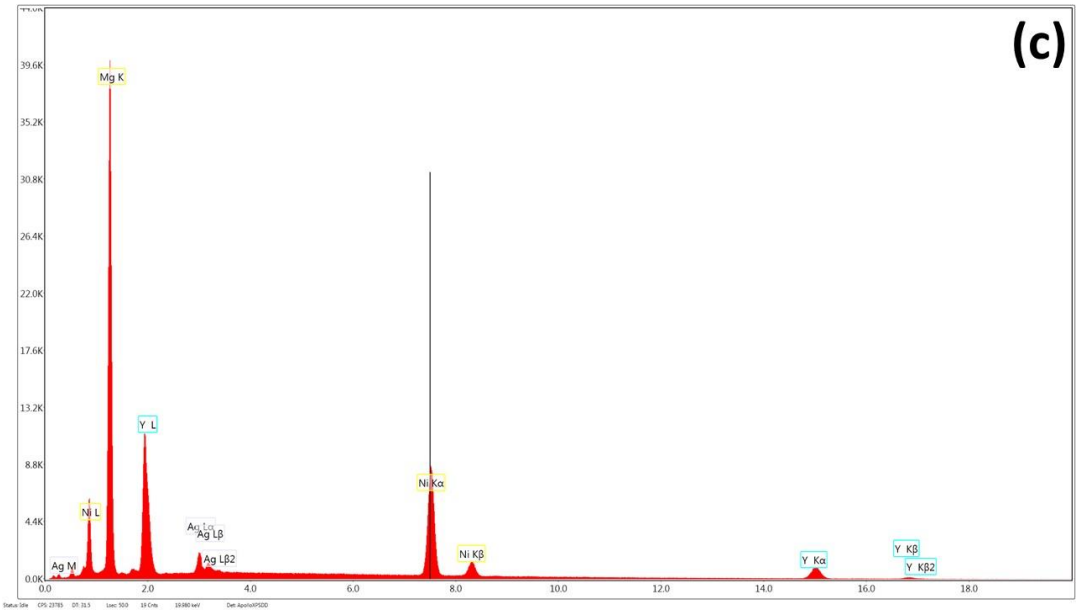
Şekil 3.22. Dökülmüş haldeki külçe $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının SEM görüntüsü.

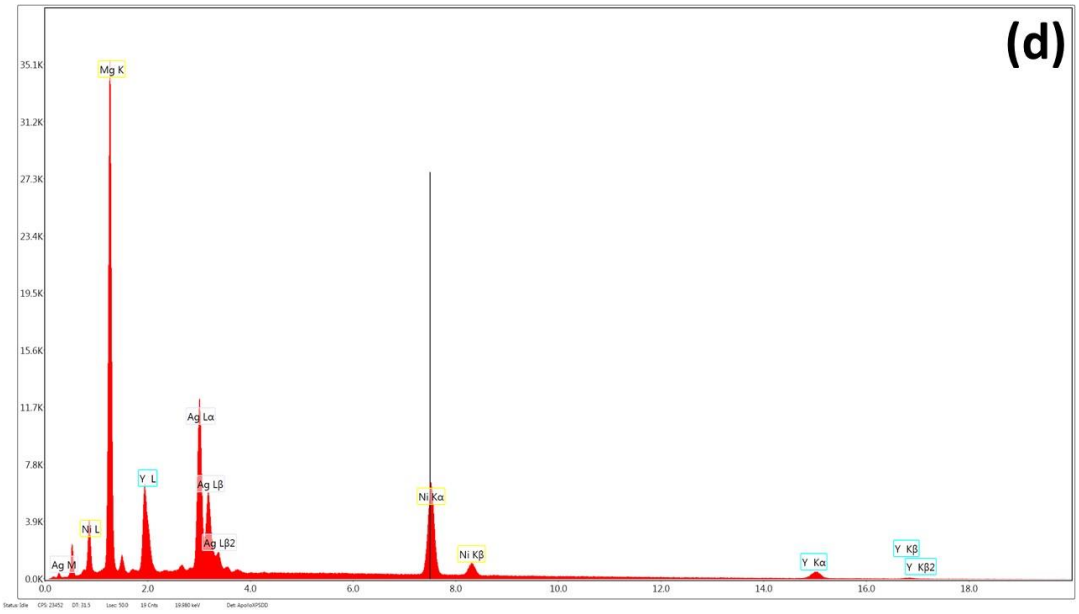
3.3.3 Külçe Alaşımların EDX Sonuçları

Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımının dökülmüş haliyle elde edilen numunenin SEM görüntüsü ve bu numunenin 3 farklı noktadan alınmış SEM-EDS spektrumları **Şekil 3.23**'de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde **Şekil 3.23**'de 1 olarak işaretlenen çökeltiyi oluşturan elementler yüksek oranda Ni, Y ve az miktarda Mg ile Ag' dir. Aynı şekilde 2 numara ile gösterilen bölge matris bölgesi olup bu bölgenin yüksek oranda Mg, Y ve az miktarda Ni ile Ag içermektedir. 3 numaralı nokta ise Ag ve Mg açısından zengin ancak Ni ve Y açısından göreceli olarak daha fakir olduğu görülmektedir. SEM ve OM görüntüleriyle beraber değerlendirildiğinde yapıda 2 farklı çökelti olduğunu açıkça göstermektedir. XRD sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde bu çökeltilerden 1 numara ile gösterilen çökeltinin Ni_3Y ve/veya Ni_7Y_2 fazlarından oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. 3 numaralı nokta ile gösterilen çökelti ise $Ag_{17}Mg_{54}$ intermetalik fazından oluştuğu anlaşılmaktadır.



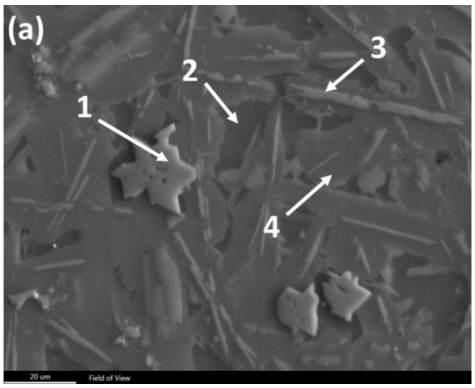


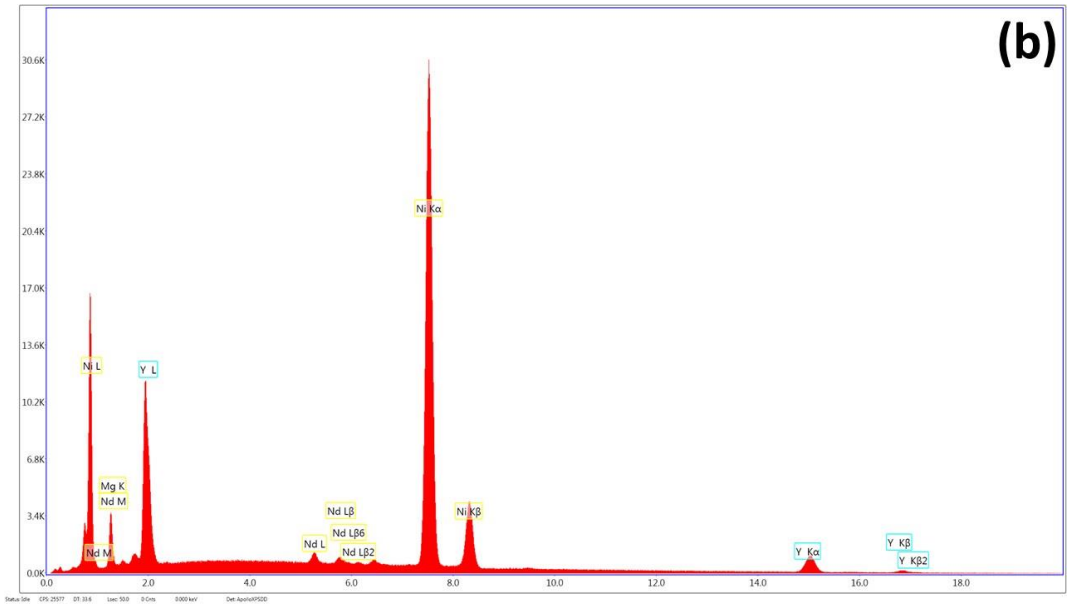


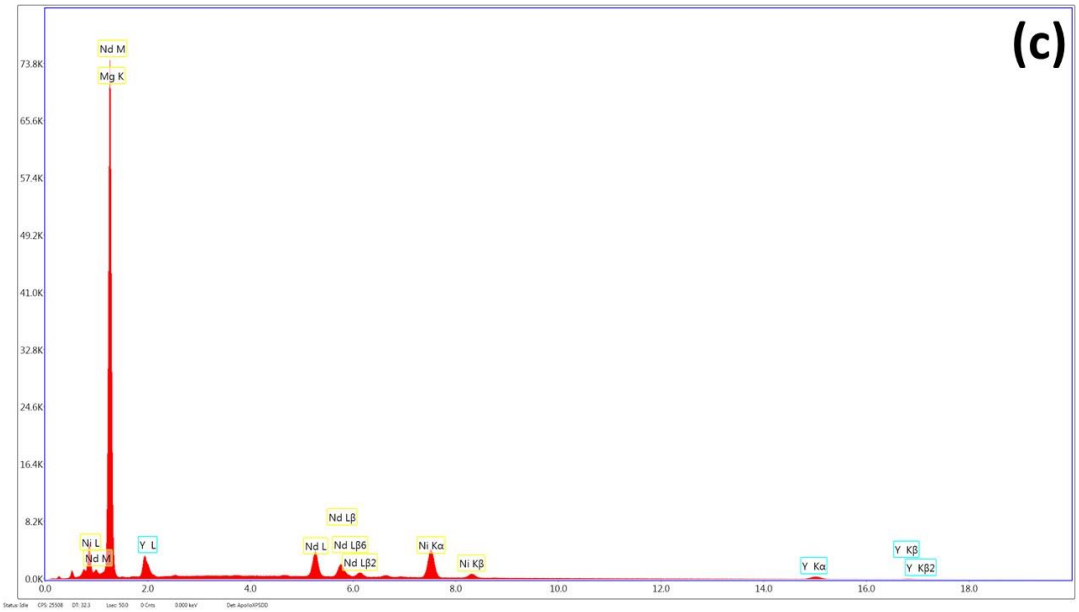


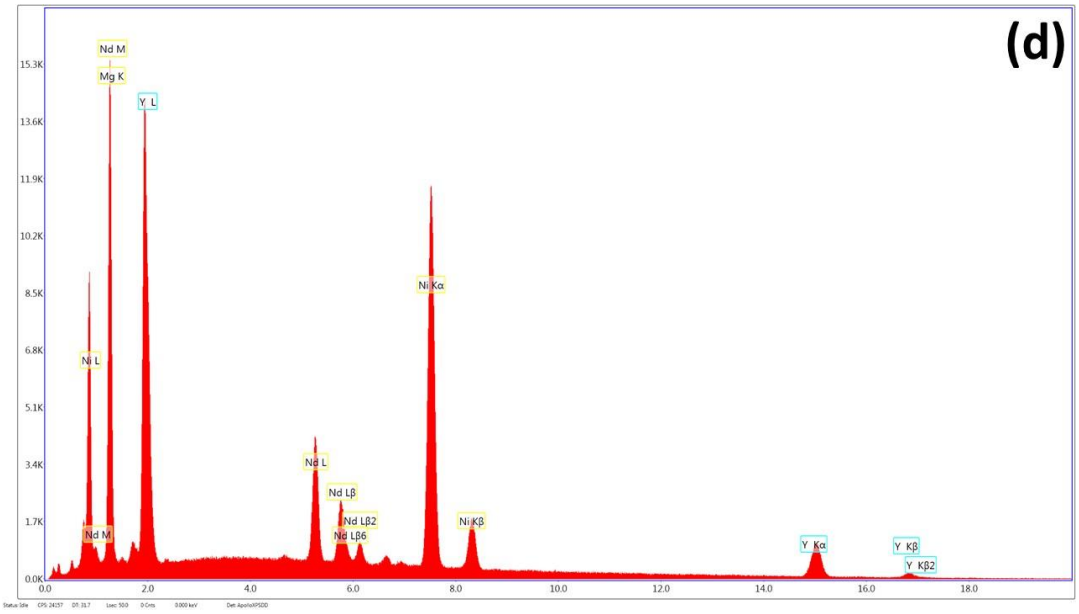
Şekil 3.23. Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımının dökülmüş haliyle SEM görüntüsü ve bu numunenin belirli noktalarından alınmış SEM-EDS spektrumları; (a) SEM görüntüsü, (b) Nokta 1, (c) Nokta 2, (d) Nokta 3.

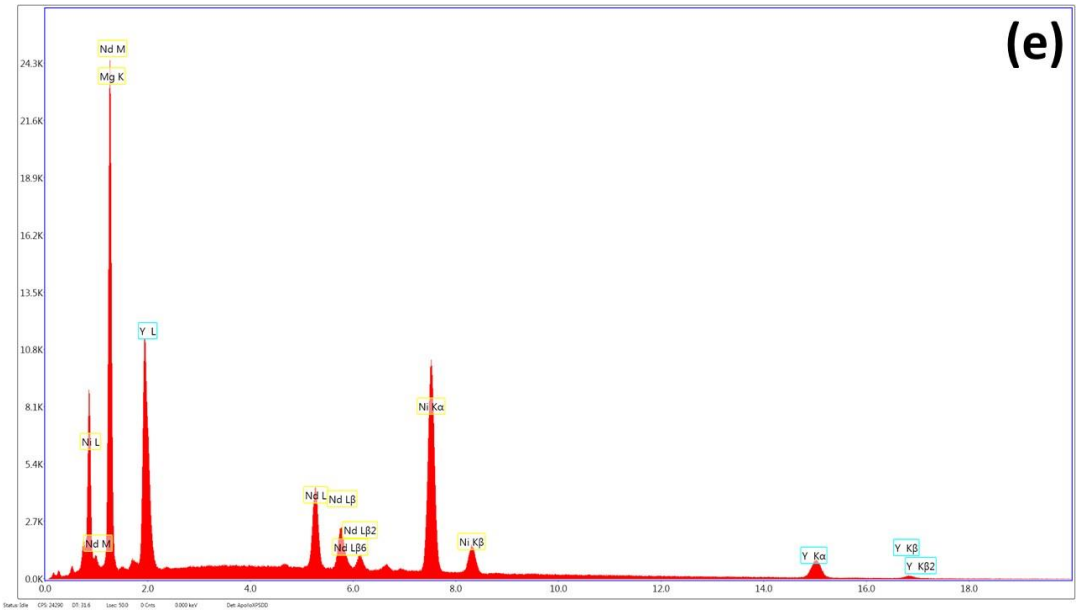
Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ alaşımının dökülmüş haliyle elde edilen numunenin SEM görüntüsü ve bu numunenin 4 farklı noktadan alınmış SEM-EDS spektrumları **Şekil 3.24**'de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde **Şekil 3.24**'de 1 olarak işaretlenen çökelti belirli bir geometride olmayıp bu çökeltiyi oluşturan elementler yüksek oranda Ni, Y ve az miktarda Mg ile Nd'dir. Aynı şekilde 2 numara ile gösterilen bölge matris bölgesi olup bu bölgenin çok yüksek oranda Mg içermekte olup çok az miktarda Ni, Y, Nd içermektedir. 3 numaralı nokta ise iğnemsi morfolojideki çökelti olup bileşiminde Mg, Ni, Y ve Nd açısından zengin olduğu görülmektedir. 4 numaralı nokta ise yüksek oranda Mg, Nd ve göreceli olarak 3 numaralı noktadan daha az Y ve Ni içermektedir. Bu numunede de bir önceki numuneye benzer şekilde SEM ve OM görüntüleriyle beraber değerlendirildiğinde mikroyapıda iki farklı çökelti olduğunu açıkça göstermektedir. XRD sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde ise bu çökeltilerden 1 numara ile gösterilen çökeltinin Ni_3Y, Ni_2Y_3 ile Ni_7Y_2 fazları biri ve/veya bu fazların karışımından meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir.





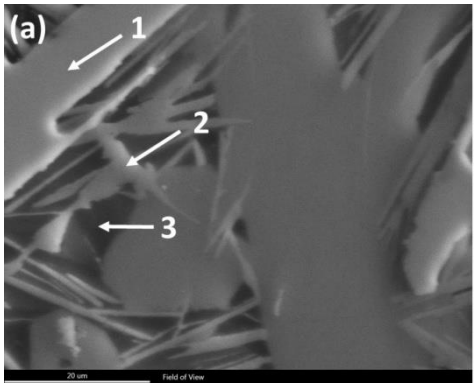

(c)
Nd M
Mg K
Ni L
Nd M
Y L
Nd L
Nd Lβ
Nd Lβ6
Nd Lβ2
Ni Kα
Ni Kβ
Y Kα
Y Kβ
Y Kβ2
73.8K
65.6K
57.4K
49.2K
41.0K
32.8K
24.6K
16.4K
8.2K
0.0K
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
18.0

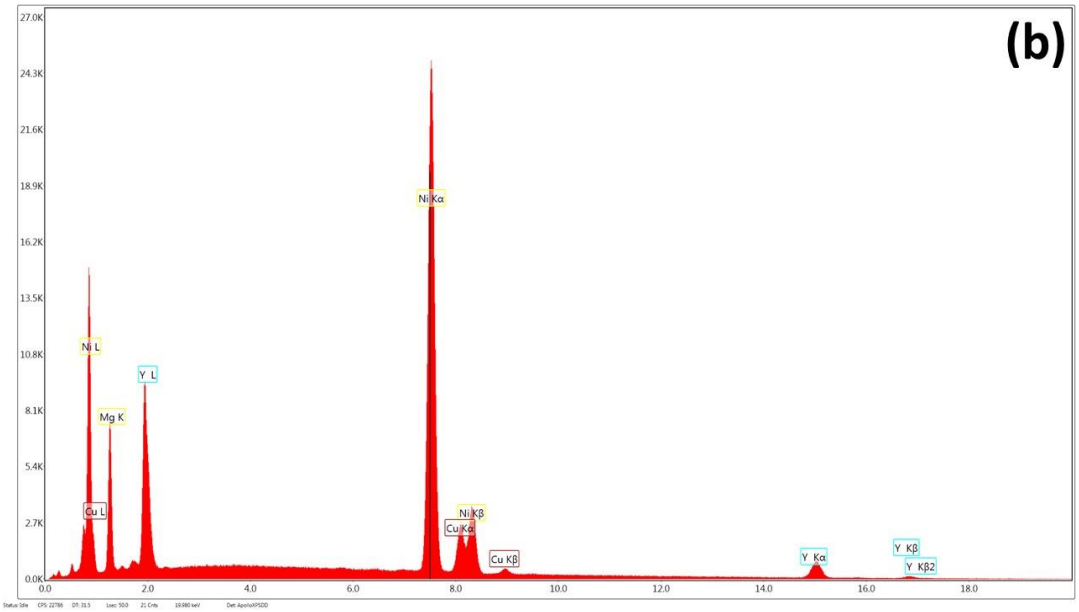

(d)
Nd M
Mg K
Y L
Ni L
Nd M
Nd L
Nd Lβ
Nd Lβ2
Nd Lβ6
Ni Kα
Ni Kβ
Y Kα
Y Kβ
Y Kβ2
15.3K
13.6K
11.9K
10.2K
8.5K
6.8K
5.1K
3.4K
1.7K
0.0K
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
18.0

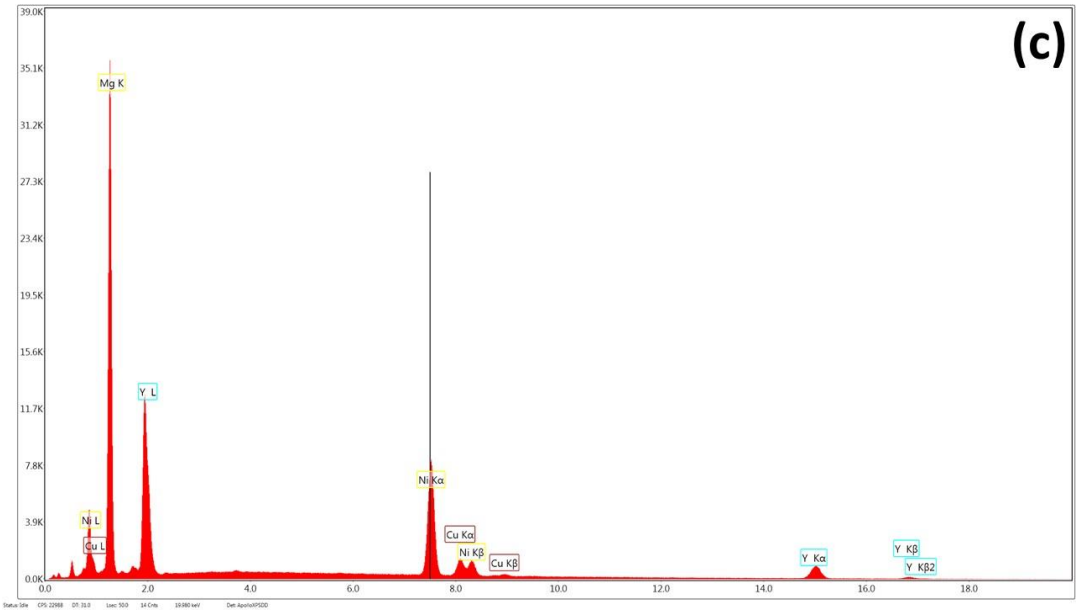


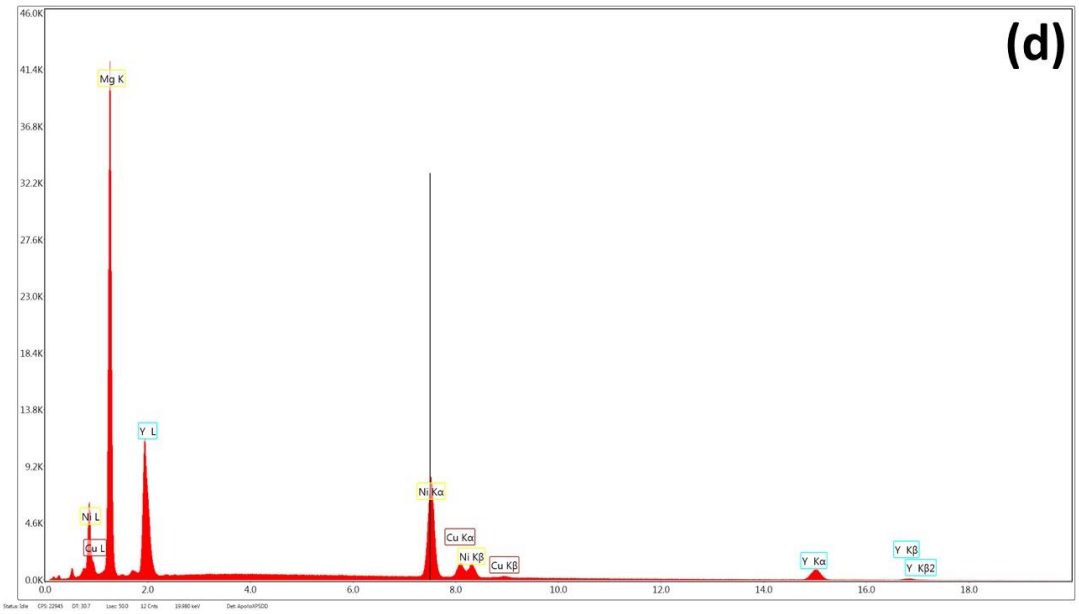
Şekil 3.24. Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ alaşımının dökülmüş haliyle SEM görüntüsü ve bu numunenin belirli noktalarından alınmış SEM-EDS spektrumları; (a) SEM görüntüsü, (b) Nokta 1, (c) Nokta 2, (d) Nokta 3, (e) Nokta 4.

Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının dökülmüş haliyle elde edilen numunenin SEM görüntüsü ve bu numunenin 3 farklı noktadan alınmış SEM-EDS spektrumları **Şekil 3.25**' de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde Şekil 9'da 1 olarak işaretlenen iğnesel morfolojideki kaba çökeltiye ait olup bu çökeltiyi oluşturan elementler yüksek oranda Ni, Y, Cu ve az miktarda Mg Mg'dur. Aynı şekilde 2 numara ile gösterilen farklı morfolojideki çökeltiye ait olup çok yüksek oranda Mg içermekte olup çok az miktarda Ni, Y, Cu içermektedir. 3 numaralı nokta matris bölgesi olup çok yüksek oranda Mg, nispeten düşük miktarda Y, Ni, Cu içermektedir. Bu numunede de önceki numunelere benzer şekilde SEM ve OM görüntüleriyle beraber değerlendirildiğinde mikroyapıda 2 farklı çökelti olduğu anlaşılmaktadır. XRD sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde ise bu çökeltilerden 1 numara ile gösterilen çökeltinin yüksek oranda Ni_3Y içerdiği ve aynı zamanda Cu_2Mg fazının da bulunduğu anlaşılmaktadır.


(a)
1
2
3
20 um
Field of View


(b)
Ni Kα
Ni L
Y L
Mg K
Cu L
Ni Kβ
Cu Kα
Cu Kβ
Y Kα
Y Kβ
Y Kβ2

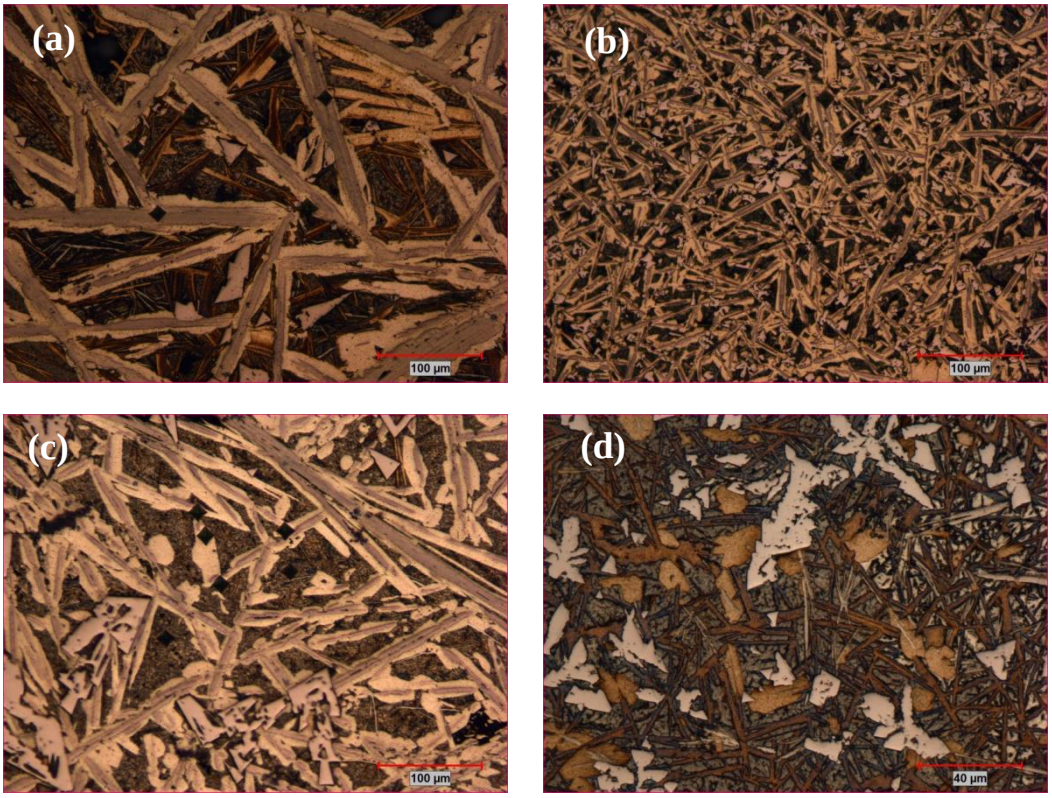

(c)
Mg K
Y L
Ni Kα
Ni L
Cu L
Cu Kα
Ni Kβ
Cu Kβ
Y Kα
Y Kβ
Y Kβ2



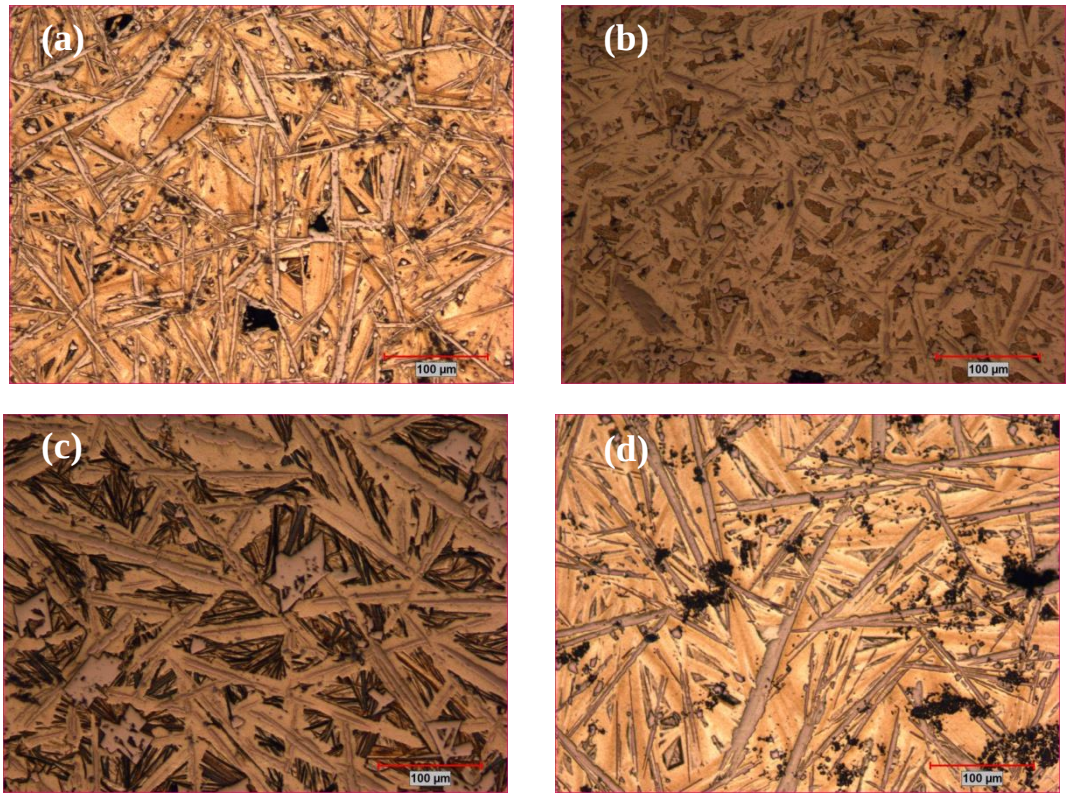
Şekil 3.25. Ergitme ve döküm ile üretilmiş $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının dökülmüş haliyle SEM görüntüsü ve bu numunenin belirli noktalarından alınmış SEM-EDS spektrumları; (a) SEM görüntüsü, (b) Nokta 1, (c) Nokta 2, (d) Nokta 3.

3.3.4 Külçe Alaşımların Optik Mikroskop İncelemesi

$Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Ag_X$ (x=1, 2, 3, 5), $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-X}Nd_X$ (x=1, 2, 3, 5) serisi alaşımların ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımından dökülmüş şekliyle elde edilen numunelerin OM mikroyapı görüntüleri **Şekil 3.26-28**' de verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde külçe alaşımların SEM görüntüleri (Şekil 3. 20-22) ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. **Şekil 3.26-28**' de külçe alaşımlar içerisinde oluşan dentritik ve düzlemsel büyümeler açık bir şekilde gözlenmektedir. Buna ilave olarak külçe alaşımlarındaki daha önce XRD ve SEM ile belirlenen intermetalik fazlar OM ile elde edilen görüntülerle de doğrulanmaktadır. **Şekil 3.26-28**' den görüleceği üzere elde edilen intermetalik fazlar külçe alaşımlar içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Mevcut fazların külçe alaşımlar içerisinde homojen olarak dağılması üretilen alaşımların daha iyi özellikler sergilemesi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 3.26. Dökülmüş haldeki külçe alaşımların OM görüntüleri; (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$.



Şekil 3.27. Dökülmüş haldeki külçe alaşımların OM görüntüleri;(a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$, (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$, (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$, (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$.



Şekil 3.28. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ dökülmüş külçe alaşımın OM görüntüsü.

3.3.5 Külçe Alaşımların Elastik Modül ve Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Her bir alaşımın ortalama elastik modül değeri **Çizelge 3.4**' de verilmiştir. Her bir alaşım grubu kendi içinde incelendiğinde, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}M_x$ alaşım serisinde M elementi miktarındaki artış miktarına bağlı olarak elastik modülü değerinde artış tespit edilmiştir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$ alaşımında elastik modül değeri 63,17 GPa değerinde iken, en yüksek miktarda Ag elementi içeren $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımı için bu değer 68,92 GPa değerine kadar artmıştır. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ alaşımında elastik modül değeri 64,04 GPa iken, en yüksek miktarda La elementinin mevcut olduğu $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımında ise elastik modül değeri 70,10 GPa olarak tespit edilmiştir. Alaşımların elastik modül değerlerinde meydana gelen bu artışlar, alaşımlarda tamemen yönlenmiş bir katılaşma olmadığı kabul edilirse, direkt olarak alaşımı meydana getiren fazlar ve bu fazların miktarı ile ilişkilidir. Alaşımların faz bileşimlerinde çeşitli intermetalik bileşikler tespit edilmiştir. Bilindiği üzere intermetaliklerin elastik modül değerleri genellikle saf metallerden yüksektir. Metalik magnezyumun elastik modül değerinin 45 GPa civarında olduğu bilinmektedir. XRD sonuçları ile elastik modül sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, içerisinde daha fazla Mg fazı içeren alaşımların düşük bir elastik modül değerine sahip olmasını beklenmektedir. Yani, faz bileşiminde Mg tespit edilen alaşımlar kendi grupları içerisinde değerlendirildiğinde daha düşük elastik modül değerine sahip olduğu görülmektedir.

Arşimet prensibinden yararlanılarak elde edilen her bir alaşıma ait yoğunluk değerleri de **Çizelge 3.4**' de verilmiştir. Alaşım elementi miktarına bağlı olarak yoğunluk değerlerinde görülen saçılma ve sistematik olmayan değişimler ölçüm hatalarından ve döküm kaynaklı kusurlardan meyadan geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 3.4. İndüksiyon ergitme yöntemiyle hazırlanan alaşımların elastik modül ve yoğunluk değerleri.

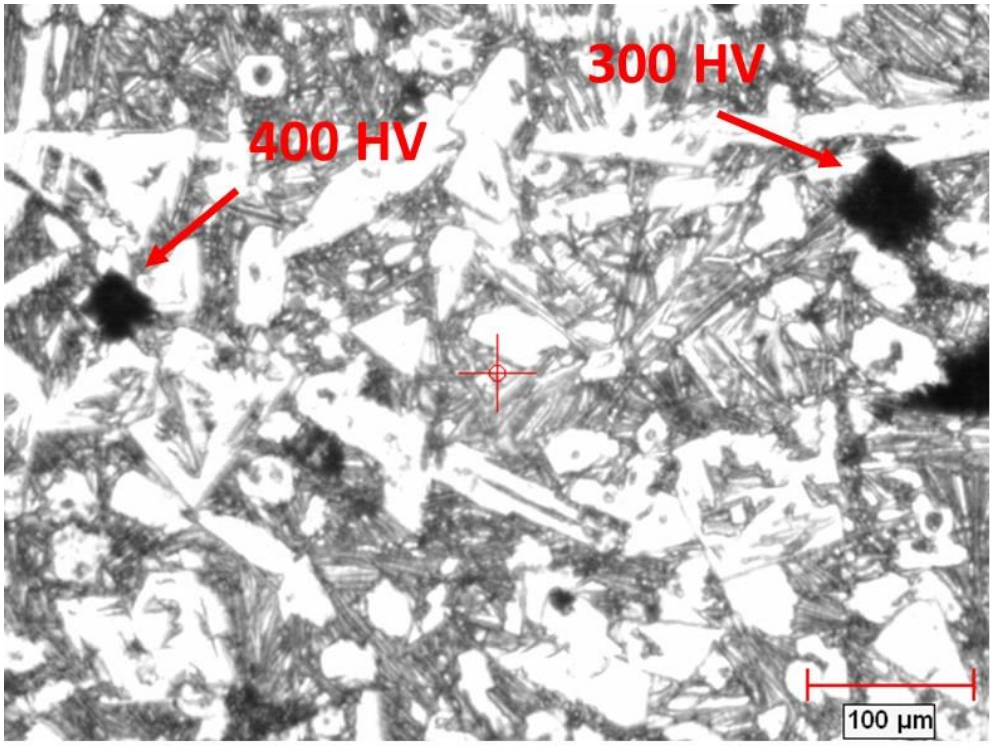
Alaşımlar	Elastik Modül (GPa)	Yoğunluk (g/cm^3)
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$	68,82	3,22
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$	63,17	3,14
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$	63,07	3,21
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$	65,91	3,39
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$	68,62	3,52
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$	55,20	2,71
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$	55,18	2,82
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$	57,99	3,13
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$	58,70	3,21
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$	60,23	3,00
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$	60,48	2,97
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$	62,2	2,97
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$	58,64	2,70
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}B_1$	59,88	2,97
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}B_2$	59,35	2,81
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}B_3$	65,39	2,60
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$	61,66	2,80
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$	64,04	3,13
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$	65,02	3,02
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$	65,94	3,14
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$	70,10	3,18

3.3.6 Külçe Alaşımların Mikro Sertlik Sonuçları

Ergitme ve döküm ile üretilen külçe alaşımların mikrosertlik ölçüm sonuçları **Çizelge 3.5**' de verilmiştir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımına ait değerlik değeri incelendiğinde sertlik değerindeki standart sapmanın, alaşımın sertlik değerine kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. **Şekil 3.29**'da $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ ait alaşımın mikroyapı görüntüsü ve iki farklı noktadan yapılan sertlik değerleri verilmiş olup benzer tipik mikrosertlik izi görüntüleri diğer alaşımlarda da görülmüştür. Sertlik izleri incelendiğinde, 300 HV ve 400 HV gibi birbirinden oldukça farklı mikrosertlik değerleri elde edilmiştir. Özellikle rastgele oluşturulan sertlik izlerinin bulunduğu bölgeler incelendiğinde, sertlik değeri 400 HV ölçülen sertlik izinin bulunduğu bölgenin beyaz renkli, kaba intermetalik faz bölgelerinin yoğun olduğu bir bölge olduğu belirlenmiştir. SEM-EDS sonuçları ayrıntılı incelendiğinde çökeltilerin nikel ve itriyum elementlerince zengin olduğu tespit edilmiştir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ ait alaşımın mikroyapısında tespit edilen açık renkli çökeltilerden alınan sertlik değerleri incelendiğinde ise mikrosretlik değerleri 450-500 HV civarında olduğu belirlenmiştir. Yani alaşımlar içerisinde bulunan intermetalik fazların mikrosertlik değerleri ana matris fazın mikrosertlik değerlerinden oldukça yüksek çıkabilmektedir.

Çizelge 3.5. İndüksiyon ergitme yöntemiyle hazırlanan alaşımların ortalama sertlik değerleri.

Alaşımlar	Ortalama Sertlik Değeri (HV)
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$	324,2 ± 94,2
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Ag_1$	206 ± 24,8
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Ag_2$	254,4 ± 9
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Ag_3$	267,6 ± 47,4
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$	201,2 ± 16,4
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Nd_1$	142,3 ± 13,1
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Nd_2$	254,9 ± 19,4
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Nd_3$	203,7 ± 13,3
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$	143,7 ± 15,3
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$	173,6 ± 9,5
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$	173 ± 19,6
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$	174,4 ± 8,7
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$	139,8 ± 8,9
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}B_1$	169,8 ± 9,9
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}B_2$	171,1 ± 20,1
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}B_3$	202,1 ± 10,6
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$	137,8 ± 11,2
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$	200,5 ± 6
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$	194,1 ± 16,2
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$	202,6 ± 31,2
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$	240,5 ± 48,3



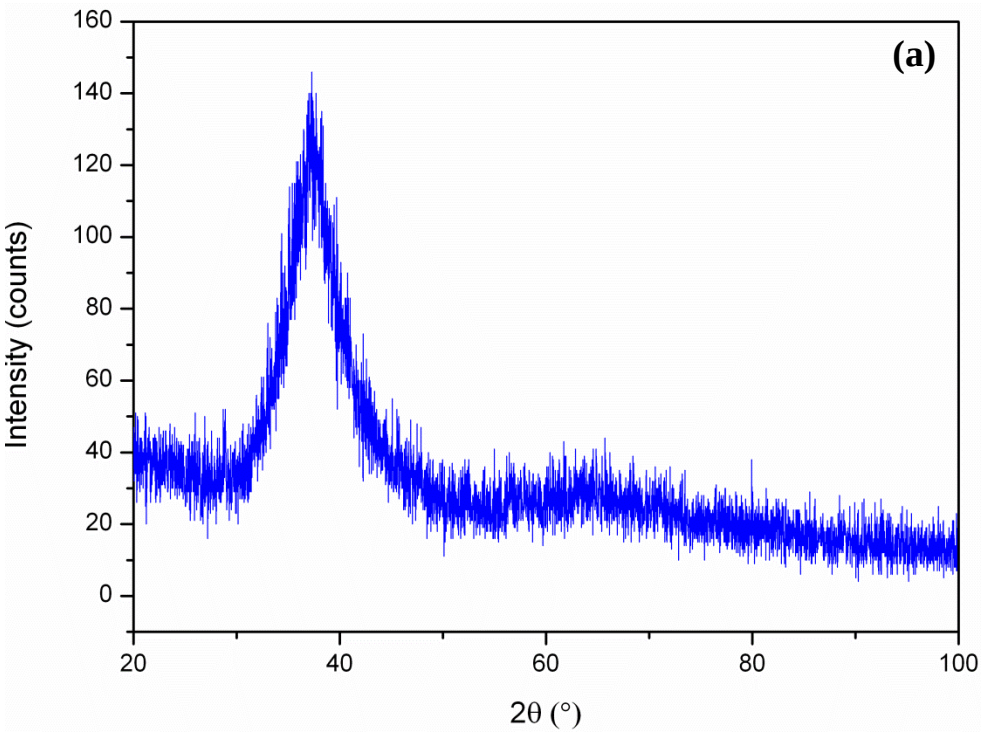
Şekil 3.29. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımı üzerinde farklı noktalarda oluşturulan Vickers sertlik izlerini gösteren mikroyapı görüntüsü.

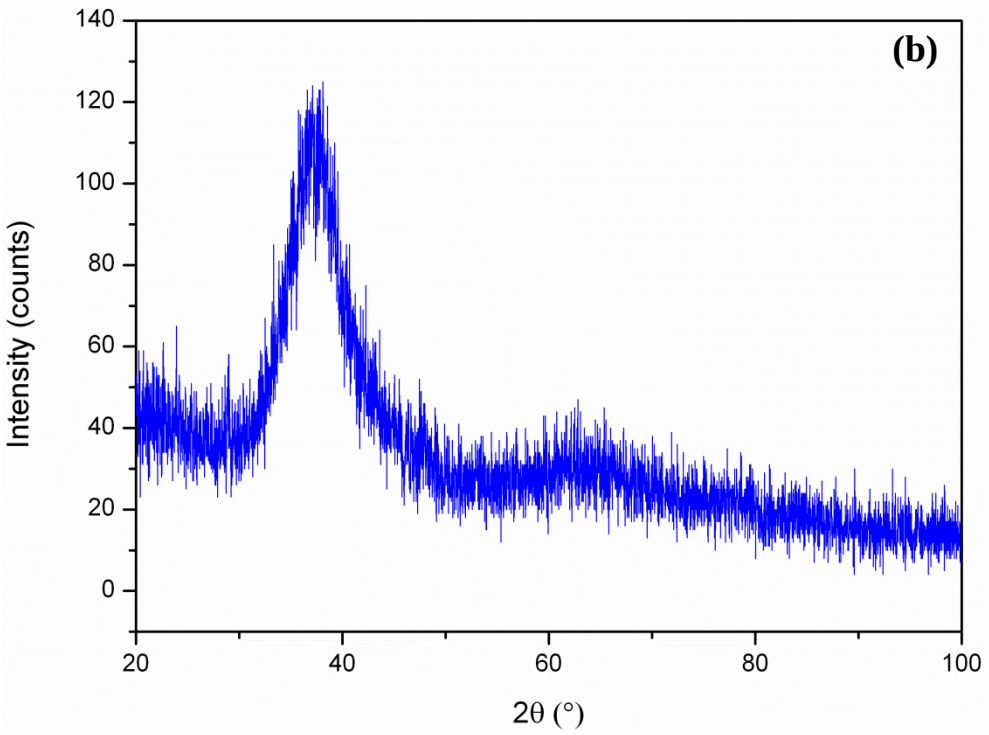
3.4 Hızlı Katılaştırma ile Üretilen Şerit Alaşımların Sonuçları

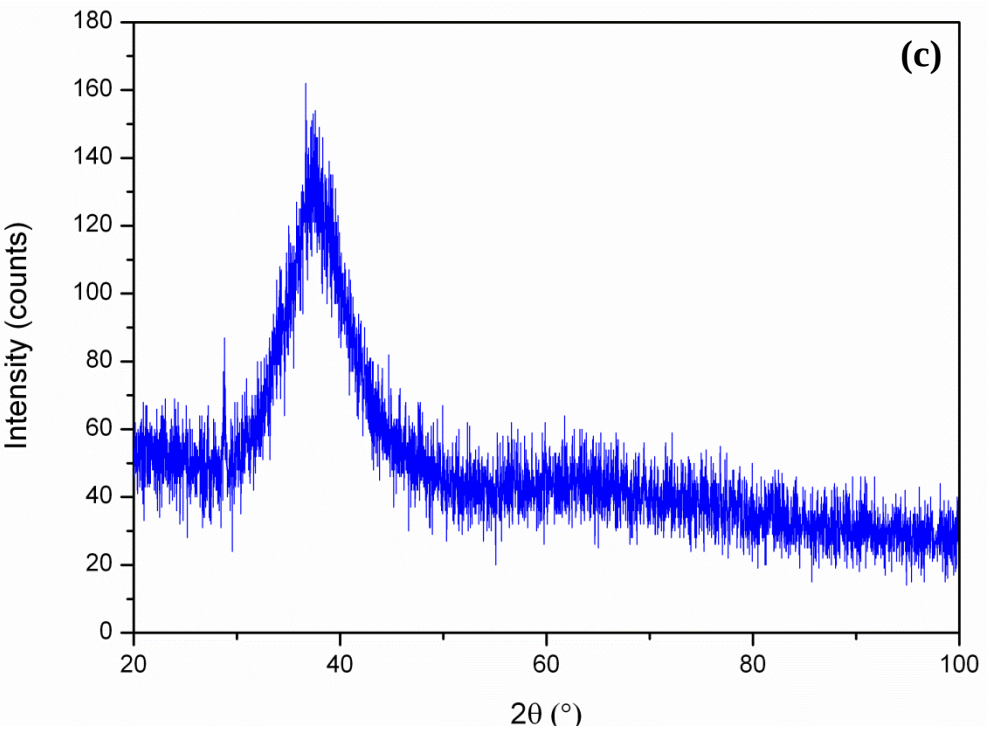
Hızlı katılaştırma ile şeritler halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, Co, La) alaşımların XRD, SEM, EDX ve Mikrosertlik analizlerinde bu kısımda bahsedilecektir.

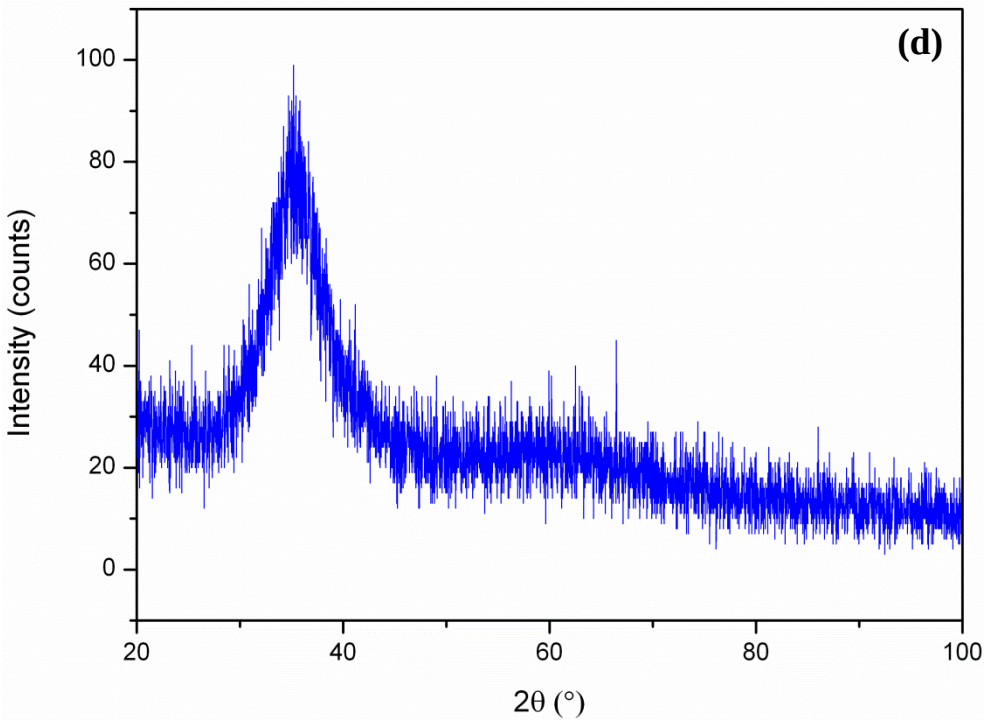
3.4.1 Şerit Alaşımların XRD Sonuçları

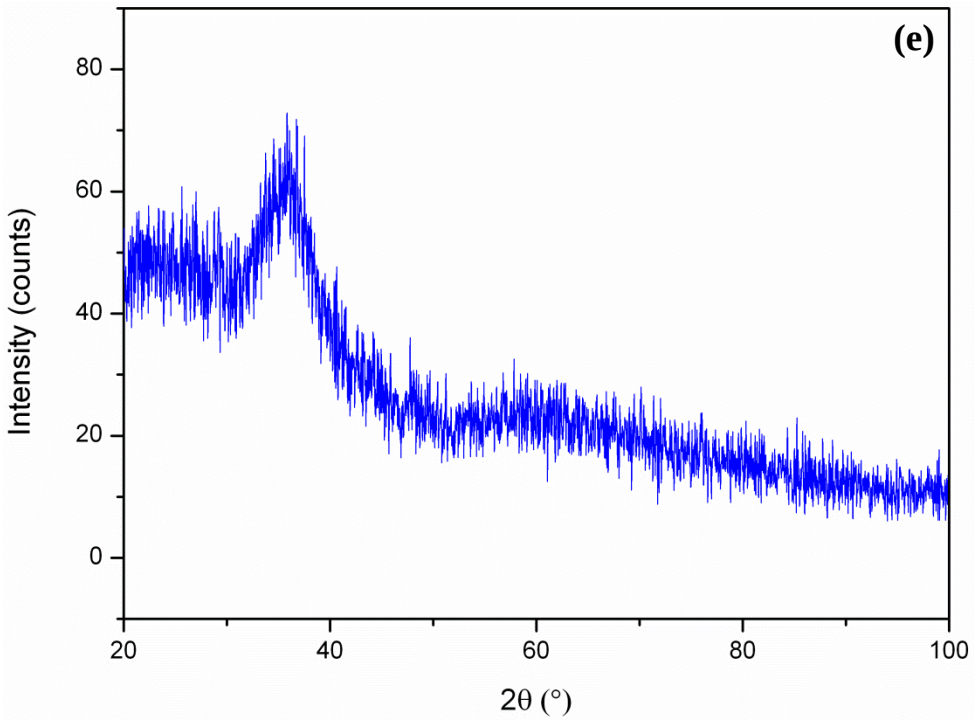
Hızlı katılaştırma ile şeritler halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, Co, La) alaşımların yapısal analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ile incelenmiştir. Analiz sonrası elde edilen XRD grafikleri **Şekil 3.30 a-f**' de gösterilmektedir. Elde grafikler incelendiğinde Mg-esaslı şerit alaşımların tümünün tamamıyla amorf yapıda olduğu görülmektedir. Amorf alaşımların XRD desenlerinin $2\theta \approx 30^{\circ} - 50^{\circ}$ aralığında geniş bir kırınım pikine sahip olduğu görülmektedir. Hatırlanacağı üzere toz alaşımların XRD grafiklerinde amorf yapı içerinde az miktarda kristal fazlar gözlenmişti. Üretim tekniklerinin elde edilen alaşımın mikro yapısı üzerindeki etkisi mukayese edildiğinde hızlı katılaştırma ile üretilen alaşımlar tamamen amorf yapıya sahip olurken mekaniksel alaşımlama ile üretilen toz alaşımların ise kısmi amorf ve nanokristal yapıya sahip olduğu görülmektedir.

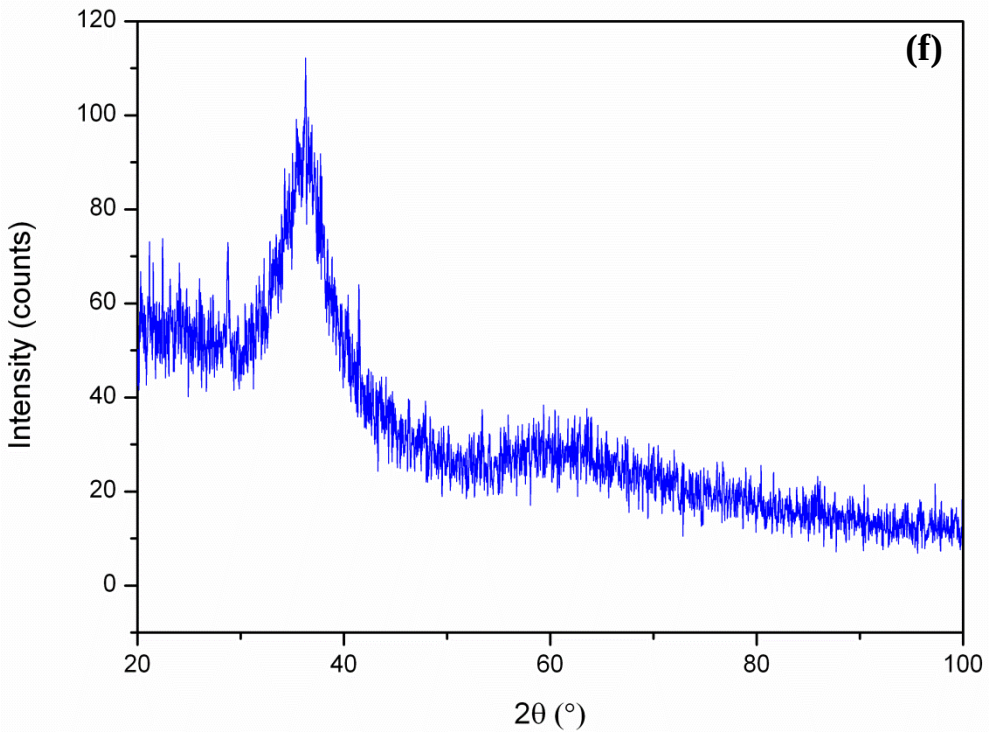



(b)
Intensity (counts)
2θ (°)
0
20
40
60
80
100
120
140
20
40
60
80
100


(c)
Intensity (counts)
2θ (°)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
20
40
60
80
100


(d)
Intensity (counts)
2θ (°)
0
20
40
60
80
100
20
40
60
80
100

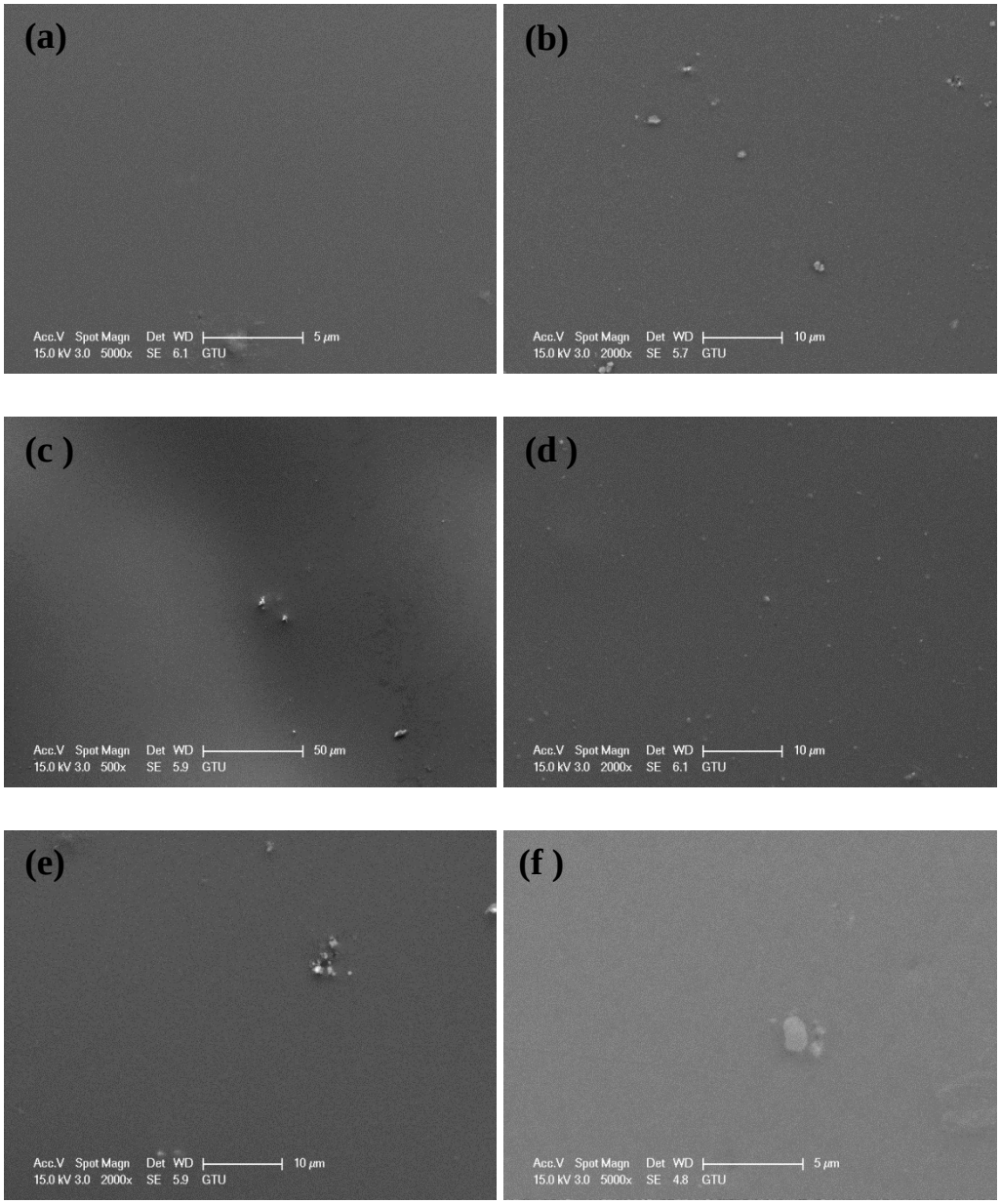

(e)
Intensity (counts)
2θ (°)
0
20
40
60
80
20
40
60
80
100



Şekil 3.30. Şerit alaşımların XRD grafiği (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_{5;}$ (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_{5;}$ (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_{5;}$ (e) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_{5;}$ (f) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$

3.4.2 Şerit Alaşımların SEM Sonuçları

Hızlı katılaştırma ile şeritler halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, Co, La) amorf alaşımların yüzey görüntüleri SEM ile incelenmiştir. Alaşımların SEM görüntüleri **Şekil 3.31a-f**'de verilmektedir. Mg-esaslı alaşımlarının yüzey görüntülerine bakıldığında pürüzsüz ve herhangi bir kristal faza ait yapının olmadığı açıkça görülmektedir. Bu sonuç amorf alaşımların yüzey SEM görüntülerinde beklenen bir durumdur. Nitekim daha önce üretilen amorf alaşımların yüzey görüntüleri de benzer özellikler taşımaktadır (Kursun, 2015). **Şekil 3.31a-f**'de Mg-esaslı alaşımların üzerinde çok az miktarda gözlenen küçük nokta halindeki parçacıklar ise alaşımların parlatılması sırasında alkolle v.b. temizlik işlemlerle temizlenmesine rağmen kalan parlatma malzemeleridir. Genel ölçekte elde edilen tüm SEM görüntüleri daha önce yukarıda bahsedilen XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde her ilki analiz sonucunun birbirini doğruladığı görülmektedir.

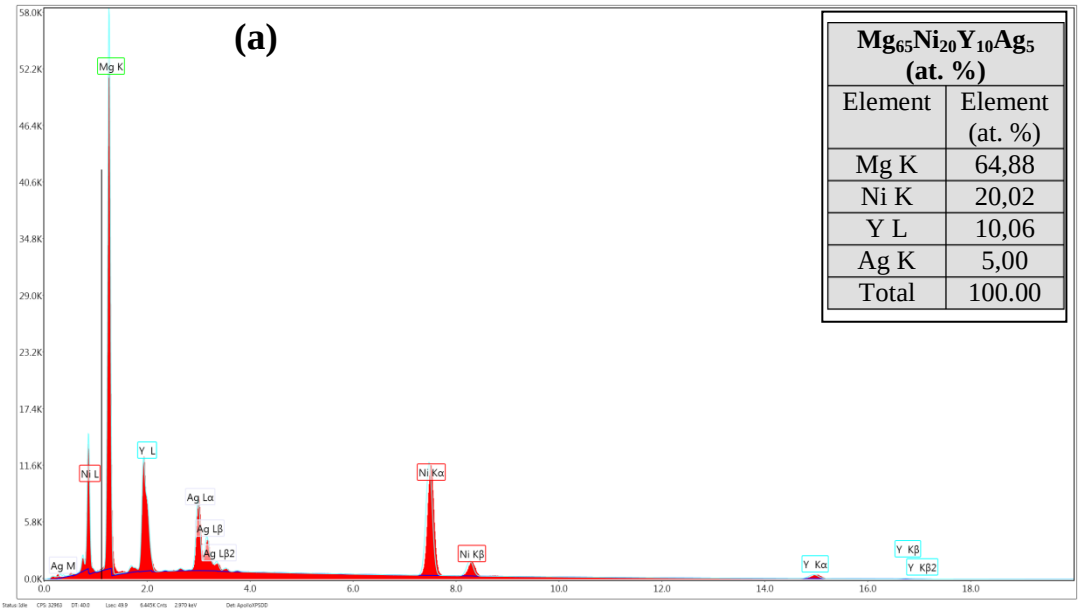


Şekil 3.31. Şerit alaşımların SEM görüntüleri (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_{5;}$ (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_{5;}$ (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ (e); $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ (f) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$

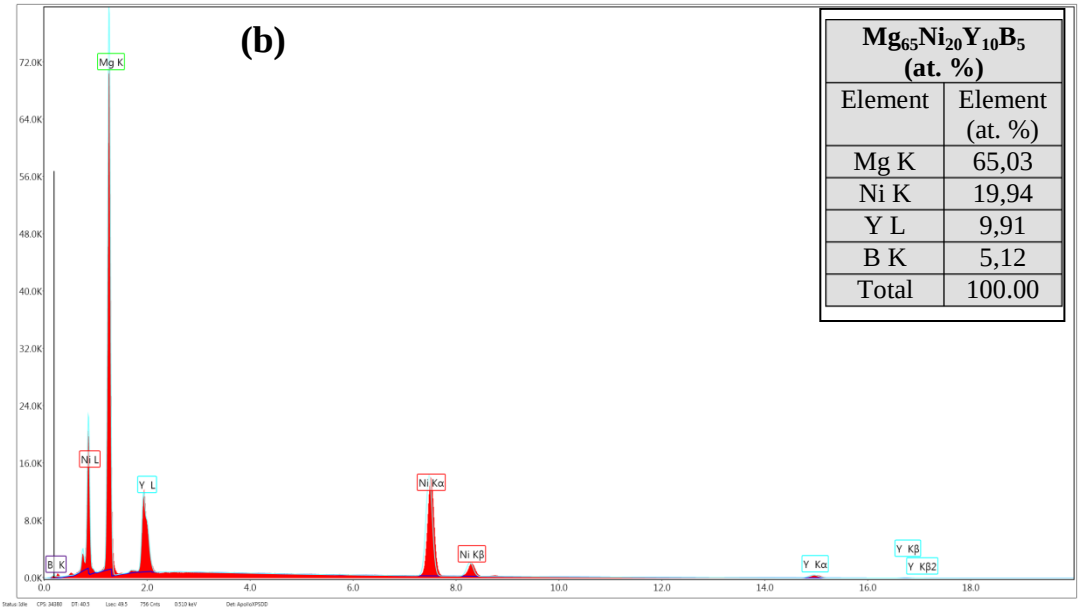
3.4.3 Şerit Alaşımların EDX Sonuçları

Hızlı katılaştırma ile şeritler halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, La) alaşımlarının kompozisyon homojenliği EDX ile incelenmiştir. Mg-esaslı alaşımların EDX analiz sonuçları **Şekil 3.32a-e**' de gösterilmektedir. Bütün EDX analiz sonuçlarına bakıldığında üretilen şerit alaşımların başlangıçta hedeflenen kompozisyon oranlarına çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar üretim sırasında alaşım bileşenlerinin, eriyiğin

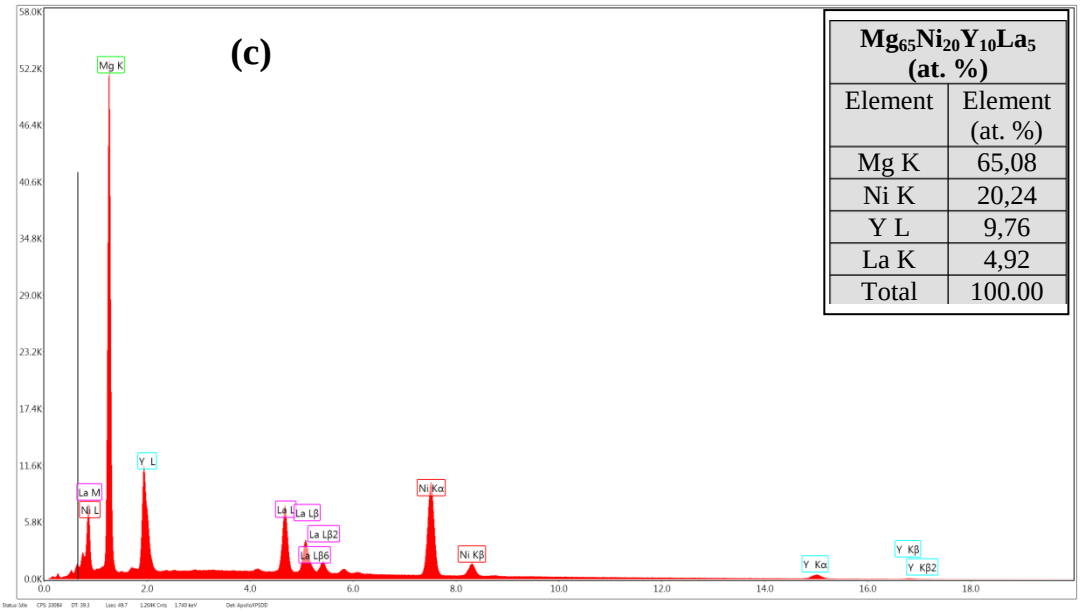
oluştuğu safhada herhangi bir kayba (buharlaşma) uğramadan homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.



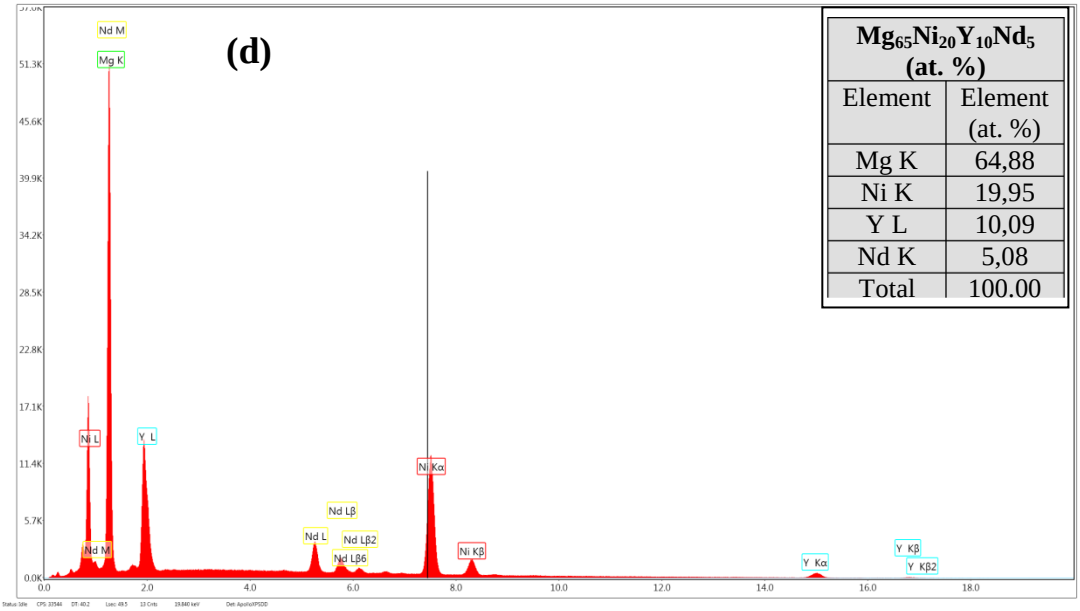
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ (at. %)	
Element	Element (at. %)
Mg K	64,88
Ni K	20,02
Y L	10,06
Ag K	5,00
Total	100.00



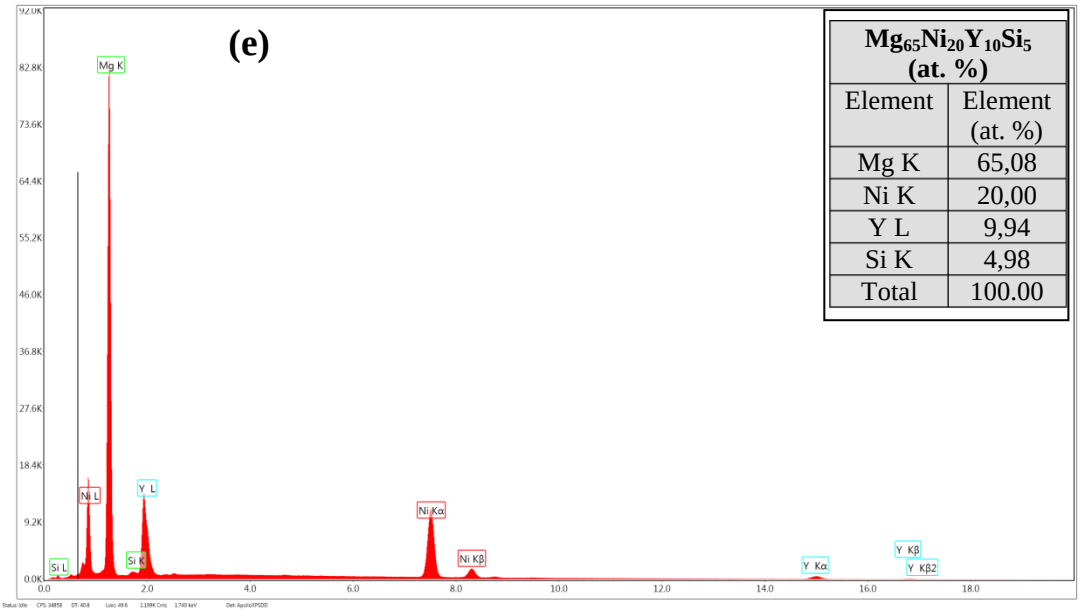
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$ (at. %)	
Element	Element (at. %)
Mg K	65,03
Ni K	19,94
Y L	9,91
B K	5,12
Total	100.00



$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ (at. %)	
Element	Element (at. %)
Mg K	65,08
Ni K	20,24
Y L	9,76
La K	4,92
Total	100.00



$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ (at. %)	
Element	Element (at. %)
Mg K	64,88
Ni K	19,95
Y L	10,09
Nd K	5,08
Total	100.00



$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ (at. %)	
Element	Element (at. %)
Mg K	65,08
Ni K	20,00
Y L	9,94
Si K	4,98
Total	100.00

Şekil 3.32. Şerit alaşımların EDX analizleri (a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$; (b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$; (c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$; (d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ (e); $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$

3.4.4 Şerit Alaşımların Mikro Sertlik Sonuçları

Hızlı katılaştırma ile şeritler halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, La, Cu) alaşımların mikro sertlik analizlerinin yapılması için şerit alaşımlar kalıba alınmış, zımparalama ve parlatma ile metalografik olarak hazırlanmıştır. Daha sonra her bir alaşımın mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Mg-esaslı şerit alaşımların mikrosertlik değerleri Çizelge 3.6' da verilmiştir. Hızlı katılaştırma ünitesinde hazırlanan numunelerin sertlik değerleri yalın olarak indüksiyon ergitme ile hazırlanan numunelere göre daha yüksek değerlerdedir. Bu şerit numunelerin mikrosertlik değerlerinde de saçılmalar vardır ve standart sapmaların olması sertlik ölçümü sırasında sıklıkla karşılaşılan bir durum olup malzemelerden veya ölçüm hatalarından da kaynaklanabilmektedir. Hızlı katılaştırılmış alaşımların sahip olduğu bu sertlik değerleri, hızlı katılaştırma ile malzeme içerisinde oluşan yüksek streslerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.6. Hızlı katılaştırma ile üretilen şerit alaşımlara ait ortalama sertlik değerleri.

Alaşımlar	Ortalama Sertlik Değeri (HV)
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$	365 ± 21,4
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$	323,8 ± 26,4
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$	331,3 ± 27,6
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$	312,5 ± 12,5
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$	329,1 ± 19,8
$Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$	308 ± 17,3

Çizelge 3.6'dan görüleceği üzere mikro sertlik değeri en yüksek olan şerit alaşım 365 HV değeri ile $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ şerit alaşımıdır. Üretilen alaşımlar içinde en düşük sertlik değeri ise 308 HV ile $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımıdır. Literatür ile kıyaslama yapıldığında ise proje kapsamında üretilen şerit alaşımların tümünün mikro sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna göre; önceki çalışmalara kısa bir göz atılacak olursa Peng Cheng ve arkadaşlarının ürettiği Mg-Gd-Y-Zn-Zr/Ti alaşımlarının sertlik değerleri 106 – 118 HV arasında değişirken, Zheng Tian ve arkadaşlarının elde ettiği Mg-5Y-2.5Nd-1.5Gd-0.5Zr alaşımın mikro sertlik değeri ~112 HV olarak ölçülmüştür. Yu'an Chen ve arkadaşlarının sentezlediği Mg-5Sn-3Zn alaşım siteminin sertlik değeri 56 HV iken bu alaşım sistemine belirli oranlarda artırmak suretiyle ekledikleri Y'dan elde ettikleri alaşımların sertlik değeri ise 51.8 – 57.7 HV arasında değişmiştir. X.H. Shao ve arkadaşlarının ürettikleri bir diğer $Mg_{83}Ni_6Zn_5Y_6$ alaşım sisteminin sertlik değeri 116.2 HV olarak tespit edilmiştir. Ganesh Kumar Meenashisundaram ve arkadaşları Mg0.5Zr alaşımını ve bu alaşım sistemine 1, 2,5 ve 4 oranlarında dahil ettikleri La alaşımlarının mikro sertlik analiz sonuçları da 82 – 103 HV arasında değişim göstermiştir. Önceki çalışmalara ait bu değerler Çizelge 3.7' de ayrıca verilmiştir.

Çizelge 3.6'daki proje kapsamında şerit olarak üretilen alaşımların mikro sertlik değerleri Çizelge 3.7'de daha önceki çalışmalardan elde edilen mikro sertlik değerleri ile karşılaştırıldığında projede üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, La, Cu) şerit alaşımlarının yaklaşık olarak üç kat daha iyi mekanik özellik gösterdiğini söylemek mümkündür. Bu kıyaslamalar yapılırken proje kapsamında üretilen alaşımlar ile literatürde aynı kompozisyonlu alaşım olmadığı için bu alaşımlara en yakın Mg-esaslı alaşımlar dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 3.7. Önceki çalışmalarda elde edilen alaşımların mikrosertlik değerleri

	Alaşımlar	Mikrosertlik (HV)	Referans
1	$MgGd_{9.53}Y_{3.24}Zn_{1.69}$ $MgGd_{9.85}Y_{2.94}Zn_{1.57}Zr_{0.4}$ $MgGd_{9.92}Y_{2.87}Zn_{1.61}Ti_{0.4}$	106 – 118	Cheng, 2017
2	Mg-5Y-2.5Nd-1.5Gd-0.5Zr	~112	Tian, 2018
3	Mg-5Sn-3Zn Mg-5Sn-3Zn-0.2Y Mg-5Sn-3Zn-0.5Y Mg-5Sn-3Zn-0.8Y	56 51.5 51.1 57.7	Chen, 2018
4	Mg-13Gd-2Nd-2Cu)	85.3	Xiao, 2017
5	$Mg_{83}Ni_6Zn_5Y_6$	116.2	Shao, 2011
6	Mg−6Al−1Zn Mg−6Al−1Zn−1Si	~122 ~115	Rajabi, 2016
7	Mg 0.5Zr Mg 0.5Zr 1La Mg 0.5Zr 2.5La Mg 0.5Zr 4La	82 80 100 103	Meenashisundaram, 2017
8	Mg-10wt%Zn	88.72	Salleh, 2016

3.5 Toz ve Şerit Alaşımların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

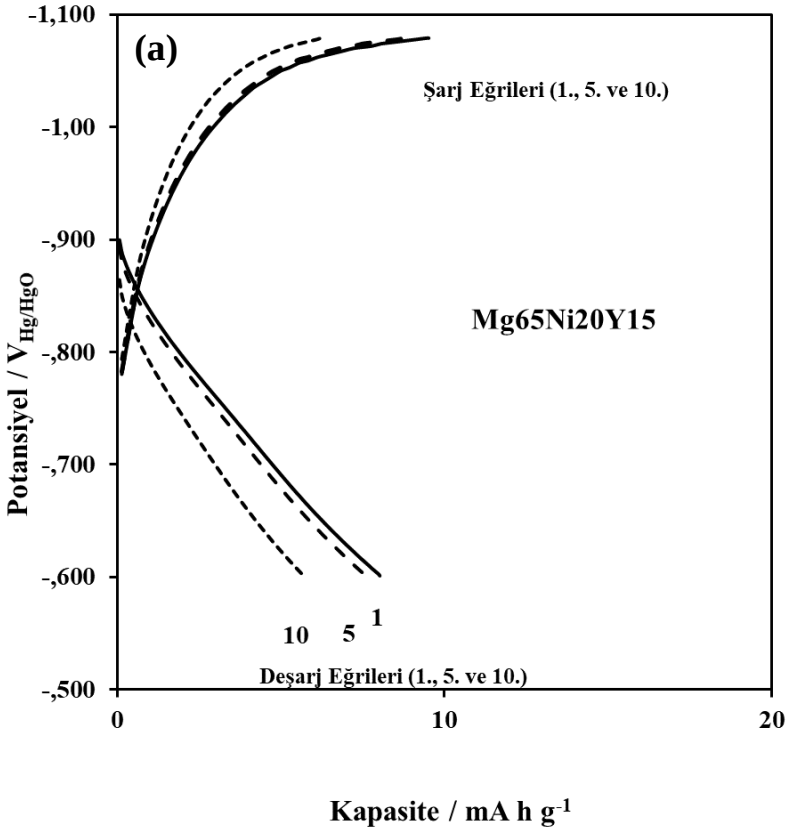
Projemizin en önemli amaçlarından birisi olan Mg-esaslı alaşımların hidrojen depolama özellikleri bu bölümde ele alınacaktır. Mekaniksel alaşımlama ile toz halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımlarının ve hızlı katılaştırma metodu ile şerit halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımlarının hidrojen depolama kapasiteleri aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

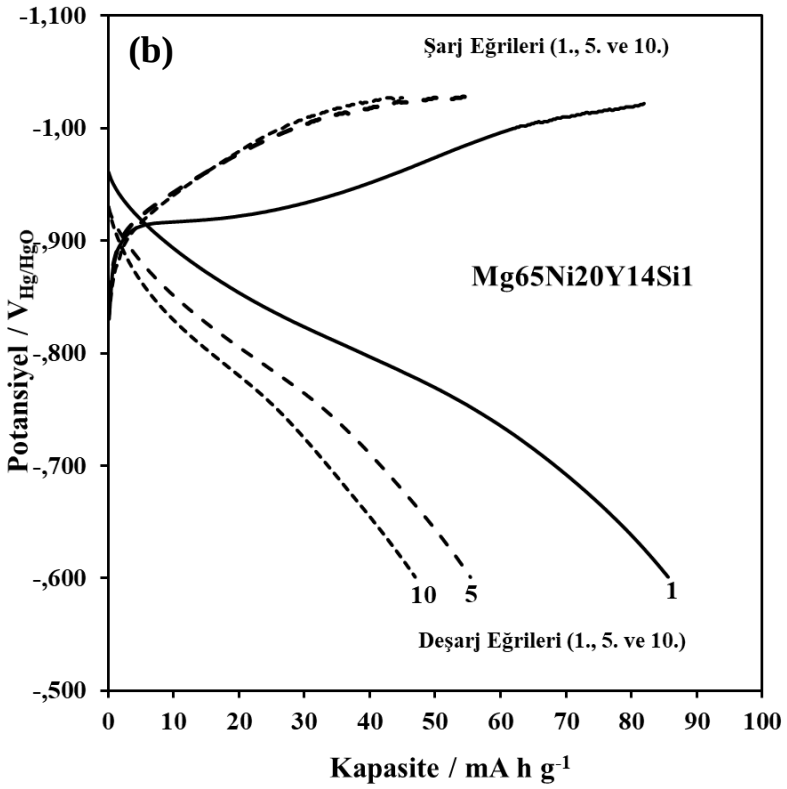
3.5.1. Toz Alaşımların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

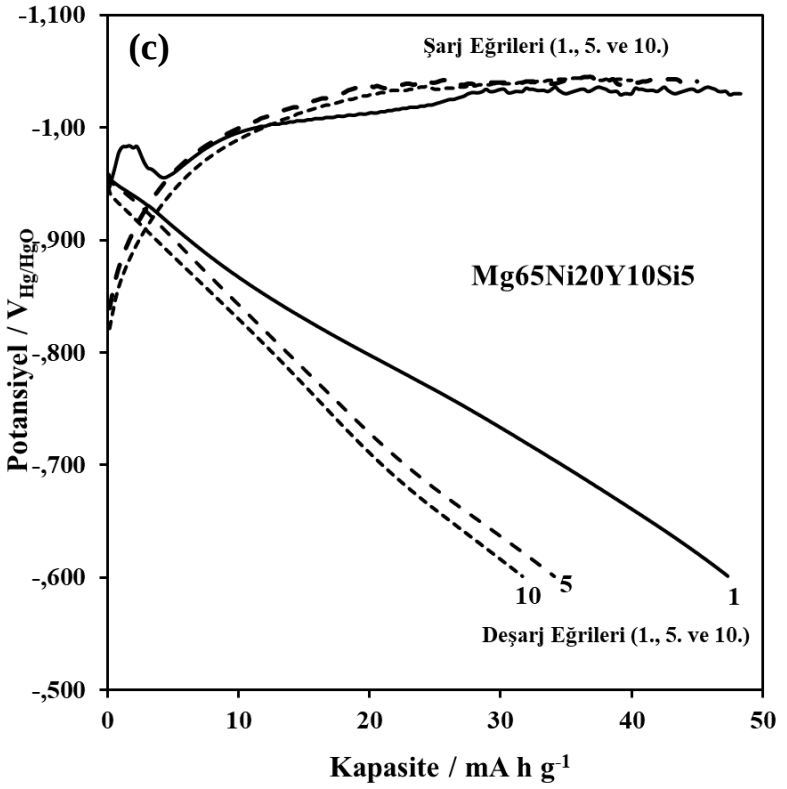
Mekaniksel alaşımlama metodu ile toz halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımlarının hidrojen depolama özelliklerini analizi için elde edilen grafikler **Şekil 3.33** ve **Şekil 3.34**' de gösterilmiştir. **Şekil 3.33a-e**' de Mg-esaslı alaşımlara ait şarj deşarj eğrilerini gösterilmiştir. Numunelerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişimi gösteren grafik ise **Şekil 3.34**' de verilmiştir. **Şekil 3.33** ve **Şekil 3.34** birlikte incelendiğinde tüm toz numunelerin deşarj kapasiteleri beklenenin altında olduğu görülmektedir. Bu durumun ortaya çıkmasında en önemli etkinin amorf yapıda bulunan kristal fazlar ve nano yapıda üretilen bu fazlara etki

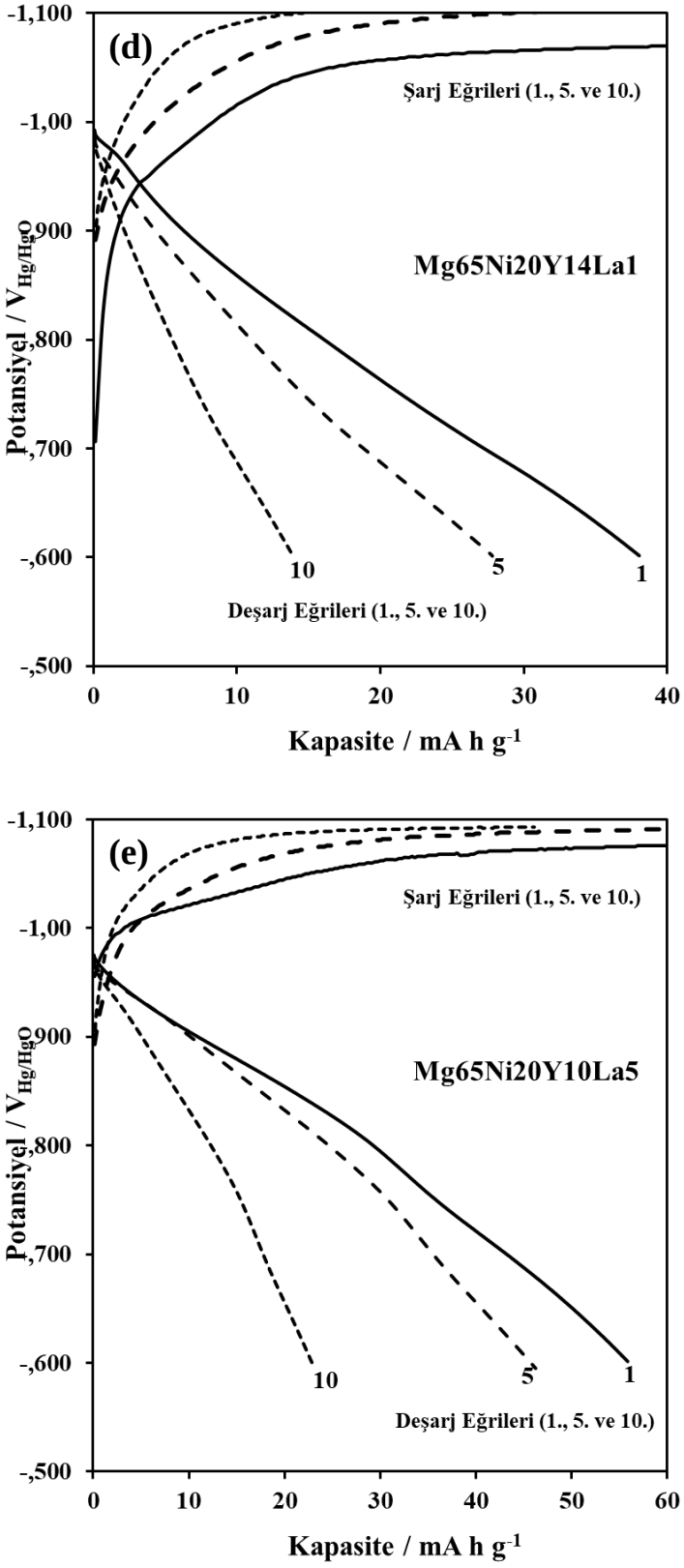
eden oksit yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Her ne kadar üretim kontrollü atmosfer altında gerçekleşmiş olsa da nano boyuttaki tozların Argon atmosferi dışına analizler için çıkarıldığından dolayı oksit tabakası tozların etrafını sarmış olabilir. XRD analizlerinde oksitli herhangi bir faz ilk etapta görünmese de analizlerin yapıldığı Osmangazi Üniversitesi' ne alaşımların nakli sırasında numunelerin oksijen ile temasının önlenememesi bu durumu ortaya çıkarmış olabilir.

Şekil 3.34' den görüleceği üzere numunelerin başlangıç deşarj kapasiteleri düşük olmakla birlikte çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesinde ki düşüş daha da devam etmektedir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ alaşımının hiçbir şekilde hidrojen depolamadığı buna bağlı olarak da herhangi bir salınımın meydana gelmediği görülmektedir. Aynı şekilde $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımlarının da deşarj kapasiteleri $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$ alaşımınkinden nispet yüksek olmakla beraber beklenen seviyelerde değildir. $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımının hidrojen depolama kapasitesinin ise diğer üretilen toz alaşımlardan daha iyi olduğu görülmektedir.

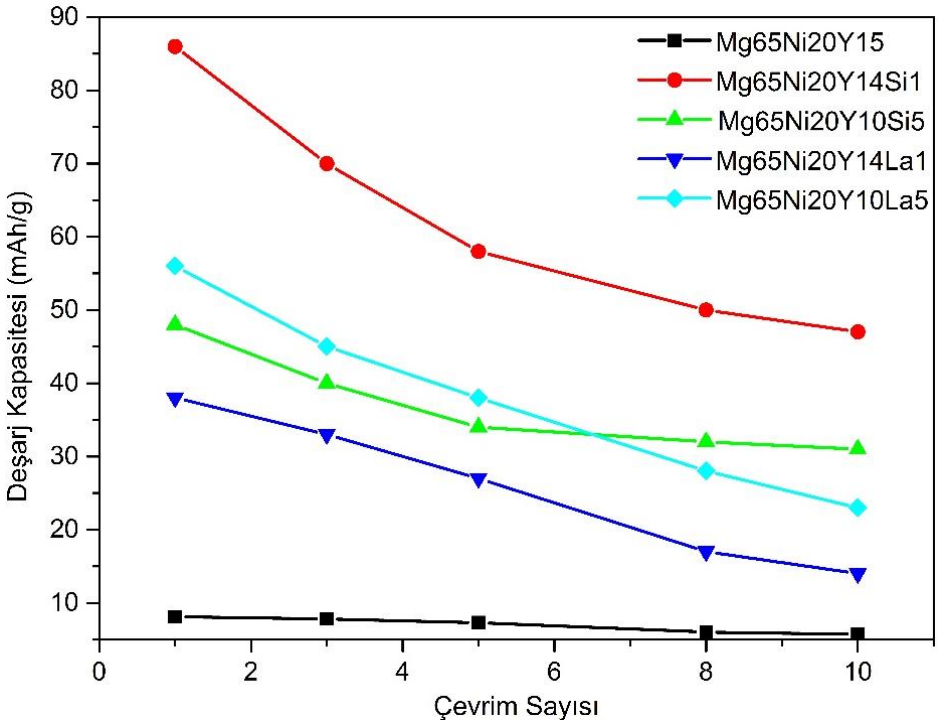



(b)
Şarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
Mg65Ni20Y14Si1
Deşarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
10
5
1
Potansiyel / V Hg/HgO
Kapasite / mA h g-1
-1,100
-1,00
-,900
-,800
-,700
-,600
-,500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100


(c)
Şarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
Mg65Ni20Y10Si5
Deşarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
10
5
1
Potansiyel / V Hg/HgO
Kapasite / mA h g-1
-1,100
-1,00
-,900
-,800
-,700
-,600
-,500
0
10
20
30
40
50



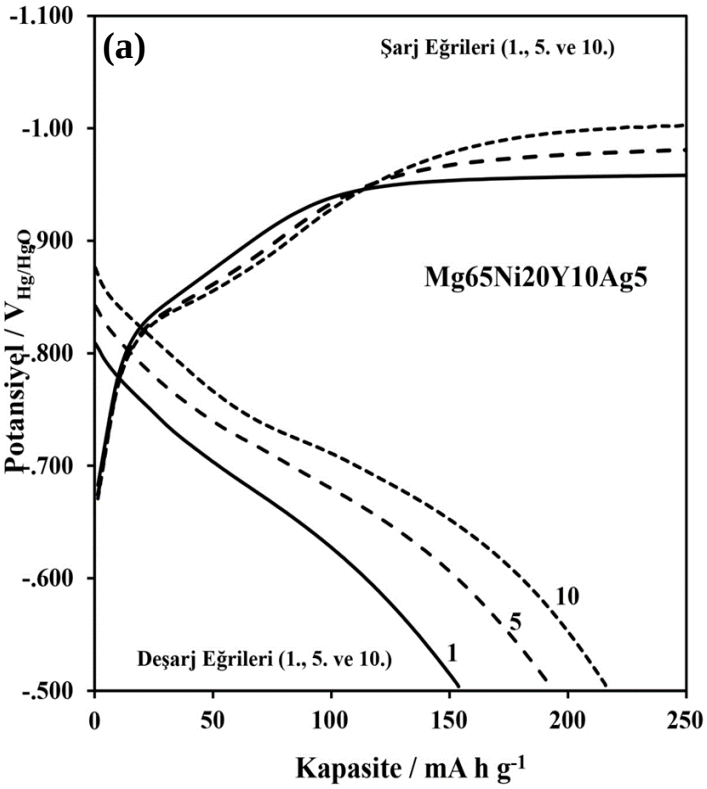
Şekil 3.33. Toz halinde üretilen alaşımların şarj-deşarj eğrileri a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ ve e) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$

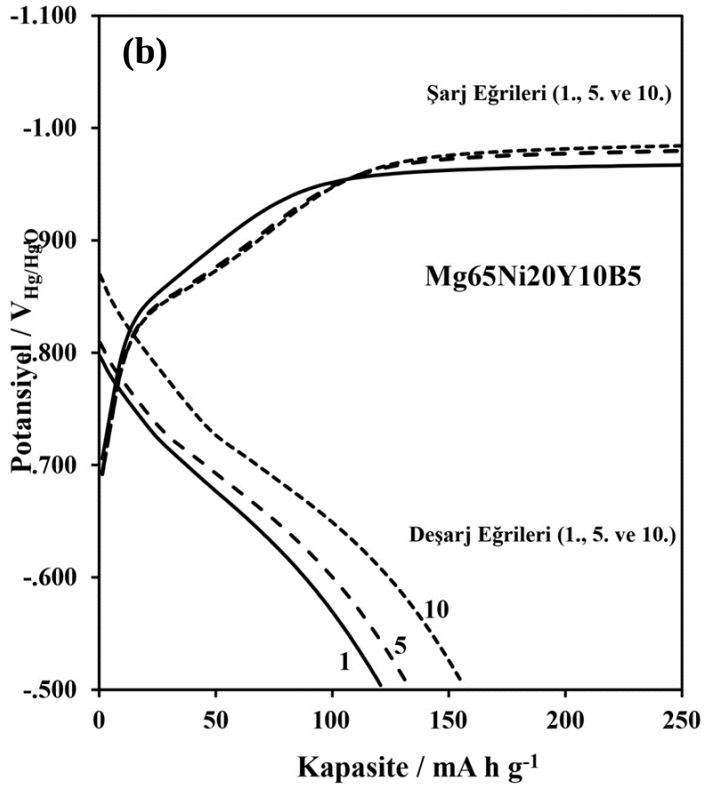


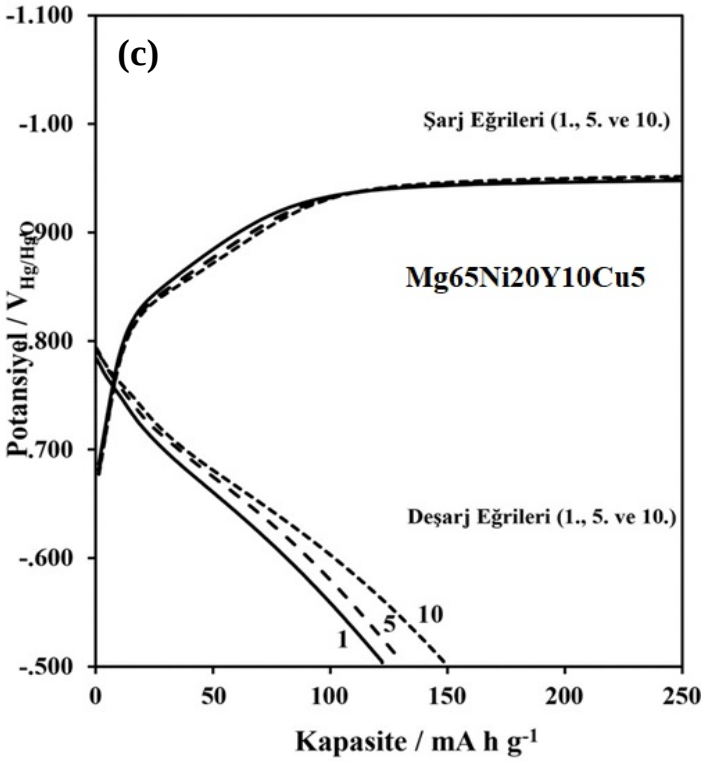
Şekil 3.34. Toz numunelerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim grafiği.

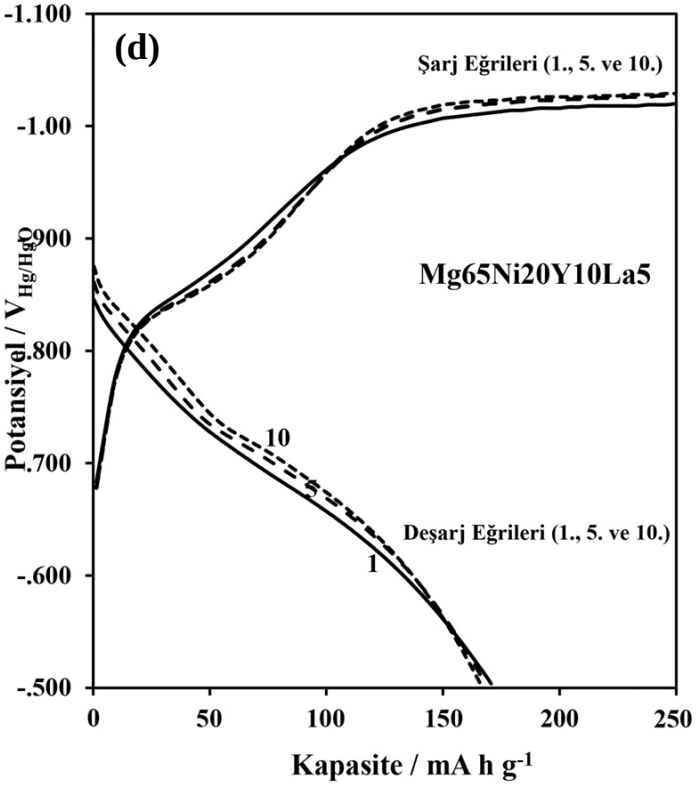
3.5.2 Şerit Alaşımların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

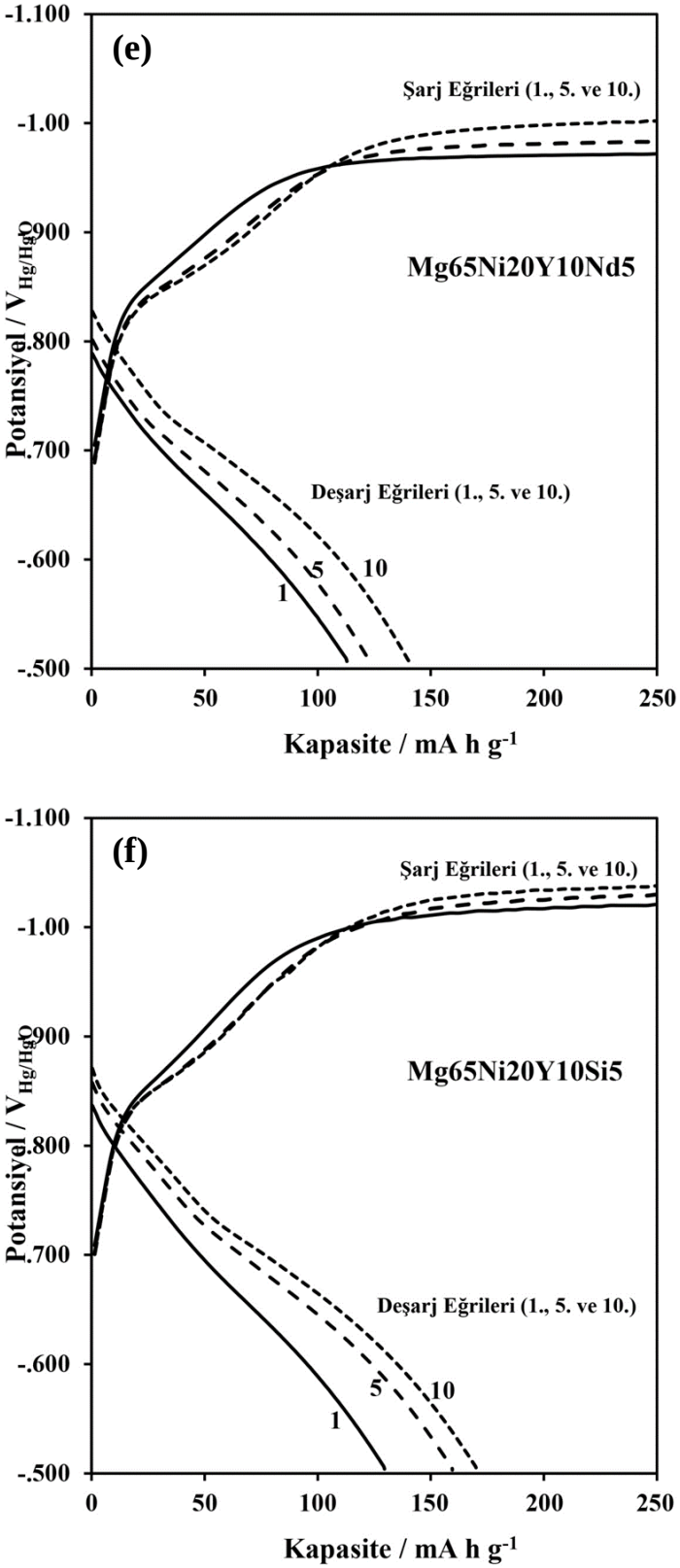
Hızlı katılaştırma ile şerit halinde üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımlarının hidrojen depolama kapasiteleri **Şekil 3.35** ve **Şekil 3.36**' da gösterilmektedir. **Şekil 3.35a-f'** de Mg-esaslı şerit alaşımlara ait şarj deşarj eğrilerini gösterilmiştir. Şerit alaşımların çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim ise **Şekil 3.36**' da gösterilmiştir. **Şekil 3.35** ve **Şekil 3.36** birlikte değerlendirildiğinde tamamen amorf yapıdaki $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, La, Co) şerit alaşımlarının maksimum deşarj kapasitesine ancak birkaç çevrimde ulaştığı görülmüştür. En yüksek deşarj kapasitesi $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımında görülmüştür (**Şekil 3.35a ve Şekil 3.36**). Bunun sebebinin muhtemelen yüksek elektriksel iletkenliğe sahip Ag' den kaynaklandığı düşünülmektedir. En düşük deşarj kapasite değeri ise $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ alaşımında görülmüştür (**Şekil 3.35e**). Genel olarak değerlendirildiğinde $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}M_5$ (M=Ag, B, Si, Nd, La, Co) şerit alaşımlarının hidrojen depolama özelliklerinin toz alaşımlara kıyasla çok iyi olduğu görülmektedir. Üretim tekniklerinin alaşımların hidrojen depolama özellikleri üzerine mukayesesi yapıldığında ise hızlı katılaştırma metodu ile üretilen şerit alaşımların, mekaniksel alaşımlama ile üretilen toz alaşımlardan çok daha iyi olduğunu söylemek mümkündür.


(a)
Şarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
Mg65Ni20Y10Ag5
Deşarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
1
5
10
Potansiyel / V Hg/HgO
Kapasite / mA h g-1
-1.100
-1.00
-.900
-.800
-.700
-.600
-.500
0
50
100
150
200
250

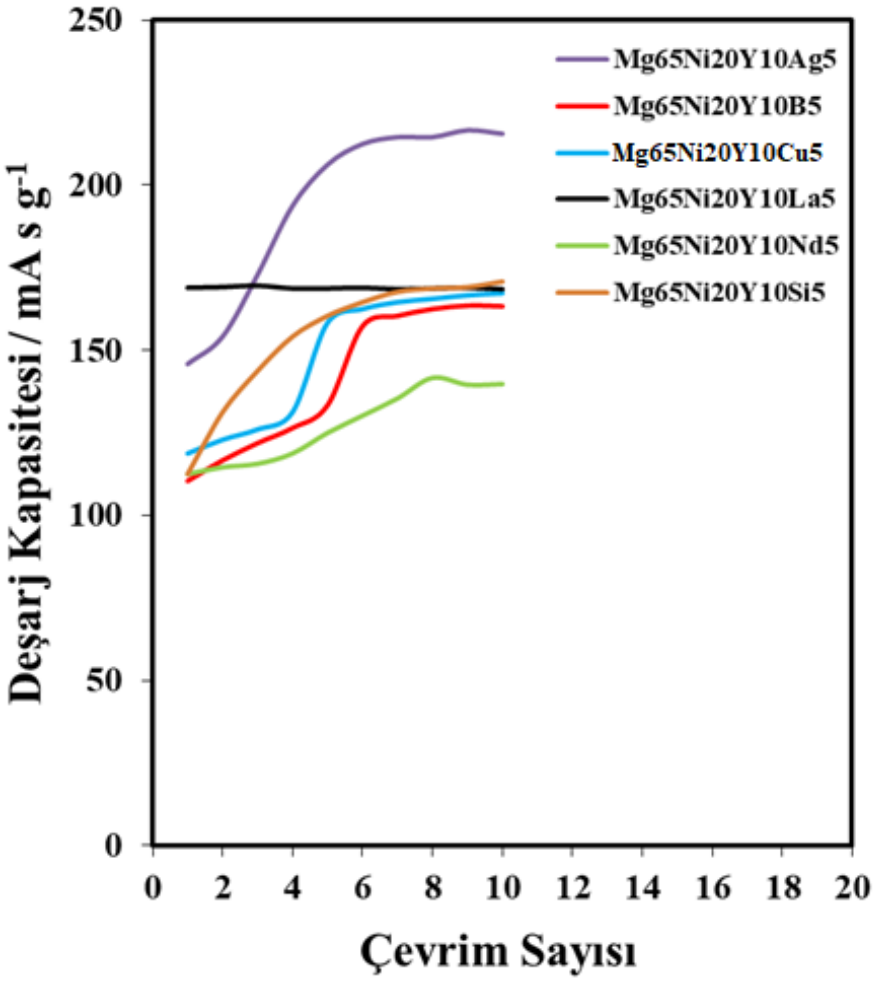

(b)
Şarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
Mg65Ni20Y10B5
Deşarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
1
5
10
Potansiyel / V Hg/HgO
Kapasite / mA h g-1
-1.100
-1.00
-.900
-.800
-.700
-.600
-.500
0
50
100
150
200
250


(c)
Şarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
Mg65Ni20Y10Cu5
Deşarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
10
5
1
-1.100
-1.00
-.900
-.800
-.700
-.600
-.500
0
50
100
150
200
250
Potansiyel / V Hg/HgO
Kapasite / mA h g-1


(d)
Şarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
Mg65Ni20Y10La5
Deşarj Eğrileri (1., 5. ve 10.)
10
5
1
-1.100
-1.00
-.900
-.800
-.700
-.600
-.500
0
50
100
150
200
250
Potansiyel / V Hg/HgO
Kapasite / mA h g-1



Şekil 3.35: Şerit halinde üretilen alaşımların şarj-deşarj eğrileri a) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, b) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, c) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$, d) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$, e) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ ve f) $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$



Şekil 3.36: Şerit alaşımların 10 çevrim boyunca deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması**.**

Toz ve şerit alaşımların şarj ve deşarj eğrilerine dikkat edilirse Hidrojen depolama değerleri $mAhg^{-1}$ birim cinsinde verilmiştir. 260 $mAhg^{-1}$ ağrılıkça yüzde (%) olarak 1' e eşit olmaktadır. Bu durumda proje kapsamında üretilen alaşımların tümünün Hidrojen depolama kapasitelerinin (wt %-H) ~1 olduğu görülmüştür. Daha önce çeşitli yöntemlerle üretilen Mg-esaslı alaşımların hidrojen depolama kapasitelerini değerlendirmek suretiyle projemiz kapsamında üretilen alaşımlarınki ile kıyas edildiğinde ise aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır:

Kalinichenka ve çalışma arkadaşlarının eriyik döndürme tekniği ile ürettikleri $Mg_{90}Ni_8Re_2$ (Re= Y, Nd, Gd, Zr) alaşımlarının Hidrojen absorbe kapasitelerini (wt %-H) 5,2 olarak belirlemişlerdir. Kalinichenka ve çalışma arkadaşlarının yine aynı yöntem ile elde ettikleri $Mg_{90}Ni_5Y_5$ ve $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ şerit alaşımlarının Hidrojen absorbe kapasiteleri ise (wt %-H) 5.3 olarak ölçülmüştür. H. Lin ve arkadaşları gaz katı reaksiyon modeli ile ürettiği $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ alaşımının Hidrojen absorbe kapasitesini (wt %-H) ~4 olarak tespit etmiştir. H. X. Chen ve

arkadaşları amorf olarak üretmeyi başardıkları $Mg_{70}(Re_{25}Ni_{75})_{30}$ (RE= La, Pr, Nd) alaşımlarının Hidrojen absorbe kapasiteleri (wt %-H) 2.3 – 4 aralığında belirlenmiştir. P. Lv ve arkadaşlarının amorf yapıda elde ettikleri $Mg_{60}Ni_{30}La_{10}$ ve $Mg_{60}Ni_{30}La_6Co_4$ alaşımların Hidrojen absorbe kapasiteleri (wt %-H) sırasıyla ~ 2,25 ve 2,75 olarak ölçülmüştür. Bir başka çalışmada H. J. Lin ve çalışma arkadaşlarının ürettikleri $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ alaşımın Hidrojen absorbe kapasitesi (wt %-H) ~5 olarak tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada E. A. Lass ve arkadaşları $Mg_{85}Ni_{15-x}M_x$ (M=Y, La x= 0, 5) alaşımlarının Hidrojen absorbe kapasitelerini (wt %-H) ~5 olarak belirlemişlerdir. La esaslı bir çalışmada ise $LaMg_{11}Ni$ alaşımının Hidrojen absorbe kapasitesi (wt %-H) ~ 5 - 6 arasında ölçülmüştür. Önceki çalışmalarda elde edilen alaşımların Hidrojen absorbe kapasiteleri (wt %-H) ayrıca Çizelge 3.8'de verilmektedir. Çizelge 3.8'de verilen alaşımlara bakıldığında Mg oranı yüksek olan alaşımların Hidrojen depolama kapasitelerinin de yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.8. Önceki çalışmalarda elde edilen farklı alaşımların Hidrojen depolama kapasiteleri

	Alaşımlar	**Hidrojen absorbe kapasitesi (wt %-H)**	**Referans**
1	$Mg_{90}Ni_8Re_2$ (Re= Y, Nd, Gd, Zr)	5.2	Kalinichenka, 2011
2	$Mg_{90}Ni_5Y_5$ $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$	5.3	Kalinichenka, 2009
3	$Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$	~ 4	Lin, 2016
4	$Mg_{70}(Re_{25}Ni_{75})_{30}$ (RE= La, Pr, Nd)	La için: 2.3 Pr için: 3.12 Nd için: 4	Chen, 2013
5	$Mg_{60}Ni_{30}La_{10}$ $Mg_{60}Ni_{30}La_6Co_4$	~ 2.25 ~ 2.75	Lv, 2013
6	$Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$	~ 5	Lin, 2016
7	$Mg_{85}Ni_{15-x}M_x$ (M=Y, La x=0, 5)	~ 5	Lass, 2011
8	$LaMg_{11}Ni$	Mekaniksel ögütme süresine göre yaklaşık 5- 6 arasında	Zhang, 2017

Yukarıda daha önceki yapılan çalışmaların analiz sonuçları projemiz kapsamında üretilen Mg-esaslı amorf şerit alaşımların Hidrojen depolama analiz sonuçları ile kıyaslandığında; $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ şerit alaşımlarının Hidrojen depolama kapasitelerinin nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Mekaniksel alaşımlama ile üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımların Hidrojen depolama analiz

sonuçları ise hem proje kapsamında üretilen şerit alaşımlardan hem de literatürdeki alaşımların analiz sonuçlarından oldukça düşük değerlere sahiptir. Genel olarak proje kapsamında üretilen toz alaşımların ve şerit alaşımların literatüre göre daha düşük hidrojen depolama kapasitesine sahip olmasının sebebi alaşımların üretim şartları/parametreleri ve alaşımları oluşturan elementlerin farklı kompozisyon oranlarına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.6 Sonuç ve Öneriler

3.6.1. Sonuç

Proje kapsamında iki farklı teknikle (Mekaniksel Alaşımlama ve Hızlı Katılaştırma) üretilmek suretiyle amorf yapıda elde edilmesi hedeflenen Mg-esaslı alaşımlar başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Mekaniksel alaşımlama tekniği ile $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımları toz halinde üretilmiştir. Bu alaşımların morfolojik yapılarına bakıldığında artan alaşımlama zamanı ile parçacık boyutlarının düştüğü tekrar eden kaynaşama ve kırılmalar neticesinde homojen alaşım sistemlerinin meydana geldiği gözlenmiştir. Üretilen toz alaşımların mikro yapıları incelendiğinde tümünün kısmi amorf yapıda olduğu görülürken az miktarlarda $Mg_{24}Y_5$, Y_2Ni, Mg_2Ni, Mg_2Ni_3Si ve $Mg_{17}La_2$ gibi fazlar olduğu da tespit edilmiştir. Üretilen toz alaşımlardan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ alaşımlarının mekaniksel özellikleri analiz edilmiştir. Bu analiz sonucuna göre alaşım kompozisyonunda at. % 1, 2 ve 3 oranında artan Si elementinin, alaşımın mikro sertlik değerini artırdığı belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak da $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımının sertlik değeri 900±5 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ alaşımının sertlik değeri 921±7 HV ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ alaşımının sertlik değeri ise 935±4 HV olarak ölçülmüştür. Mekaniksel alaşımlama ile üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımların hidrojen depolama özellikleri de analiz edilmiştir. Toz alaşımların Hidrojen depolama kapasitelerinin beklenen seviyenin altında olduğu tespit edilmiştir. Buna göre proje kapsamında üretilen toz alaşımlardan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ tozlarının yüksek mikro sertlik özellik göstermesi sebebiyle genel anlamda düşük yoğunluklu, hafif ve dayanımı iyi olan mekanik özelliklerde bir ürün elde edildiği söylenebilirken analizleri yapılan toz alaşımların Hidrojen depolama özelliklerinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Proje kapsamında normal katılaştırma metodunun ergitme ve döküm tekniği ile Mg-esaslı alaşımlar külçe olarak üretilmiştir. Külçe alaşımlar hızlı katılaştırma tekniği ile alaşımların

şerit halinde üretilmesi için gereklidir. Üretilen bu alaşımların tümünün kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir. Mikro sertlik analizleri yapılan külçe alaşımların iyi mekanik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Buna göre $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımın sertlik değeri 324,2 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Ag_x$ (X= 1, 2, 3, 5) alaşım serisi 201 – 267 HV arasında, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Nd_x$ (X= 1, 2, 3, 5) alaşım serisi 142 – 254 HV arasında, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (X= 1, 2, 3, 5) alaşım serisi 139 – 173 HV arasında, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}B_x$ (X= 1, 2, 3, 5) alaşım serisi 169 – 202 HV arasında ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}La_x$ (X= 1, 2, 3, 5) alaşım serisi 194 – 240 HV arasında ölçülmüştür. Külçe alaşımların elastik modül değerleri ise 55 GPa – 70 GPa arasında değişim göstermiştir.

Projenin bir diğer önemli amacı Mg-esaslı alaşımların hızlı katılaştırma metodu ile amorf şeritler halinde üretilmesi, mekanik özelliklerinin incelenerek hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesidir. Bu sebeple hızlı katılaştırma metodunun eriyik döndürme tekniği ile $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımları şerit halinde üretilmiştir. Üretilen şerit alaşımların morfolojik yapıları incelendiğinde tümünün amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Hızlı katılaştırma ile üretilen bu alaşımlar toz alaşımlara kıyasla kısmi amorf değil tamamen amorf yapıda oldukları gözlenmiştir. Yapılan analizler şerit alaşımların kompozisyon homojenliğinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Bu alaşımların mekanik özellikleri mikro sertlik değerleri ölçülerek tespit edilmiştir. Buna göre $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$ alaşımının sertlik değeri 323,8 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$ alaşımının sertlik değeri 329,1 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$ alaşımının sertlik değeri 312,5 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$ alaşımının sertlik değeri 331,3 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ alaşımının sertlik değeri 308 HV ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımının sertlik değeri ise 365 HV olarak ölçülmüştür. Şerit alaşımlar için ölçülen bu değerlerin literatürle kıyasladığında yaklaşık üç kat daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Böylece şerit alaşımların hepsinin iyi mekanik özellikler taşıyan ürünler olduğunu söylemek mümkündür. Hızlı katılaştırma metodu ile şerit halinde üretilen alaşımların hidrojen depolama analizleri de yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları şerit alaşımların proje kapsamında üretilen toz alaşımlardan daha iyi hidrojen depoladığı görülürken literatüre göre nispeten daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Yukarıda üretilen Mg-esaslı toz, şerit ve külçe alaşımlarının analiz sonuçlarıdan ve hangi alaşımın hangi özelliğinin iyi veya zayıf olduğundan bahsedilmiştir. Bahsedilen bu özellikler ayrıca aşağıda özet şeklinde maddeler halinde sıralanmıştır.

i. Mekaniksel alaşımlama metodu ile $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}La_2$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}La_3$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımları başarılı bir şekilde üretilmiştir.

ii. Mekaniksel olarak alaşımlanan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10-x}Si_x$ (x= 1, 2, 3 ve 5) alaşımlarının morfolojik yapıları SEM ile incelenmiştir. Analiz sonuçları artan alaşımlama zamanı ile elementsel tozların başlangıç şekillerini kaybettiğini göstermiştir. Buna ilave olarak parçacık boyutlarının kaynaşma, kırılma ve tekrar kaynaşmalar neticesinde hızla düştüğü gözlenmiştir.

iii. Üretilen toz alaşımların mikroyapısal değerlendirmeleri sonucunda $Mg_{24}Y_5$, Y_2Ni, Mg_2Ni, Mg_2Ni_3Si ve $Mg_{17}La_2$ gibi fazlar XRD verileri ile tanımlanmıştır. Kısmi amorf ve nanokristal yapıda olduğu tespit edilen alaşımların kompozisyon homojenliklerinin oldukça iyi olduğu belirlenmiştir.

iv. Üretilen toz alaşımlardan $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ alaşımlarının mekanik özelliklerinin Mg-Ni-Y alaşım sistemine dahil edilen Si elementi oranının artışı ile iyileştiği gözlenmiştir. Buna göre alaşımların sertlik değerleri $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$ alaşımı için 900±5 HV, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{13}Si_2$ alaşım için 921±7 HV ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{12}Si_3$ alaşımı için 935±4 HV olarak ölçülmüştür

v. Mekaniksel alaşımlama ile üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15}$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}Si_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{14}La_1$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ toz alaşımların hidrojen depolama özellikleri analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre toz alaşımların hidrojen depolama kapasitelerinin beklenen seviyede olmadığı tespit edilmiştir.

vi. Normal katılaştırma metodunun ergitme ve döküm tekniği ile Mg-esaslı alaşımlar külçe halinde başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen alaşımların mikro yapıları incelendiğinde Ni_3Y, Ni_7Y_2, Mg_6Ni, $Ag_{17}Mg_{54}$ ve $Mg_{41}Nd_5$ gibi fazlar tespit edilmiştir. Bu fazlar ayrıca SEM ve OM ile görüntülenmiştir.

vii. Külçe olarak elde edilen alaşımların mekanik özellikleri analiz edilmiştir. Buna göre alaşımların ortalama sertlik değerleri 142,3HV - 324,2 HV aralığında olduğu tespit edilmiştir. Alaşımların elastik modül değerleri ise 55 GPa – 70 GPa arasında değiştiği belirlenmiştir

viii. Hızlı katılaştırma metodu ile $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ alaşımları başarılı bir şekilde şerit halinde üretilmiştir.

ix. Üretilen şerit alaşımların mikro yapı değerlendirmesi yapıldığında tümünün amorf özellikte olduğu tespit edilmiştir. Şerit alaşımların SEM görüntüleri amorf yapıyı

doğrulamıştır. Alaşımların kompozisyon homojenliklerinin de oldukça yüksek olduğu EDX sonuçları ile belirlenmiştir.

x. Şerit alaşımların mekanik özelliklerinin ise külçe alaşımlarınkinden daha iyi oldu tespit edilmiştir. Buna göre alaşımların sertlik değerleri 321 HV – 365 HV arasında değiştiği belirlenmiştir.

xi. Hızlı katılaştırma ile üretilen $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Ag_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Si_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Nd_5$, $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}La_5$ ve $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}Cu_5$ şerit alaşımların hidrojen depolama analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre üretilen tüm şerit alaşımların hidrojen depolama kapasitelerinin toz alaşımlara göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

3.6.2. Öneriler

Projede alaşım üretimi ve üretilen alaşımların analiz süreçleri dikkate alındığında karşılaşılan zorluklar ve buna bağlı olarak alaşımların ileriye dönük hem mekaniksel özelliklerinin hem de hidrojen depolama kapasitelerinin daha iyi seviyelere getirilebilmesi için bazı öneriler sunulması mümkündür. Özellikle toz alaşımların üretilmesi sonrasında yaşanan oksitlenme sorunu alaşımların hidrojen depolama kapasitelerini düşürmüştür. Bu sebeple toz alaşımların cihazdan (Argon atmosferli) çıkarıldıktan kısa süre sonra Hidrojen depolama analizlerinin yapılması gerekir. Çünkü numunelerin analiz için farklı bir ile gönderilmesi durumunda dahi oksitlenme kontrolsüz atmosfer dolayısıyla kaçınılmaz hale gelmektedir. Buna ilave olarak tozların öğütme sürelerinin fazla olmasının da oksitlenmeye yol açması bakımından önemli bir diğer faktördür. Bundan dolayı toz üretimlerinin daha kısa sürede yapılması alaşımın hidrojen depolama kapasitesine olumlu yönde katkı sağlayabilir.

Şerit alaşımların hidrojen depolama özelliklerinin daha iyi seviyelere getirilmesi ise alaşımların kompozisyon oranlarının değiştirilmesi ile mümkün olabilir. Özellikle Mg oranının artırılması Hidrojen depolama kapasitesini artırabilir. Ayrıca üretim parametrelerinin de bunda önemli bir payı vardır. Bu sebeple farklı döndürme hızlarında farklı kompozisyon oranları ile şerit alaşımların üretilmesi mümkündür.

Proje kapsamında üretilen toz, şerit ve külçe alaşımların mekanik özellikleri dikkate alındığında ise literatüre göre oldukça iyi seviyelerde sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu sebeple proje kapsamındaki alaşımların üretim parametreleri ileride yapılabilecek çalışmalara ışık tutacak ölçüdedir.

KAYNAKLAR

Anik, M, Özdemir, G, Küçükdeveci, N. 2011. Electrochemical hydrogen storage characteristics of Mg–Pd–Ni ternary alloys. International Journal of Hydrogen Energy. 36:6744-6750.

Barlow, RJ. 1989. Statistics: a guide to the use of statistical methods in the physical sciences. John Wiley & Sons

Bhatti, A (1989) Effect of heat treatment on metallic glasses. University of Oxford

Cantor, B, Kim, W, Bewlay, B, Gillen, A. 1991. Microstructure—cooling rate correlations in melt-spun alloys. Journal of materials science. 26:1266-1276.

Cao, G, Zhang, D, Chai, F, Zhang, W, Qiu, C. 2015. Superplastic behavior and microstructure evolution of a fine-grained Mg–Y–Nd alloy processed by submerged friction stir processing. Materials Science and Engineering: A. 642:157-166.

Cao, G, Zhang, D, Zhang, W, Qiu, C. 2015. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg–Nd–Y alloy in different friction stir processing conditions. Journal of Alloys and Compounds. 636:12-19.

Chen, H-x, Wang, Z-m, Zhou, H-y, Ni, C-y, Deng, J-q, Yao, Q-r. 2013. Hydrogen storage properties and thermal stability of amorphous Mg 70 (RE 25 Ni 75) 30 alloys. Journal of Alloys and Compounds. 563:1-5.

Chen, X, Zou, J, Zeng, X, Ding, W. 2017. Hydrogen storage properties of a Mg-La-Fe-H nano-composite prepared through reactive ball milling. Journal of Alloys and Compounds. 701:208-214.

Chen, Ya, Wang, Y, Gao, J. 2017. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Zn-Y alloys. Journal of Alloys and Compounds.

Cheng, P, Zhao, Y, Lu, R, Hou, H, Bu, Z, Yan, F. 2017. Effect of Ti addition on the microstructure and mechanical properties of cast Mg-Gd-Y-Zn alloys. Materials Science and Engineering: A. 708:482-491.

Cheng, Y, Hung, T, Huang, J, Jang, JS, Tsao, CY, Lee, P. 2006. Effects of partial replacement of Cu and Y by Bin Mg–Cu–Y amorphous alloys. Intermetallics. 14:866-870.

François O.Méar, Dmitri V. Louzguine-Luzgin, Akihisa Inoue,.2010. Structural investigations of rapidly solidified Mg–Cu–Y alloys, Journal of Alloys and Compounds, 496:149-154

Gang, C, Ferry, M. 2006. Crystallization of Mg-based bulk metallic glass. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 16:833-837.

Gögebakan, M. 1998. Amorphous and nanocrystalline Al-based alloys.

Gogebakan, M, Karteri, I, Avar, B, Kursun, C. 2011. Crystallization behavior of Mg–Cu–Y amorphous alloy. Journal of thermal analysis and calorimetry. 110:793-798.

Gogebakan, M, Kursun, C, Eckert, J. 2013. Formation of new Cu-based nanocrystalline powders by mechanical alloying technique. Powder technology. 247:172-177.

González, S, Garcés, G, Adeva, P, Pérez, P. 2012. Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of two Mg–Ni–Y–RE alloys. Materials Characterization. 64:53-61.

González, S, Pérez, P, Garcés, G, Adeva, P. 2010. Devitrification of rapidly solidified amorphous Mg–Ni–Y–LaMM ribbons. Intermetallics. 18:710-718.

Gun, B, Laws, K, Ferry, M. 2006. Static and dynamic crystallization in Mg–Cu–Y bulk metallic glass. Journal of non-crystalline solids. 352:3887-3895.

Hara, M, Morozumi, S, Watanabe, K. 2006. Effect of a magnesium depletion on the Mg–Ni–Y alloy hydrogen absorption properties. Journal of Alloys and Compounds. 414:207-214.

Hono, K. 2000. Formation of nanocrystalline particles in glassy matrix in melt-spun Mg–Cu–Y based alloys. Materials Transactions, JIM. 41:1538-1544.

Kalinichenka, S, Röntzsch, L, Kieback, B. 2009. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys. International Journal of Hydrogen Energy. 34:7749-7755.

Kalinichenka, S, Röntzsch, L, Riedl, T, Gemming, T, Weißgärber, T, Kieback, B. 2011. Microstructure and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Cu–Ni–Y alloys. International Journal of Hydrogen Energy. 36:1592-1600.

Kalinichenka, S, Röntzsch, L, Riedl, T, WEIßGÄRBER, T, Kieback, B. 2011. Hydrogen storage properties and microstructure of melt-spun Mg 90 Ni 8 RE 2 (RE= Y, Nd, Gd). International Journal of Hydrogen Energy. 36:10808-10815.

Khorkounov, B, Gebert, A, Mickel, C, Schultz, L. 2006. Effect of mechanical alloying conditions on the microstructure evolution and electrode characteristics of Mg 63 Ni 30 Y 7. Journal of Alloys and Compounds. 416:110-119.

Khorkounov, B, Gebert, A, Mickel, C, Schultz, L. 2008. Improving the performance of hydrogen storage electrodes based on mechanically alloyed Mg 61 Ni 30 Y 9. Journal of Alloys and Compounds. 458:479-486.

Klement, W, Willens, R, Duwez, P. 1960. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. Nature. 187:869-870.

Knotek, V, Ekrt, O, Vojtěch, D. 2017. Electrochemical hydriding of Mg–Ni alloys compacted by spark plasma sintering. International Journal of Hydrogen Energy.

Kursun, C, Gogebakan, M (2016) Structure and Mechanical Behaviour of Cu- Zr- Ni- Al Amorphous Alloys Produced by Rapid Solidification. In: Metallic Glasses-Formation and Properties. InTech

Kursun, C, Gogebakan, M, Khoshkhoo, MS, Eckert, Jr (2017) Phase Identification and Size Evaluation of Mechanically Alloyed Cu-Mg-Ni Powders. In: Nanostructured Materials-Fabrication to Applications. InTech

Lass, EA. 2011. Hydrogen storage measurements in novel Mg-based nanostructured alloys produced via rapid solidification and devitrification. International Journal of Hydrogen Energy. 36:10787-10796.

Lass, EA. 2012. Hydrogen storage in rapidly solidified and crystallized Mg–Ni-(Y, La)–Pd alloys. International Journal of Hydrogen Energy. 37:9716-9721.

Laws, KJ, Granata, D, Löffler, J. 2016. Alloy design strategies for sustained ductility in Mg-based amorphous alloys–Tackling structural relaxation. Acta materialia. 103:735-745.

Lin, H, Wang, W, Zhu, M. 2012. Room temperature gaseous hydrogen storage properties of Mg-based metallic glasses with ultrahigh Mg contents. Journal of non-crystalline solids. 358:1387-1390.

Lin, H-J, He, M, Pan, S-P, Gu, L, Li, H-W, Wang, H, Ouyang, L-Z, Liu, J-W, Ge, T-P, Wang, D-P. 2016. Towards easily tunable hydrogen storage via a hydrogen-induced glass-to-glass transition in Mg-based metallic glasses. Acta materialia. 120:68-74.

Lin, H-J, Zhang, C, Wang, H, Ouyang, L, Zhu, Y, Li, L, Wang, W, Zhu, M. 2016. Controlling nanocrystallization and hydrogen storage property of Mg-based amorphous alloy via a gas-solid reaction. Journal of Alloys and Compounds. 685:272-277.

Linderoth, S, Pryds, N, Ohnuma, M, Pedersen, AS, Eldrup, M, Nishiyama, N, Inoue, A. 2001. On the stability and crystallisation of bulk amorphous Mg–Cu–Y–Al alloys. Materials Science and Engineering: A. 304:656-659.

Luo, X, Li, R, Huang, L, Zhang, T. 2013. Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses. Corrosion Science. 67:100-108.

Lv, P, Wang, Z-m, Zhang, H-g, Balogun, M-S, Ji, Z-j, Deng, J-q, Zhou, H-y. 2013. Study on glass-forming ability and hydrogen storage properties of amorphous Mg 60 Ni 30 La 10− x Co x (x= 0, 4) alloys. Materials Characterization. 86:200-205.

Ma, H, Shi, L-L, Xu, J, Li, Y, Ma, E. 2006. Improving glass-forming ability of Mg− Cu− Y via substitutional alloying: Effects of Ag versus Ni. Journal of materials research. 21:2204-2214.

Masanori Hara Shotaro, Morozumi, Kuniaki Watanabe. 2006. Effect of a magnesium depletion on the Mg–Ni–Y alloy hydrogen absorption properties. Journal of Alloys and Compounds. 414: 207-214.

Madge, S, Greer, A. 2004. Effect of Ag addition on the glass-forming ability and thermal stability of Mg–Cu–Y alloys. Materials Science and Engineering: A. 375:759-762.

Méar, FO, Louzguine-Luzgin, DV, Inoue, A. 2010. Structural investigations of rapidly solidified Mg–Cu–Y alloys. Journal of Alloys and Compounds. 496:149-154.

Meenashisundaram, GK, Ong, THD, Parande, G, Manakari, V, Xiang, S, Gupta, M. 2017. Using lanthanum to enhance the overall ignition, hardness, tensile and compressive strengths of Mg-0.5 Zr alloy. Journal of Rare Earths. 35:723-732.

Ozaki, K, Nishio, T, Matsumoto, A, Kobayashi, K. 2004. Preparing Mg–Ni–Si amorphous powders by mechanical alloying and consolidation by pulsed current sintering. Materials Science and Engineering: A. 375:857-860.

Pérez, P, Garcés, G, Gonzalez, S, Nitsche, H, Sommer, F, Adeva, P. 2007. Change in mechanical properties during crystallization of amorphous Mg 83 Ni 9 Y 8. Materials Science and Engineering: A. 462:211-214.

Pryds, N. 2004. Bulk amorphous Mg-based alloys. Materials Science and Engineering: A. 375:186-193.

Rajabi, M, Sedighi, R, Rabiee, S. 2016. Thermal stability of nanocrystalline Mg-based alloys prepared via mechanical alloying. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 26:398-405.

Rangelova, V, Spassov, T. 2002. Primary crystallization kinetics in rapidly quenched Mg-based Mg–Ni–Y alloys. Journal of Alloys and Compounds. 345:148-154.

Salleh, EM, Ramakrishnan, S, Hussain, Z. 2016. Synthesis of biodegradable Mg-Zn alloy by mechanical alloying: effect of milling time. Procedia Chemistry. 19:525-530.

Seidel, M, Eckert, J, Zueco-Rodrigo, E, Schultz, L. 1996. Mg-based amorphous alloys with extended supercooled liquid region produced by mechanical alloying. Journal of non-crystalline solids. 205:514-517.

Shao, X, Yang, Z, You, J, Qiu, K, Ma, X. 2011. Microstructure and microhardness evolution of a Mg 83 Ni 6 Zn 5 Y 6 alloy upon annealing. Journal of Alloys and Compounds. 509:7221-7228.

Shechtman, D. 1951. Blech I, Gratias D and Cahn JW 1984. Phys Rev Lett. 53:

Spassov, T, Köster, U. 1999. Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys. Journal of Alloys and Compounds. 287:243-250.

Spassov, T, Lyubenova, L, Köster, U, Baró, M. 2004. Mg–Ni–RE nanocrystalline alloys for hydrogen storage. Materials Science and Engineering: A. 375:794-799.

Spassov, T, Rangelova, V, Solsona, P, Baro, M, Zander, D, Köster, U. 2005. Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline Mg 87 Ni 3 Al 3 M 7 (M= Ti, Mn, Ce, La) alloys prepared by ball milling. Journal of Alloys and Compounds. 398:139-144.

Spassov, T, Solsona, P, Surinach, S, Baro, M. 2002. Nanocrystallization in Mg 83 Ni 17− x Y x (x= 0, 7.5) amorphous alloys. Journal of Alloys and Compounds. 345:123-129.

Suryanarayana, C. 1995. Mechanical Alloying and Milling: A Bibliography, 1970-1974. Cambridge International Science Pub.

Suryanarayana, C. 2001. Mechanical alloying and milling. Progress in materials science. 46:1-184.

Tian, Z, Yang, Q, Guan, K, Meng, J, Cao, Z. 2018. Microstructure and mechanical properties of a peak-aged Mg-5Y-2.5 Nd-1.5 Gd-0.5 Zr casting alloy. Journal of Alloys and Compounds. 731:704-713.

Uzun, O, Karaaslan, T, KESKİN, M. 2001. Production and structure of rapidly solidified Al-Si alloys. Turkish Journal of Physics. 25:455-466.

Vojtěch, D, Novák, P, Čížkovský, J, Knotek, V, Průša, F. 2007. Properties of Mg-based materials for hydrogen storage. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 68:813-817.

Wolff, U, Pryds, N, Johnson, E, Wert, JA. 2004. The effect of partial crystallization on elevated temperature flow stress and room temperature hardness of a bulk amorphous Mg 60 Cu 30 Y 10 alloy. Acta materialia. 52:1989-1995.

Wu, D, Liang, G, Li, L, Wu, H. 2010. Microstructural investigation of electrochemical hydrogen storage in amorphous Mg–Ni–La alloy. Materials Science and Engineering: B. 175:248-252.

Xiao, D, Wang, M, Zhou, P. 2017. Microstructure and mechanical properties of Mg-13Gd-2Nd-2Cu alloy. Materials Science and Engineering: A. 695:29-34.

Xie, H, Lin, J, Li, Y, Hodgson, PD, Wen, Ce. 2007. Composition dependency of the glass forming ability (GFA) in Mg–Ni–Si system by mechanical alloying. Materials Science and Engineering: A. 459:35-39.

Xie, L, Li, J, Zhang, T, Kou, H. 2017. De/hydrogenation kinetics against air exposure and microstructure evolution during hydrogen absorption/desorption of Mg-Ni-Ce alloys. Renewable Energy. 113:1399-1407.

Xin, R, Li, L, Zeng, K, Song, B, Liu, Q. 2011. Structural examination of aging precipitation in a Mg–Y–Nd alloy at different temperatures. Materials Characterization. 62:535-539.

Xin, R, Song, B, Zeng, K, Huang, G, Liu, Q. 2012. Effect of aging precipitation on mechanical anisotropy of an extruded Mg–Y–Nd alloy. Materials & Design. 34:384-388.

Yamaura, S-I, Kim, H-Y, Kimura, H, Inoue, A, Arata, Y. 2002. Thermal stabilities and discharge capacities of melt-spun Mg–Ni-based amorphous alloys. Journal of Alloys and Compounds. 339:230-235.

Zhang, B, Lv, Y, Yuan, J, Wu, Y. 2017. Effects of microstructure on the hydrogen storage properties of the melt-spun Mg-5Ni-3La (at.%) alloys. Journal of Alloys and Compounds. 702:126-131.

Zhang, C, Hui, X, Li, Z, Chen, G. 2008. Mg–Cu–Zn–Y magnesium alloy with high strength and plasticity. Materials letters. 62:1129-1131.

Zhang, C, Wang, H, Ouyang, L-Z, Lin, H-J, Zhu, M. 2017. Effect of Cu on dehydrogenation and thermal stability of amorphous Mg-Ce-Ni-Cu alloys. Progress in Natural Science: Materials International. 27:622-626.

Zhang, Q, Zhang, L, Wang, Q. 2013. Crystallization behavior and hydrogen storage kinetics of amorphous Mg 11 Y 2 Ni 2 alloy. Journal of Alloys and Compounds. 551:376-381.

Zhang, T, Song, W, Kou, H, Li, J. 2016. Surface valence transformation during thermal activation and hydrogenation thermodynamics of Mg–Ni–Y melt-spun ribbons. Applied Surface Science. 371:35-43.

ZHANG, Y, Dongliang, Z, Huiping, R, Shihai, G, Qingchun, W, Xinlin, W. 2009. Hydriding and dehydriding characteristics of nanocrystalline and amorphous Mg20–xLaxNi10 (x= 0–6) alloys prepared by melt-spinning. Journal of Rare Earths. 27:514-519.

ZHANG, Y, ZHANG, P, Zeming, Y, Tai, Y, Yan, Q, Dongliang, Z. 2015. An investigation on electrochemical hydrogen storage performances of Mg-Y-Ni alloys prepared by mechanical milling. Journal of Rare Earths. 33:874-883.

Zhang, Y, Zhang, W, Yuan, Z, Shang, H, Li, Y, Guo, S. 2017. Structures and electrochemical hydrogen storage properties of melt-spun RE-Mg–Ni–Co–Al alloys. International Journal of Hydrogen Energy. 42:14227-14245.

Zhang, Y-H, Li, B-W, Ren, H-P, Li, X, Qi, Y, Zhao, D-L. 2011. Enhanced hydrogen storage kinetics of nanocrystalline and amorphous Mg2Ni-type alloy by melt spinning. Materials. 4:274-287.

Zhang, Y-h, Li, L-w, Feng, D-c, Gong, P-f, Shang, H-w, Guo, S-h. 2017. Hydrogen storage behavior of nanocrystalline and amorphous La–Mg–Ni-based LaMg 12-type alloys synthesized by mechanical milling. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 27:551-561.

Zheng, T, Hu, Y, Zhang, Y, Yang, S, Pan, F. 2018. Composition optimization and electrochemical properties of Mg-Al-Sn-Mn alloy anode for Mg-air batteries. Materials & Design. 137:245-255.

Zhou, H-Y, Lan, X-X, Wang, Z-M, Yao, Q-R, Ni, C-Y, Liu, W-P. 2012. Effect of rapid solidification on phase structure and hydrogen storage properties of Mg 70 (Ni 0.75 La 0.25) 30 alloy. International Journal of Hydrogen Energy. 37:13178-13184.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUSA GÖGEBAKAN
Proje No:	114M457
Proje Başlığı:	Magnezyum Esaslı Amorf Alaşımların Üretilmesi, Mekanik Özeliklerinin Ve Hidrojen Depolama Kapasitelerinin İncelenmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	MEHMET TARAKÇI, YÜCEL GENÇER, CELAL KURŞUN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2014 - 01/11/2017
Onaylanan Bütçe:	351130.0
Harcanan Bütçe:	316705.01
Öz:	Enerji talebi tüm dünyada hızla artmaktadır. Bu talebin gelecekte artarak devam etmesi beklenmektedir. Diğer taraftan mevcut enerji kaynaklarının sınırlı olması, yeni enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi, hidrojenin de gelecek için potansiyel enerji kaynaklarından biri olabileceği beklenmekte ve dolaysıyla bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Hidrojenin bir enerji kaynağı olarak günlük kullanımı için, basit ve güvenli bir şekilde depolanma metotlarının bulunması gereklidir. Ne yazık ki, şimdiye kadar hidrojeni güvenli bir şekilde depolayacak yeterli bir teknik bulunamamıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar hidrojenin metallerde ve alaşımlarda çeşitli formlarda özellikle hidrür olarak depolanabileceğini göstermiştir. Amorf ve nanokristal malzemeler, özellikle de Mg-esaslı amorf ve nanokristal alaşımlar, yüksek hidrojen depolama kapasitesi, düşük özgül ağırlığı, zengin doğal kaynak ve düşük maliyetten dolayı, hidrojen depolama uygulamaları için oldukça umut vericidir. Bu durumlar dikkate alınarak, bu projede Mg-esaslı amorf veya nanokristal alaşımlar üretilmiş ve hidrojen depolama kapasiteleri ile mekanik özelliklerinin incelenmiştir. Bu amaç için, Magnezyum esaslı Mg65Ni20Y10Cu5 ve Mg65Ni20Y15-xAgx, Mg65Ni20Y15-xSix, Mg65Ni20Y15-xNdx, Mg65Ni20Y15-xLax, Mg65Ni20Y15-xBx (x= 1, 2, 3 veya 5) alaşımlar seçilmiştir. Bu alaşımlar hızlı katılaştırma tekniği ile amorf şeritler halinde ve mekaniksel alaşımlama tekniği ile kısmi amorf ve nanokristal tozlar halinde üretilmiştir. Hızlı katılaştırılmış şeritler yaklaşık 4-5 mm genişliğinde ve 20-80 ?m kalınlığındadır. Mekaniksel alaşımlama işlemi oda sıcaklığında, 300 rpm dönme hızında 20:1 bilye-toz oranı ile elde edildi. Alaşımların amorf/nanokristal doğası X-ışını difraksiyonu (XRD) ile karakterize edildi. Mikroyapısal, incelemeler numuneler hazırlandıktan sonra, optik mikroskobu (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Alaşımların ısısal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile yapıldı Alaşımların mekaniksel özellikleri oda sıcaklığında mikrosertlik ve elastik modül testleri ile incelendi. Alaşımların hidrojen depolama özellikleri elektrokimyasal yolla yapıldı. Mekaniksel alaşımlama sonucunda alaşımlarda kısmi amorf yapı gözlendi ve uzun süreli alaşımlama işlemi ile nanokristal yapının oluşumu ile sonuçlandı. Amorf alaşım sadece hızlı katılaştırma ile elde edildi. Hızlı katılaştırma ile amorf olarak elde edilen alaşımların hidrojen depolama kapasiteleri, mekaniksel alaşımlama ile elde edilen tozlarınkinden daha yüksek olarak bulundu.
Anahtar Kelimeler:	Alaşım, Mg-esaslı alaşım, hızlı katılaştırma, mekaniksel alaşımlama, hidrojen depolama,
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK

Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Fabrication and Microstructural Evolution of Magnesium Based Alloy (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- Nanocrystalline Mg65Ni20Y14La1 Alloy Prepared Via Mechanical Alloying (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- MG65Nİ20Y15-XAGX (X=1, 2, 3) alloys prepared via Arc Melting (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 4- The effects of Nd additions on microstructure and properties of Mg-Ni-Y alloys (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),

TÜBİTAK