

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI İÇERİKTEKİ TOZ METAL MAGNEZYUM ALAŞIMLARI
İLE DENİZ SUYUNDAN HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra KİŞEÇOK

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih CELLEK

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
Arş. Gör. Dr. Ali ERÇETİN

BİNGÖL-2022

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca vakit gözetmeksizin, yardımlarını ve birikimlerini paylaşan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Ali ERÇETİN'e, çalışmanın en iyi şekilde yürütülmesi ve tamamlanması hususunda yönlendirmelerini ve desteğini esirgemeyen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih CELLEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak hayatım boyunca her anımda desteklerini ve inançlarını hissettiğim canım aileme minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Büşra KİŞEÇOK
BİNGÖL 2022

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Hidrojen Gazı ve Özellikleri	3
2.2. Hidrojen Enerjisinin Gereksinimi	3
2.3. Hidrojen Enerjisinin Avantajları	5
2.4. Hidrojen enerjisinin dezavantajları	6
2.5. Hidrojen enerjisinin kullanım alanları	7
2.6. Hidrojen üretim yöntemleri	8
2.7. Magnezyum esaslı malzemelerden hidrojen eldesi	10
2.7.1. Magnezyum esaslı malzemeler	12
2.7.2. Magnezyum esaslı malzemelerin üretim yöntemleri	16
2.7.2.1. Döküm	16
2.7.2.2. Plastik şekil verme	18
2.7.2.3. Toz metalürjisi	18
2.7.2.4. Sıcak Pres Yöntemi	21
2.7.2.5. Sinterleme	22
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Tozların Özellikleri ve Karışım Oranlarının Belirlenmesi	24
3.2. Parafın Kaplama İşlemi	24
3.3. Grafit kalıpların oluşturulması	26
3.4. Numunelerin üretilmesi	27
3.5. Numune hazırlama ve Yüzey analizleri	28
3.6. Yoğunluk ölçümleri	29
3.7. Ağırlık kaybı ve Hidrojen gazı ölçümleri	30

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. Mg Alaşımları SEM-EDS İncelemeleri.....	32
4.2. Yapay Deniz Suyunda Açığa Çıkan Hidrojen Gazı Ölçümleri	34
4.3. Doğal Deniz Suyunda Açığa Çıkan Hidrojen Gazı Ölçümleri.....	36
4.4. Yapay ve Doğal Deniz Suyunda Test Sonrası Ağırlık Kaybı Ölçümleri	38
5. SONUÇLAR	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	48



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

H	: Hidrojen
kg	: Kilogram
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbondioksit
L	: Litre
Zr	: Zirkonyum
Al	: Alüminyum
Si	: Silisyum
Mn	: Mangan
Sn	: Silisyum
Zn	: Çinko
Mg	: Magnezyum
O	: Oksijen
Be	: Berilyum
Ca	: Kalsiyum
Li	: Lityum
Ag	: Gümüş
Th	: Toryum
e	: Elektron
OH ⁻	: Hidroksit
°C	: Santigrat
%	: Yüzde işareti
ΔH	: Entalpi
H ₂ O	: Su
cm ³	: Santimetre küp
T/M	: Toz metalurjisi
dk	: Dakika
MPa	: Megapascal

cm ²	: Santimetrekare
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
gr	: Gram
K	: Kelvin
NaCl	: Sodyum Klorür
In	: İndiyum
µm	: Mikrometre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılımlı spektroskopi
Cr	: Krom
Fe	: Demir
MJ	: Megajoule

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Hidrojen enerjisinin üretiminin ve kullanımının şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2.	Hidrojen enerjisinin kullanım alanları.....	7
Şekil 2.3.	Hidrojen üretim yöntemleri	9
Şekil 2.4.	Magnezyum alaşımlarının gelişimi ve spesifik özelliklerinin farklı alaşım ve üretim yöntemlerine bağlı olarak değişimi	16
Şekil 2.5.	Yüksek basınçlı döküm yönteminin şematik gösterimi	17
Şekil 2.6.	Mikro yapı görüntüleri	17
Şekil 2.7.	(a) Haddeleme, (b) dövme, (c) ekstrüzyon	18
Şekil 2.8.	Toz metalürjisi yönteminde karıştırma süresine bağlı olarak tozların homojen karışması	20
Şekil 2.9.	T/M yönteminde basınç uygulaması esnasındaki aşamalar	20
Şekil 2.10.	Sıcak presleme işlemine ait kesit görüntü.....	21
Şekil 2.11.	Sinterleme sırasında meydana eden olayların şematik gösterimi	22
Şekil 3.1.	Koruyucu gaz kontrolü ve vakum sistemini içeren eldivenli kabin, (1) argon gazı, (2) manometre, (3) klape, (4) eldivenli kabin, (5) vakum pompaları	25
Şekil 3.2.	Tozların karıştırılması işleminde kullanılan pervaneli karıştırıcı sistemi; (1) güç analizörü, (2) DC motor, (3) kasnak, (4) beher, (5) ısıtıcı	26
Şekil 3.3.	Grafit kalıp sisteminin oluşturulması; (a) şematik görüntü, (b) çerçeve, (c) alt ve üst grafitler, (d) kalıp sistemi alt grafit eklenmiş hali, (e) üst grafitler eklenmiş hali, (f) grafit kalıp ayırmada kullanılan aparat.....	26
Şekil 3.4.	Sıcak pres sistemine ait (a) gerçek, (b) şematik görüntü.....	27
Şekil 3.5.	(a) Numunelere sıcak pres işlemi uygulanması öncesinden görüntü, (b) numuneler sıcak presleme tezgahına konulduktan sonraki görüntü, (c) üretim sonrası 70x10x3 mm ölçülerinde numune görüntüsü.....	28

Şekil 3.6.	(a) Zımpara işleminde kullanılan cihaz, (b) parlatma işleminde kullanılan elmas süspansiyon.....	28
Şekil 3.7.	SEM/EDS cihazı.....	29
Şekil 3.8.	(a) Hidrojen gazı ölçüm metoduna ait şematik görüntü, (1) H ₂ gazı, (2) mezür, (3) deniz suyu, (4) beher, (5) numune, (b) deney görüntüsü	30
Şekil 3.9.	Hidrojen gazının ölçüm metotları (a) saatlik hassas ölçümler, (b) günlük ölçümler.....	31
Şekil 3.10.	Magnezyum-D alaşımının deniz suyunda 10 gün süreyle daldırılması sonrası (a) yapay deniz suyu, (b) doğal deniz suyu.....	31
Şekil 4.1.	Magnezyum-A alaşımına ait SEM-EDS sonuçları.....	32
Şekil 4.2.	Magnezyum-B alaşımına ait SEM-EDS analiz sonuçları.....	33
Şekil 4.3.	Magnezyum-C alaşımına ait SEM-EDS analiz sonuçları.....	33
Şekil 4.4.	Magnezyum-D alaşımına ait SEM-EDS analiz sonuçları.....	34
Şekil 4.5.	Yapay deniz suyunda ilk 3 saatte elde edilen hidrojen gazı miktarının grafiksel ifadesi.....	35
Şekil 4.6.	Yapay deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümlerinin grafiksel ifadesi.....	36
Şekil 4.7.	Doğal deniz suyunda ilk 3 saatlik hidrojen gazı ölçümlerinin grafiksel ifadesi.....	37
Şekil 4.8.	Doğal deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümlerinin grafiksel ifadesi.....	38
Şekil 4.9.	Magnezyum alaşımlarının yapay deniz suyunda 10 gün süreyle daldırılması sonrası yüzey görüntüleri; (a) Magnezyum-A, (b) Magnezyum-B, (c) Magnezyum-C, (d) Magnezyum-D.....	39
Şekil 4.10.	Magnezyum alaşımlarının doğal deniz suyunda 10 gün süreyle daldırılması sonrası yüzey görüntüleri; (a) Magnezyum-A, (b) Magnezyum-B, (c) Magnezyum-C, (d) Magnezyum-D.....	39
Şekil 4.11.	Yapay ve doğal deniz suyunda daldırma işlemi neticesinde alaşımların ilk ve son ağırlıkları.....	40
Şekil 4.12.	Yapay ve doğal deniz suyunda daldırma işlemi neticesinde alaşımların ağırlık kayıplarının grafiksel ifadesi.....	41

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Alaşım elementlerinin magnezyum metali üzerindeki etkileri	14
Tablo 2.2.	Mg alaşım elementlerini ifade eden harflendirme sistemi	15
Tablo 2.3.	Bazı Mg alaşımlarının standartlarla gösterimi	15
Tablo 3.1.	Tezde kullanılan tozların genel özellikleri	24
Tablo 3.2.	Sıcak presleme yöntemiyle üretilen Mg alaşımlarına ait kompozisyonlar	27
Tablo 4.1.	Yapay deniz suyunda ilk 3 saatte elde edilen hidrojen gazı miktarı	34
Tablo 4.2.	Yapay deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümleri	36
Tablo 4.3.	Doğal deniz suyunda ilk 3 saatlik hidrojen gazı ölçümleri	37
Tablo 4.4.	Doğal deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümleri	38
Tablo 4.5.	Yapay ve doğal deniz suyunda daldırma işlemi neticesinde magnezyum alaşımlarının ağırlık kayıpları	40

FARKLI İÇERİKTEKİ TOZ METAL MAGNEZYUM ALAŞIMLARI İLE DENİZ SUYUNDAN HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, yüksek saflıkta ve mikron boyutlarında Mg, Sn, Si, Al, Mn, Zn, Cr ve Fe elementel tozları farklı oranlarda kullanılarak Mg alaşımları sıcak presleme tekniği ile üretilmiştir. Özellikle Mg gibi oksijene yüksek ilgisi olan tozların üretim aşamasında oksidasyonuna mahal vermemek için parafin kaplama tekniği uygulanmıştır. Belirli oranlarda karıştırılan tozlar önceden hazırlanan grafit kalıplara doldurulmak suretiyle sıcak presleme işlemi uygulanmak üzere fırın içerisine yerleştirilmiştir. 300 °C'de 40 dk bağlayıcı giderme işleminden sonra, sinterleme işlemleri yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak 610 °C sinterleme sıcaklığında, 50 MPa basınç altında 90 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Sıcak presleme yöntemiyle üretilen numunelere sırasıyla zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Numune yüzey incelemelerinde SEM-EDS analizleri uygulanmıştır. Sinterleme prosesinin başarısı üretilen numunelerin %98 üzerinde bağlı yoğunluğa sahip olmasıyla belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümlerinde Arşimet prensibinden yararlanılmıştır. Farklı Mg alaşımlarının yapay ve doğal deniz suyunda 10 gün süreyle korozyona uğraması neticesinde açığa çıkan hidrojen gazı miktarları ölçülmüştür. Yapay ve doğal deniz suyuna üretilen Mg alaşımlarını daldırma işlemi neticesinde sürekli hidrojen gazı açığa çıktığı belirlenmiştir. Hidrojen gazı miktarının farklı kompozisyona sahip Mg alaşımlarıyla önemli ölçüde değiştiği tespit edilmiştir. Yüksek oranda Sn içeren alaşımların daldırılmasında en yüksek oranda hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Uygulamanın özellikle talaş veya hurda formunda atıl durumdaki Mg alaşımlarının hidrojen enerjisi olarak geri dönüştürülmesine ışık tutacağı öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen üretimi; Magnezyum alaşımı; Toz metalurjisi; Sıcak presleme; Ağırlık kaybı; Sinterleme

INVESTIGATION OF HYDROGEN PRODUCTION FROM SEA WATER WITH POWDER METAL MAGNESIUM ALLOYS WITH DIFFERENT CONTENT

ABSTRACT

In this study, Mg alloys were prepared by hot pressing technique using Mg, Sn, Si, Al, Mn, Zn, Cr and Fe elemental powders of high purity and micron size in different proportions. In order to prevent oxidation of powders such as Mg, which have a high affinity for oxygen, during the manufacturing process, the paraffin coating technique was used. The powders mixed in certain proportions were filled into the pre-prepared graphite molds and placed in the furnace to apply the hot-pressing method. After 40 minutes binder removal at 300 °C, the sintering processes was carried out using high purity argon gas at a sintering temperature of 610 °C, and a pressure 50 MPa for 90 minutes. Sanding and polishing processes were applied to the samples produced by the hot-pressing method, respectively. SEM-EDS analyzes were applied for sample surface examinations. The success of the sintering process was determined by the relative density of the produced specimens exceeding 98%. Archimedes principle was used for the measurements. The amount of hydrogen gas released as a result of corrosion of various Mg alloys in artificial and natural sea water over 10 days was measured. It was found that, hydrogen gas is constantly released due to the immersion of Mg alloys in artificial and natural sea water. It was found that the amount of hydrogen gas varies Mg alloys with different compositions. The largest amount of hydrogen gas is released during immersion of alloys with high Sn content. It is expected that the application will shed light on the recycling of inert Mg alloys, especially in the form of sawdust or scrap, as hydrogen energy.

Keywords: Hydrogen production; Magnesium alloy; Powder metallurgy; Hot pressing; Weight loss; Sintering

1. GİRİŞ

Enerji, herhangi bir ulusun sosyal ve ekonomik gelişimi için hayati bir girdidir. Bir ülkede artan tarımsal, endüstriyel ve benzeri faaliyetlerle birlikte enerjiye olan talep de artmaktadır. Enerjinin yeni kaynaklar veya yöntemler ile elde edilmesiyle hem gelecekteki enerji talepleri karşılanabilecek hem de yaygın olarak kullanılan enerji kaynakları uygun şekilde tahsis edilebilecektir.

Petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar yaygın olarak kullanılan enerji kaynaklarıdır. Bu kaynakların özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması neticesinde küresel ısınma ve asit yağmurları gibi dünyayı olumsuz etkileyen olaylar meydana gelmiştir (Özdemir, 2011).

Karbondioksit (CO₂) emisyonları içeren sera gazları dünyanın üzerinde durduğu önemli bir husustur. Enerjinin sürdürülebilirliği ve küresel iklimin dengesi bakımından bu husus büyük önem arz etmektedir. Küresel iklim değişiklikleri ve küresel ısınma, CO₂ miktarının çok yüksek değerlerde olması nedeniyle artmaktadır. Küresel ısınma etkilerinin minimize edilebilmesi için, 2050 yılına kadar bu emisyonların %50 oranında azaltılması gerektiği bilinmektedir. Ayrıca fosil yakıtların aşırı ve bilinçsizce kullanımının devam etmesi halinde, yakın gelecekte bu yakıtlardan eser kalmayacağı bilinmektedir. Belirtilen sebeplerden yola çıkılarak, hem kullanılan fosil yakıtların oluşturduğu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılabilmesi hem de gelecekte artan enerji talebinin karşılanabilmesi için alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulduğu öngörülmektedir (Özdemir, 2011). Alternatif enerji kaynakları olarak; Hidrolik, güneş, rüzgâr, jeotermal, biokütle, dalga-gelgit, hidrojen enerjileri kullanılmakta olup, bu enerjilerin elde edilmesini kolaylaştırmaya yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmalarda hidrojen enerjisi; çevresel emisyonlar, sürdürülebilirlik ve enerji güvenliği konularındaki avantajları yönüyle öne çıkararak, yirmi birinci yüzyıl için potansiyel bir enerji çözümünün kilit unsurlarından biri olarak kabul edilmektedir.

Hidrojen çevre üzerinde çok az etkisi olan veya hiç etkisi olmayan, ulaşım, dağıtılmış ısı, enerji depolama ve güç üretimi sistemlerinde, enerji sağlama potansiyeline sahip bir enerji türüdür. Ancak, hidrojen enerjisinin tüm bu özelliklerine rağmen kullanım alanları ve gerekli hidrojen üretimi henüz yeterli seviyede değildir. Hidrojen üretimini daha kolay ve geniş yelpazede sunacak yeni uygulamalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda, magnezyum esaslı malzemeler kullanılarak hidrojen üretimi ve depolanması üzerine güncel çalışmalar devam etmektedir. Bu malzemelerin içeriği ve yapısı doğrudan üretilen veya depolanan hidrojen (H_2) miktarını etkilemektedir.

Yeryüzünde bol miktarda bulunan magnezyum (Mg), hafif ağırlıktaki aktif metallere biridir. Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması sebebiyle, H_2 gazı üretimi için en uygun metallere biri olup, Zr, Al, Si, Mn, Sn, Zn ve benzer alaşım elementleri ile farklı oranlarda alaşımlar oluşturarak depolama ve pratik kullanım özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir (Öz, 2017).

Tez çalışmasında, farklı elementel içeriğe sahip yeni Mg alaşımları kullanılarak deniz suyundan hidrojen eldesi amaçlanmaktadır. Tezde kullanılacak Mg alaşımlarının elementel içeriğindeki değişimin hidrojen üretimine etkisinin daha net anlaşılabilmesi için yeni Mg alaşımlarının üretiminde toz metalurjisi yöntemlerinden sıcak presleme tekniğinden faydalanılmıştır. Üretilen Mg alaşımları istenilen yoğunluk, mikroyapı ve elementel içerikte elde edilmesi neticesinde doğal ve yapay deniz suyu içerisinde üretilen hidrojen miktarı ölçümleri gerçekleştirilecektir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, mevcut çalışmalar ile kıyaslamaları gerçekleştirilmiştir. Böylece, alana yönelik yeni bir Mg alaşımı geliştirilmesiyle birlikte, deniz suyundan doğal reaksiyonlarla hidrojen gazı üretimi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Hidrojen Gazı ve Özellikleri

Hidrojen, atom numarası 1 olan ve periyodik tabloda H sembolü ile gösterilen kimyasal bir elementtir. Standart sıcaklık ve basınç şartlarında hidrojen, H₂ moleküler formülü ile renksiz, kokusuz ve oldukça yanıcı iki atomlu bir gazdır. Hidrojen en hafif element olup, atom kütlesi 1,00794 g/mol'dür. Hidrojen, evrenin temel kütlelerinin kabaca %75'ini oluşturur. Ayrıca ana dizideki yıldızlar, temel olarak plazma halindeki hidrojenlerden meydana gelir (Yılmaz, 2011).

Çoğu elementle bileşik oluşturan hidrojen, su ve birçok organik bileşikte bulunur. Çözünür reaksiyonların çoğunda, moleküller arasındaki proton alışverişini içerdiği asit-baz kimyasında oldukça önemli rol oynar. Bunun yanı sıra hidrojen, nadir toprak metalleri ve geçiş metalleri başta olmak üzere birçok bileşikte yüksek oranda çözünür (Yılmaz, 2011).

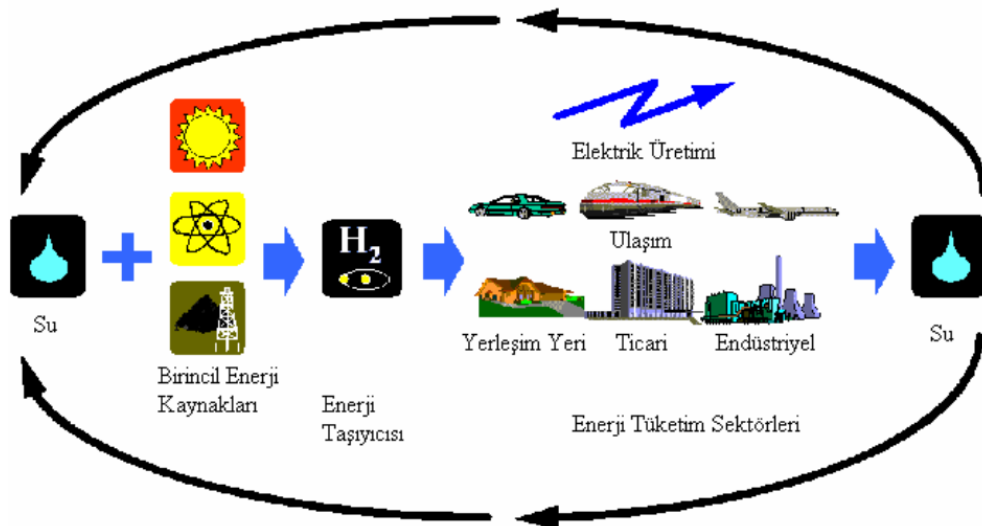
Hidrojenin yoğunluğu hava ile kıyaslandığında yaklaşık 14 kat daha azdır. 20,3 K'nin altındaki sıcaklıklarda (atmosferik basınçta) sıvı olduğu bilinen hidrojen, tüm yakıtların birim kütlesi başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Daha yüksek ısıtma değeriyle, benzinden neredeyse üç kat daha yüksek olan hidrojenin kütle bazda üst ısıl değeri 141,9 MJ/kg'dır. Fakat yoğunluğunun düşük olması sebebiyle hacimsel bazda ısıl değeri doğalgazın neredeyse üçte biri kadardır (Yılmaz, 2011).

2.2. Hidrojen Enerjisinin Gereksinimi

Enerji kavramı yaşamımızda gündün güne önemini arttıran bir metadır. İnsan nüfusu ve ihtiyaçlarındaki artış, enerji talebinin artmasını da beraberinde getirmiştir. Dünya nüfusunun 2050'lerde 10 milyar civarında olacağı öngörülmektedir (Dinçer, 1999; Midilli, 2005). Bu durumda ülkeler artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak ve fosil yakıtların tükenmesi olasılığını göz önünde bulundurarak, alternatif yenilenebilir enerji kaynakları arayışına girmiştir (Tarhan ve Çil, 2021).

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan hidrojen enerjisi, geleneksel enerji türlerine göre çevreye daha az etkisi olup, neredeyse hiç karbon salınımı yapmayan oldukça temiz bir enerji kaynağıdır. Bu özelliğiyle uyumlu olarak hidrojen enerjisi, yakın gelecekte en çekici enerji türlerinden birisi haline gelecektir (Midilli, 2005). Bununla birlikte, hidrojen enerjisinin daha geniş yönlerini anlamak gereklidir. Son zamanlarda yapılan birçok önemli çalışma, hidrojen enerjisinin önemini göstermiştir. Bazıları hidrojenin sürdürülebilir kalkınmaya yapabileceği katkılara odaklanır (Barreto, 2003; Bockris, 2003; Dincer, 2000; Veziroglu, 1997; Dunn, 2002). Diğerleri, hidrojenin çevresel sorunları çözümedeki potansiyel katkılarına odaklanır (Dincer, 1999; Bockris, 2002; Wagner, 1998; Dincer, 2002) veya hidrojen enerjisinin mevcut ve geçmiş durumunu gözden geçirir (Momirlan, 2002; Veziroglu, 2000; Momirlan, 1999; Veziroglu, 1995). Hidrojen enerjisi için geleceğe yönelik beklentiler, özellikle bir hidrojen ekonomisi kavramı, birçok çalışmanın odak noktasıdır (Veziroglu, 2002; Goltsov, 2002; Goltsov, 2001; Veziroglu, 1998; Quakernaat, 1995; Veziroglu, 1992).

Hidrojen, birincil enerji kaynaklarının fiziksel hal değişimi dahil olmak üzere, ikincil enerjinin dönüşümü ile elde edilmekte ve 21.yüzyılın “enerji taşıyıcısı” olarak adlandırılmaktadır (Şenaktaş, 2005).



Şekil 2.1. Hidrojen enerjisinin üretiminin ve kullanımının şematik gösterimi (Şenaktaş, 2005)

2.3. Hidrojen Enerjisinin Avantajları

Hidrojen aşağıdaki avantajları sebebiyle ideal bir enerji taşıyıcısı olmaktadır.

- Oldukça temiz bir enerji çeşidi olan hidrojen, kütle bazında yüksek özgül enerjiye sahiptir. (25 kg benzinin enerji içeriği, 9,5 kg hidrojenin enerji içeriğiyle denktir) (Ultanir, 1997).
- Hidrojen üretimi için birçok metot bulunmaktadır. Fosil yakıtlar kullanılarak hidrojen eldesi, (örneğin, hafif hidrokarbonlar ya da diğer doğal gazın buharla reformasyonu, diğer ağır hidrokarbonların ve kömürün gazlaştırılması gibi), suyun elektrolizi, termokimyasal ayrışmanın doğrudan ve dolaylı türleri ile direkt güneş ışığı yardımıyla yönlendirilen süreçler (Rosen, 1998; Midilli, 2005).
- Hidrojenin boru hatlarında emniyetli taşınımı sağlanabilir (Midilli, 2005).
- Hidrojen, gıda, petrokimya, demirli ve demirsiz metal, mikro-elektronik, metalürjik proses endüstrileri, kimyasal ve polimer sentezinde, kimyasal bir hammadde olarak ve temiz sürdürülebilir enerji sistemlerinde bir enerji taşıyıcısı olarak avantajlı bir şekilde kullanılabilir (Midilli, 2005).
- Yandığında hidrojen, bazı eşdeğerlik oranları (yüksek alev sıcaklığının egzoz ürünlerinde önemli NO_x seviyelerine yol açabileceği durumlar) dışında toksik olmayan egzoz emisyonları üretir (Olgun, 1997; Midilli, 1998).
- Hidrojen, çoğu yenilenebilir olanlar dahil olmak üzere çeşitli enerji kaynaklarından üretilebilir (Midilli, 2005).
- Elektrikle kıyaslandığında hidrojen, nispeten uzun süreler boyunca depolanabilir (Midilli, 2005).
- Hidrojen, ekonominin tüm bölümlerinde kullanılabilir (örneğin; otomobil yakıtı olarak ve yakıt hücreleri aracılığıyla elektrik üretmek için) (Midilli, 2005).
- Hidrojen, elektriğin kullanılmasıyla üretilebildiği gibi daha yüksek verimle elektriğe de dönüştürülebilir (Şenaktaş, 2005).

- Fosil yakıtlar son kullanımda tek bir süreç ile dönüştürülebilirken, hidrojen, kullanılacak enerji türüne göre beş farklı süreç yardımıyla dönüştürülebilmektedir (Şenaktaş, 2005).
- Son kullanım halinde, hidrojen kullanılacak enerji türüne çevrilirken en yüksek verime sahiptir. Dolayısıyla, hidrojen fosil yakıtlardan %39 daha verimlidir (Şenaktaş, 2005).
- Hidrojen sıvı halinde hava ve uzay ulaşımında, gaz halinde büyük ölçekli depolamada ya da metal hidrit halinde araçlarda ve küçük ölçekli depolamada kullanılabilir (Şenaktaş, 2005).
- Hidrojen, diğer yakıtlardan farklı güvenlik ekipmanı ve prosedürü gerektirmektedir. Ancak, diğer yakıtlardan daha fazla tehlikeli değildir. Hidrojen emniyet sıralamasında ise propan ile metan gazlarının (doğal gaz) arasında kalmaktadır. Hidrojen, zehirlilik ve yangın tehlikesi bakımından en güvenilir yakıttır (Şenaktaş, 2005).

2.4. Hidrojen Enerjisinin Dezavantajları

Hidrojen gazı doğada oldukça bol bulunmasına rağmen, az miktarda saf halde mevcuttur. Saflaştırma işlemi oldukça maliyetlidir. Saf hidrojen üretiminin maliyeti petrol ve doğalgazla kıyaslandığında yaklaşık 4 kat daha fazladır. Buna ek olarak, hidrojen kullanılarak çalışan yakıt hücreleri içten yanmalı motorlardan 10 kat daha pahalıdır (Şenaktaş, 2005).

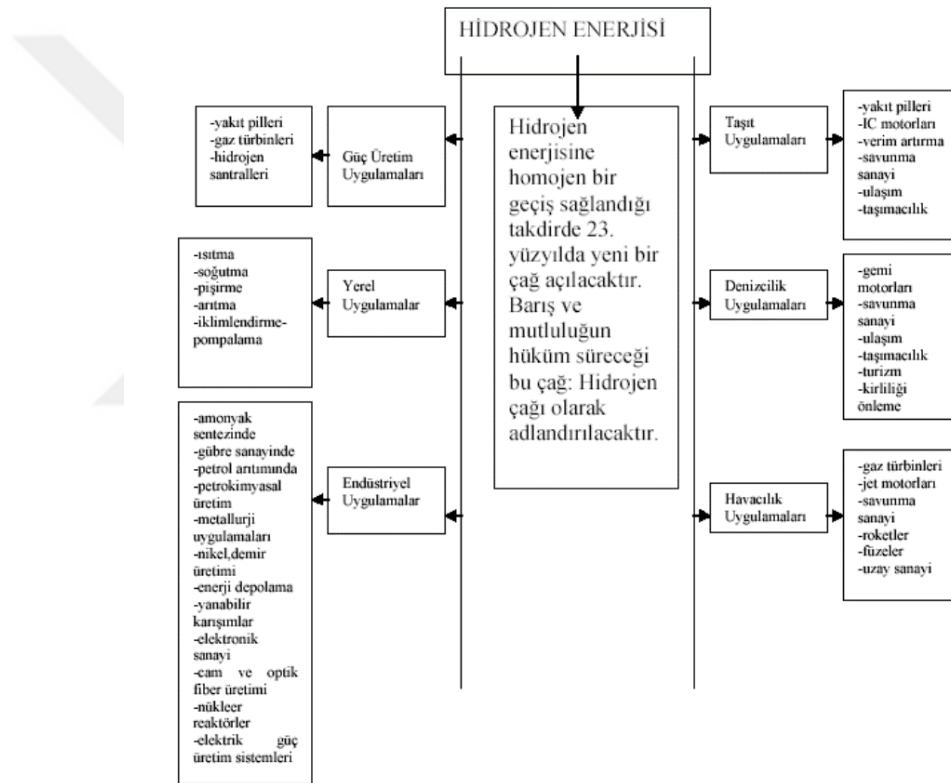
Hidrojen enerjisinden faydalanılırken uygulamada bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Örneğin enerji üretilen yakıt hücreleri ile hidrojen depolanan tankların hacmi oldukça geniş yer kaplamaktadır. Hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacme sahip olup; hidrojenin kapladığı hacmi azaltmak için sıvı halde depolanması gerekmektedir. Bu işlem için de yüksek basınç ve soğutma işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Şenaktaş, 2005).

Hidrojen, hava ile karıştırıldığında daha küçük konsantrasyonlarda yanabilir. Bununla birlikte hidrojeni sıvılaştırmak için çok düşük sıcaklıklar gerektiğinden, sıvı halde depolanması zordur (Midilli, 2005). Bu olumsuzluklar nedeniyle, hidrojen enerjisi güvenlik endişelerine neden olabilmektedir. Ancak, gelişen teknolojiyle birlikte

hidrojenin depolanmasını ve üretimini kolaylaştıracak önemli çalışmalar gerçekleştirilmekte ve güvenlik sorunu minimize edilmeye devam etmektedir (Stanley, 1997; Yartys, 2019).

2.5. Hidrojen Enerjisinin Kullanım Alanları

Hidrojen, endüstride, günlük hayatımızda, ulaşımda yeri olan ve yüksek miktarlarda üretilip çok geniş ve çeşitli alanlarda kullanılan enerji kaynaklarından. Hidrojenin enerjisinden yararlanılan başlıca alanlar Şekil 2.2.' de gösterilmektedir (Özdemir, 2011).



Şekil 2.2. Hidrojen enerjisinin kullanım alanları (Özdemir, 2011)

Ayrıca hidrojenin kullanım amaçlarını katalitik hidrojenleme, yakıt olarak ve metalürjide olmak üzere 3 ana başlık altında ele almak mümkündür.

Katalitik hidrojenlemeyi metil alkol sentezi, amonyak sentezi, sıvı yakıt sentezi, bitkisel yağ katılaştırma, yağ asitlerinden alkol eldesi, fenolden kapalı hegzanol ve benzenden kapalı hegzan eldesi, yapay iplik eldesi ve ilaç üretimleri kapsamaktadır (Özdemir, 2011).

Yakıt olarak hidrojen; kaynak alevinde, elektrik üretiminde, roketlerde ve metal ısı bileşiminde kullanılmaktadır (Özdemir, 2011).

Metalurjide ise; tungsten ve molibden eldesi, indirgeme maddesi ve metal hidrürleri hazırlamada kullanılmaktadır (Özdemir, 2011).

2.6. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Doğada bol miktarda bulunan hidrojen, birçok maddede (tatlı su ve deniz suyu, biokütle, fosil yakıtlar ve hidrojen sülfür) mevcuttur. Sıfır etkiye ya da düşük çevresel etkiye sahip ("yeşil" hidrojen) hidrojen eldesi için, hidrojen fosil yakıtlardan ekstrakte edildiğinde (yani ayrılmış veya tecrit edilmiş), CO₂ ve diğer kirleticiler işlenmelidir. Isı enerjisi, elektrik enerjisi, fotonik ve biyokimyasal enerji, hidrojen eldesi için birincil enerji kaynaklarıdır (Özdemir, 2011).

Çeşitli kaynak ve teknolojiler hidrojen üretimi için kullanılmaktadır. Isı yardımıyla; kömür, doğalgaz, benzin, biokütle veya metanolden, fotosentez yardımıyla; bakteriler ve alglerden, güneş ışığı ve elektrik yardımıyla da suyu parçalanmasıyla hidrojen elde edilmektedir (Özdemir, 2011).

Hidrojen üretiminde kullanılan kaynaklar;

- Fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz, etanol, metanol, kömür, gazolin, hidrokarbonlar ve hidrojen zengin gaz akımları),
- Yenilenebilir kaynaklar (biokütle, güneş, su, rüzgâr),
- Nükleer enerji olarak sıralanabilir (Özdemir, 2011).

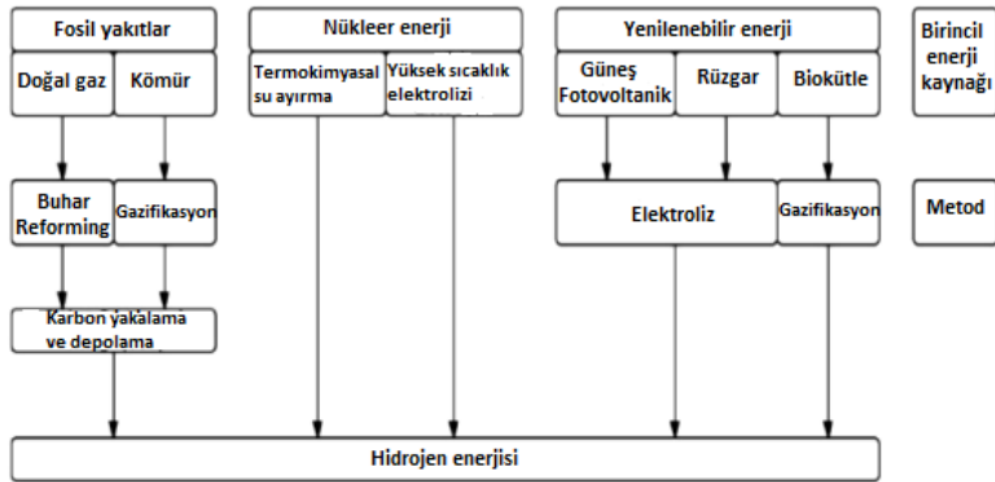
Fosil yakıtlardan enerji üretimi günümüzde en geniş çapta kullanılan ve az maliyetli olan hidrojen üretim yöntemidir. Fosil yakıtlardan H₂ üretiminde en çok kullanılan yöntem, buhar reforming yöntemidir. Bu yöntemde hammadde olarak genel itibariyle doğal gaz, metanol ile hidrokarbonlardan faydalanılmaktadır. İlk olarak hidrokarbonlar safsızlaştırılır, daha sonra karbon monoksit (CO) ve hidrojen üretimi sağlanır. Karbon monoksit ve su katalitik su-gaz değişimi tepkimesi ile karbon dioksit (CO₂) hidrojene çevrilmektedir. Devamında ise hidrojen (H₂) gazı saflaştırılmaktadır (Özdemir, 2011).

Hidrojen eldesi için ayrıca kömür gazlaştırma metodu mevcuttur. Gazifikasyon işlemi sayesinde kükürtün giderilmesine imkân sağlandığından avantajlı görülmektedir. Ortalama 6 kg kömürden 3,785 lt benzine denk 1 kg hidrojen eldesi sağlanmaktadır. Kömür, bilinen en zengin fosil yakıttır ve kömür yataklarının tahmini ömrünün 200 yıl kadar olduğu bilinse de 400 yıla kadar çıkabileceği öngörülmektedir (Özdemir, 2011).

Hidrojen eldesi için bir diğer hammadde olan katı atıklar ve kanalizasyon atıkları da gazifikasyon işlemine bağlı olarak, sentez gazının hava ya da oksijenle reformasyonu ile hidrojen vermektedir (Özdemir, 2011).

Termokimyasal çevrimler sayesinde sudan, fotokimyasal işlemler neticesinde ise organometalik bileşikler ya da enzim-su karışımından hidrojen elde edilebilmektedir (Özdemir, 2011).

Hidrojen üretim yöntemleri hammaddeye, üretilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık seviyesine göre değişkenlik gösterir. Şekil 2.3'de en yaygın kullanımı mevcut olan hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri gösterilmektedir (Özdemir, 2011).



Şekil 2.3. Hidrojen üretim yöntemleri (Öz, 2017)

Yenilenebilir enerji kaynaklarından suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi 1890 yılı itibariyle bilinen ve şimdilerde Dünya çapında hidrojen üretiminin yaklaşık %4'ünü oluşturan bir yöntemdir. 2.1 ve 2.2'deki denklemlerde görüldüğü üzere su molekülünün 2

elektrolitten geçip H₂ gazı ile oksijene (O₂) ayrılması elektroliz yönteminin temelini oluşturur ; (Özdemir, 2011).



Nükleer enerji kullanılarak termo-kimyasal su ayırma metodu ile yüksek sıcaklıklarda nükleer reaktör içerisinde hidrojen üretimi sağlanmaktadır (Özdemir, 2011).

Yüksek sıcaklık elektrolizi yöntemi, yüksek sıcaklık yakıt hücresi temeline dayandırılmaktadır. Yaygın uygulamalarda 700–1000°C’de çalışan katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC) kullanılmaktadır. Bu sıcaklıklara çıkıldığında, yakıt hücresi tepkimeleri elektroliz tepkimelerine daha kolay dönüştürülebilmektedir (Özdemir, 2011).

Fotovoltaik sistemler elektroliz hücreleri yardımıyla bir araya getirilerek, güneş ışınları kullanılarak suyun elektrolizini gerçekleştirirler. Bu sistemler, hidrojenin sudan elektrolizi yöntemiyle maliyeti düşürmektedirler (Öz, 2017).

2.7. Magnezyum Esaslı Malzemelerden Hidrojen Eldesi

Geçtiğimiz yıllarda, yüksek potansiyele sahip olduğu bilinen enerji taşıyıcısı hidrojenin (H₂) yakıt olarak kullanımı ve mevcut sistemler ile değiştirilmesine ilişkin incelemeler hız kazanmıştır. H₂’nin sıfır emisyonlu üretiminin sağlanması, güvenli depolanması, etkin bir şekilde dağıtımı ve son kullanımda yüksek verimle enerjiye çevrilmesi, günlük hayatta kullanımının artırılması için önem arz etmektedir. Hidrojen üretiminde, fosil yakıtlı enerji kaynakları yerine sıfır emisyonlu alternatif yöntemlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır (Öz vd., 2018).

Gelişen teknolojiyle birlikte hidrojenin depolanmasını ve üretimini kolaylaştıracak önemli çalışmalar gerçekleştirilmekte ve güvenlik sorunu minimize edilmeye devam etmektedir. Bu hususta son zamanlarda Mg esaslı malzemeler önemli ölçüde öne çıkmaktadır. Magnezyum; yüksek bolluk, dünya yüzeyinin %2’si ve deniz suyunda neredeyse sınırsız bulunması ve görelî operasyon güvenliği gibi özelliklerinden dolayı yaklaşık 50 yıl önce hidrojen depolamak için bir araç olarak araştırılmaya başlanmıştır (Stanley, 1997; Yartys, 2019). Dahası, magnezyum, köklü bir teknoloji ile üretilir ve

hammadde maliyeti nispeten düşüktür. Bu, yüksek hacimsel (0,11 kg H/l) ve gravimetrik (kütle %7,6 H) kapasitelerinin yanı sıra, magnezyumu hidrojen depolamak için uygun bir malzeme haline getirir ve son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Yartys, 2019). Bununla birlikte, Eşitlik 1'deki reaksiyona göre, çevre dostu olan artık magnezyum-hidroksit (Mg (OH)₂) üretme avantajına sahiptir. Aşağıdaki reaksiyonla çok ucuz Mg malzemesi kullanarak hidrojen üretmek de mümkündür. Bu durumda, hidrojen verimi ağırlıkça %3,3 (su kütlesi dikkate alındığında) ve ağırlıkça %8,2'dir (hesaba su dahil değildir). Bununla birlikte, geleneksel Mg veya MgH₂ kullanan hidroliz reaksiyonu, reaktif malzeme üzerinde pasif bir magnezyum hidroksit tabakasının oluşması nedeniyle hızla kesintiye uğrar (Grosjean, 2005). Çözünür Mg²⁺ türleri oluşturmak için suyun korozif özelliğe sahip olması gerekmektedir. Bu da deniz suyunda yeterli miktarda vardır.



Mg kullanarak hidrojen depolama proseslerinde, Mg esaslı malzemeler genel olarak saf Mg, Mg bazlı alaşımlar ve Mg bazlı kompozitler olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. Özellikle, 300'den fazla çeşit Mg bazlı hidrojen depolama alaşımı, nispeten daha iyi genel performans nedeniyle yoğun ilgi görmektedir (Zhao, 2014; Ouyang, 2020). Bununla birlikte, metal hidridin aşırı derecede aşırı termodinamik stabilizesinden kaynaklanan düşük hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon kinetiği, Mg bazlı hidrojen depolama alaşımlarını şu anda gerçek uygulamalar için uygun hale getirmemektedir ve bu nedenle, bu eksikliklerin üstesinden gelmek için büyük çabalar sarf edilmiştir. Eritme, toz sinterleme, difüzyon, mekanik alaşımlama, hidrürleme yanma sentezi yöntemi, yüzey işleme ve ısıl işlem gibi bazı numune hazırlama yöntemleri, Mg bazlı hidrojen depolama alaşımlarının dinamik performansını ve çevrim ömrünü değiştirmek için geniş çapta kullanılmıştır (Ouyang, 2020). Ayrıca, alaşımlama (Cui, 1999; Bobet, 2000; Yamaura, 2002; Dehouche, 1999), nano yapılandırma (Li, 2007; Nielsen, 2009; Zhao and Karger, 2010; Zaluska, 2001; Zhang, 2017; Cui, 2018), katalitik katkı maddeleri ile doping (Ouyang, 2020) ve diğer hidritlerle nanokompozitler elde etme (Wang, 2006; Zhu, 2006; Cracco, 1998; Liang 1998; Sun, 1999; Zhu, 1999; Chen, 2000; Lu, 2019; Song, 2020) vb., esas olarak Mg bazlı hidrojen depolama alaşımlarının performansını doğal olarak artırmak için araştırılmıştır. Her ne kadar önemli ilerlemeler sağlanmış olsa da bu malzemelerin özelliklerini geliştirmek için daha fazla çaba istenmektedir. Bu amaç doğrultusunda, Magnezyum-esaslı malzemeler yüksek hidrojen depolama

kapasitelerinden ötürü geniş çapta çalışılmıştır. Günümüze gelindiğinde birçok ikili, üçlü ve çoklu Mg esaslı alaşımların farklı alaşım sistemlerinde elde edilmesi sağlanmıştır. Bu alaşımlar öteki alaşımlarla kıyaslandığında, özellikle yüksek hidrojen depolama kapasitesi, spesifik ağırlıklarının düşük olması ve fiyatlarının düşük olması gibi sebeplerden ötürü daha fazla dikkat çekmiştir. Örneğin, Magnezyum alaşımlarının, ağırlıkça %7'den fazla hidrojen depolayabildiği kanıtlanmıştır. Bu da magnezyumun 1500 katından daha fazla hacimde hidrojen emdiği anlamına gelir. Ne yazık ki, saf MgH_2 fazı yüksek bir termodinamik kararlılıkla karakterize edilir ki bu düşük bir emme-salıverme kinetiğine sebep olur. Diğer bir söylemle, magnezyum hidrürlerin ayrışması için oldukça yüksek bir sıcaklığa (300 °C) ihtiyaç duyulur ki bunun pratikte kullanımı sınırlıdır. Bunun yanısıra, saf magnezyumun mekanik özellikleri bu malzemenin saf halde yapısal uygulamalarda kullanımını sınırlandıran en önemli faktörlerden biridir. Dolayısıyla alaşım elementi eklenmesi ile dayanımın artırılması yoğun olarak başvurulan bir yöntemdir. Bu gibi sebeplerden ötürü magnezyum alaşımlarının üretimi ve özelliklerinin araştırılması önem arz etmektedir (Karteri, 2010).

Su ile Mg arasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyon ($\Delta H = -354$ kJ/mol) yardımıyla H_2 gazı eldesi aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi gerçekleşmektedir (Öz, 2017):



2.7.1. Magnezyum Esaslı Malzemeler

21. yüzyıl malzemeleri arasında yer alan magnezyum (mg), gümüş beyazlığında bir metal olup, $1,74$ g/cm³'lük öz kütlesi ile alüminyumdan ($2,7$ gr/cm³) %36, çelikten ($7,86$ gr/cm³) ise %78 daha hafiftir (Çatar, 2013).

Tüm yapı malzemeleri arasında en yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahip olan Mg, yer kabuğunun yaklaşık %2,7'sini oluşturur. Ayrıca çeşitli ham maddelerden magnezyum metali elde edilmektedir (Açıkgöz, 2009).

Mg, yüksek ısı iletkenlik, yüksek boyutsal kararlılık ve elektromanyetik koruma, yüksek sönümlenme kabiliyeti, iyi işlenebilme ve kolay geri dönüşüm özelliklerine de sahiptir. Bu özelliklerinden ötürü Mg, başta otomotiv ve havacılık endüstrisi olmak üzere birçok alanda kullanıma aday malzeme olarak öne çıkmaktadır (Açıkgöz, 2009).

Magnezyum ve alaşımlarının bazı önemli avantajları aşağıda verilmiştir (Taşkın, 2012).

- Bütün yapısal metalik malzemeler içerisinde en düşük yoğunluğa sahip olması,
- Yüksek mukavemet/ağırlık oranı,
- İyi dökülebilirlik, basınçlı döküme yatkınlık,
- Kontrollü atmosfer altında kaynak edilebilirlik,
- İyi bir elektromanyetik kalkan olması,
- İyi titreşim ve darbe sönümlene kabiliyeti,
- Yüksek hızda öğütülebilme,
- Saflığı yüksek magnezyum kullanımında yüksek korozyon direnci,
- Kolay ulaşılabilme

Polimerik malzemelerle kıyaslandığında ise (Taşkın, 2012);

- Daha iyi mekanik özellikler,
- Yüksek elektrik ve termal iletkenliği,
- Yaşlanmaya karşı direnç,
- Geri dönüşüm kabiliyetine sahiptir.

Magnezyumun kısıtlı kullanımı ise bazı zayıf özelliklerinden kaynaklanır (Taşkın, 2012).

Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- Düşük elastisite modülü, kısıtlı soğuk şekillendirme ve tokluk direnci,
- Kısıtlı yüksek dayanım ile yüksek sıcaklıklarda kısıtlı sürünme dayanımı,
- Katılma esnasında yüksek miktarda çekme boşlukları,
- Yüksek kimyasal reaktivite,
- Bazı kullanımlarda kısıtlı korozyon direnci (Taşkın, 2012).

Magnezyum alaşımlarının geliştirilmesinde, Al, Be, Ca, Li, Mn, Si, Ag, Th, Zn ve Zr elementleri ilave edilerek mikroalaşımlandırma denmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen yeni magnezyum alaşımlarında nadir toprak metallerinden yararlanılmaktadır. Bu elementlerin Mg metali üzerindeki etkileri aşağıdaki Tablo 2.1'de ifade edilmiştir (Açıkgöz, 2009).

Tablo 2.1. Alaşım elementlerinin magnezyum metali üzerindeki etkileri (Açıkgöz, 2009)

Al	Magnezyum alaşımının çekme mukavemetini ve sertliğini artırır. Katı eriyik sertleşmesi ve çökeltme sertleşmesi ($Mg_{17}Al_{12}$) düşük sıcaklıkta (<120°C) alaşımın mukavemetine katkıda bulunur. Yüksek oranlarda ilavesi mikro poroziteyi artırır. Dökülebilirliği artırır.
Be	Çok düşük konsantrasyonlarda (<30ppm) erimiş metal yüzeyinde oksidasyonu azaltır. Mg-Al alaşımlarında berilyum tane kabalaşmasına neden olabilir.
Ca	Kararlı intermetalik bileşen Mg_2Ca ergime sıcaklığının 715°C olması sürünme direncini artırır ve tane küçülmesinde pozitif etki yapar. Aynı zamanda, ergimiş metalin oksidasyonunu biraz durdurur. Buna karşın, korozyon davranışı üzerinde olumsuz etkiye sahiptir.
Li	Ortam sıcaklığında katı eriyik sertleşmesi oluşturur. Yoğunluğu düşürür ve sünekliği artırır.
Mn	Mangan Fe-Mn çökelti bileşeni vasıtası ile magnezyum eriyiğindeki demir içeriğini kontrol etmekte kullanılır. Alaşımların sürünme direncini arttırabilir ve demir kontrolü ile korozyon direncini geliştirir. Ama magnezyum alaşımlarının mukavemetinde çok az etkiye sahiptir.
Si	Silisyum oluşturduğu kararlı Mg_2Si intermetaliklerinden dolayı yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirebilir. Ama magnezyum alaşımlarının dökülebilirliğini düşürür. Silisyum korozyona etkisi göz ardı edilebilir.
Ag	Nadir elementler ile yüksek sıcaklıkta mukavemeti ve sürünme direncini artırır fakat aynı zamanda korozyon direncini azaltır.
Th	Magnezyum alaşımlarının yüksek sıcaklıkta mukavemetini ve sürünme direncini artırır fakat radyoaktif elementtir.
Zn	Ergimiş metalin akıcılığını artırır ve tane inceltici etki gösterir buna karşın mikro porozite oluşumuna eğilim gösterir.
Zr	Zr elementi Si, Al ve Mn ile kullanılmadığı zaman tane inceltici etkiye sahiptir. Sonuç olarak ortam sıcaklığında çekme mukavemetini geliştirir.
RE	Tüm nadir elementler magnezyum ile sınırlı çözünürlük içermektedir ki bundan dolayı çökeltme sertleşmesi mümkündür. Buda sürünme davranışını, korozyon davranışını ve yüksek sıcaklık mukavemetini artırır. Teknik alaşım elementleri olarak yttrium, neodymium ve cerium dur. Yüksek maliyetlerinden dolayı genelde yüksek teknolojik alaşımlarda kullanılırlar.

Magnezyum alaşımlarının ifadesinde ise genel itibariyle ASTM (American Society for Testing and Materials) B275-94 standardı kullanılmaktadır. Bu yöntemde, her alaşım elementi farklı bir harf kullanılarak kodlanıp, ilk iki harf magnezyum alaşımında en çok mevcut olan elementleri ifade etmektedir (Tablo 2.2) (Çatar, 2013).

Tablo 2.2. Mg alaşım elementlerini ifade eden harflendirme sistemi (Çatar, 2013)

Harf	Alaşım Elementi	Harf	Alaşım Elementi
A	Alüminyum	M	Mangan
B	Bizmut	N	Nikel
C	Bakır	P	Kurşun
D	Kadmiyum	Q	Gümüş
E	Nadir Toprak Elementleri	R	Krom
F	Demir	S	Silisyum
H	Toryum	T	Kalay
J	Stronsiyum	W	İtriyum
K	Zirkonyum	Y	Antimon
L	Lityum	Z	Çinko

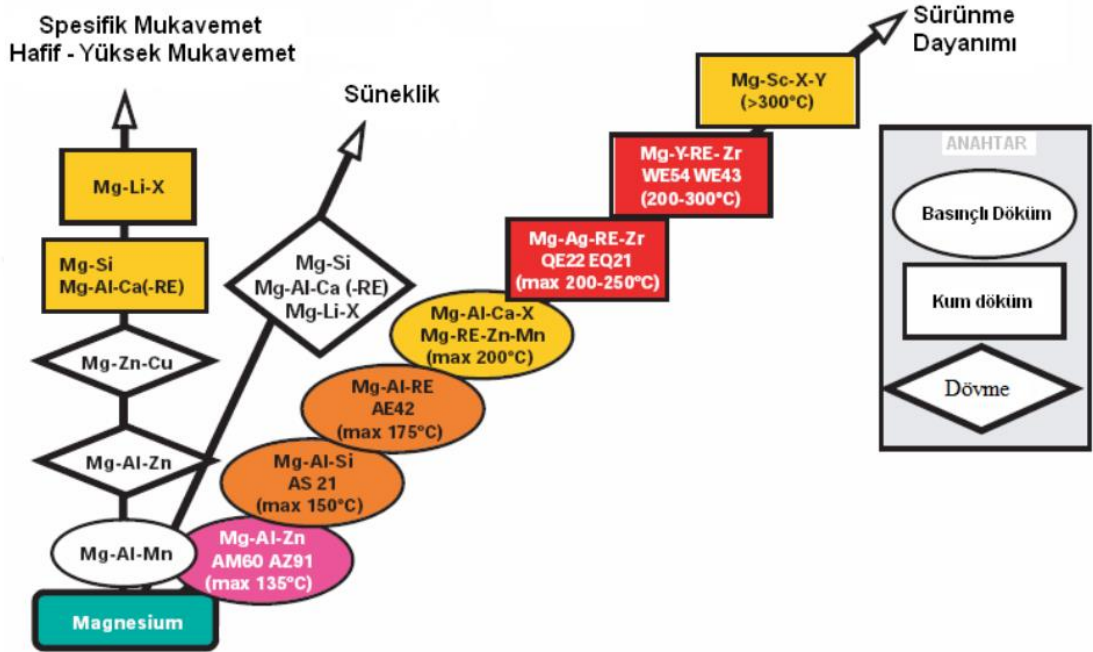
Mg alaşımlarının adlandırılmasında Mg metali matris olup adlandırılmada herhangi bir harf ile ifade edilmemektedir. Alaşımlama sistemlerinde ikili ya da üçlü alaşımlama sistemi kullanılabilir (Tablo 2.3). İkili alaşım sisteminin kullanımı daha yaygındır. Eklenilen alaşım elementlerinden, ağırlıkça oranı daha çok olan elementin adı ilk sırada yazılmaktadır. Alaşım elementleri aynı ağırlık oranında olduğunda harfler alfabetik sıraya göre ifade edilir. Örneğin; ağırlıkça %9 oranında Al, %1 oranında Zn içeren bir magnezyum alaşımı AZ91 olarak adlandırılmaktadır (Erçetin, 2019).

Tablo 2.3. Bazı Mg alaşımlarının standartlarla gösterimi (Erçetin, 2019)

Seri Adı	İçerik	Örnek Alaşım
AE Serisi	Magnezyum, Alüminyum ve nadir toprak alaşımları	AE42
AJ Serisi	Magnezyum, Alüminyum ve stronsiyum alaşımları	AJ52 HP (Yüksek Basınç)
AM Serisi	Magnezyum, Alüminyum ve mangan alaşımları	AM60B
AS Serisi	Magnezyum, Alüminyum ve silisyum alaşımları	AS31
AZ Serisi	Magnezyum, Alüminyum ve çinko alaşımları	AZ91D
EQ Serisi	Magnezyum, nadir toprak ve gümüş alaşımları	EQ21
EZ Serisi	Magnezyum, nadir toprak ve çinko alaşımları	EZ33A
HM Serisi	Magnezyum, toryum ve mangan alaşımları	HM21A
HZ Serisi	Magnezyum, toryum ve zirkonyum alaşımları	HZ32A
QE Serisi	Magnezyum, gümüş ve nadir toprak alaşımları	QE22A
QH Serisi	Magnezyum, gümüş ve toryum alaşımları	QH21
WE Serisi	Magnezyum, itriyum ve nadir toprak alaşımları	WE43
ZC Serisi	Magnezyum, çinko ve bakır	ZC71
ZK Serisi	Magnezyum, çinko ve zirkonyum	ZK11
ZT Serisi	Magnezyum, çinko ve kalay alaşımları	ZT32

2.7.2. Magnezyum Esaslı Malzemelerin Üretim Yöntemleri

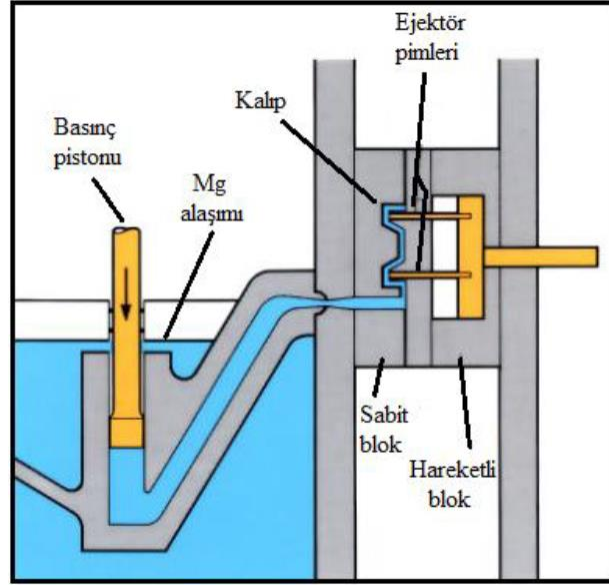
Mg alaşımlarının üretiminde genel olarak döküm ve dövme teknikleri kullanılır. Şekil 2.4'te magnezyum alaşımlarının gelişimi ile spesifik özelliklerinin diğer alaşım ve üretim yöntemlerine bağlı olarak değişimi gösterilmiştir (Erçetin, 2019).



Şekil 2.4. Magnezyum alaşımlarının gelişimi ve spesifik özelliklerinin farklı alaşım ve üretim yöntemlerine bağlı olarak değişimi (Çatar, 2013)

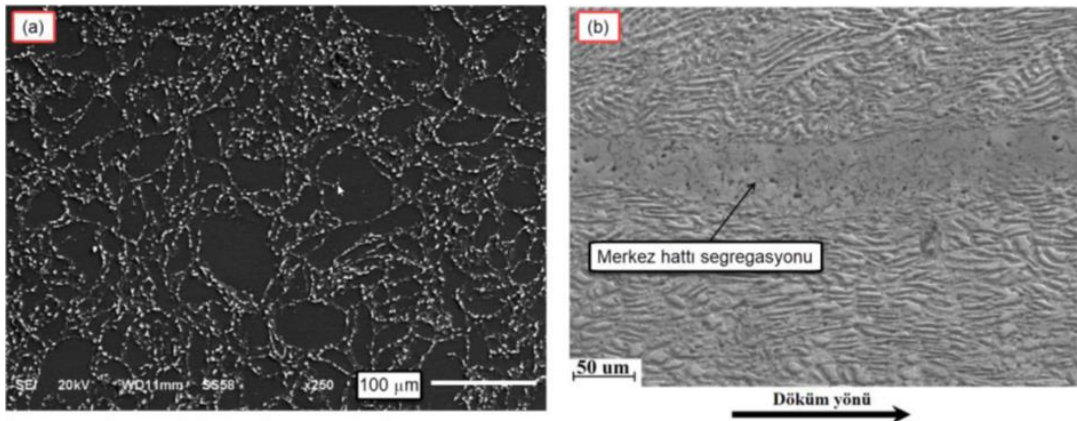
2.7.2.1. Döküm

Bazı Mg alaşımlarının döküm kabiliyetinin iyi olmasından dolayı yüksek basınçlı döküm, savurma döküm, sürekli döküm, vb. döküm yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler içerisinde en çok tercih edileni yüksek basınçlı döküm yöntemidir (Şekil 2.5). Mg alaşımlarına Al ilave edildiğinde dökümün akıcılığı ve dökülebilirliği artmaktadır. Bu nedenle Al içeren AZ serisi magnezyum alaşımlarının üretimi, daha çok bu yöntemle gerçekleştirilmektedir (Erçetin, 2019).



Şekil 2.5. Yüksek basınçlı döküm yönteminin şematik gösterimi (Erçetin, 2019)

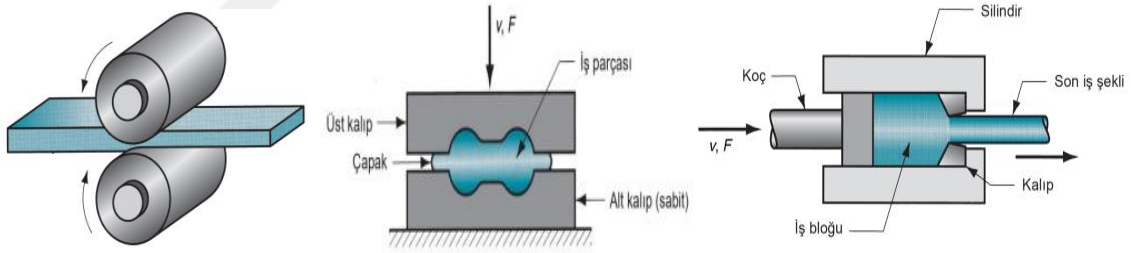
Mg alaşımlarının döküm yöntemiyle üretiminde bir takım problemler vardır. Döküm esnasında katılaşma şartları değişebilmektedir. Bu nedenle malzeme yapısı heterojen ve iri taneli olabilmektedir (Şekil 2.6). Bununla birlikte intermetalik çökeltiler daha büyük olması ile dendritler arası uzaklık da artmaktadır. Dolayısıyla, döküm sonrası homojenizasyon ısıl işlemi uygulanmaktadır. Ayrıca, elde edilen parçaların geometrileri kısıtlıdır. Diğer bir sorun ise; alaşım içeriğindeki Al miktarının azalması Mg alaşımlarında dökülebilirliği güçleştirmektedir. Dolayısıyla, döküm sonrasında gözenekli mikro yapıyı yeniden düzenlemek için, dövme, ekstrüzyon ya da sıcak haddeleme gibi plastik şekil verme ilave bir proses olarak uygulanmaktadır (Erçetin, 2019).



Şekil 2.6. Mikro yapı görüntüleri; (a) toz metalürjisi ile üretilen Mg5Sn alaşımı, (b) döküm ile üretilen AZ31 magnezyum alaşımı (Erçetin, 2019)

2.7.2.2. Plastik Şekil Verme

Haddeleme işleminde (Şekil 2.7(a)), iki merdane arasında ezilen malzeme merdaneler arasındaki boşluk miktarına kadar azalır. Dövme işleminde (Şekil 2.7(b)), üretilecek parçanın geometrisine sahip boşlukta, iki kalıp arasında aralıklı ani basınçların uygulandığı parça, boşluğun şeklini alır. Ekstrüzyon işleminde ise (Şekil 2.7(c)), bir kalıp içerisine alınan parçaya basınç uygulanır. Üretilmesi istenilen parça uygulanan basıncın etkisiyle kalıp içinde tasarlanmış kesitten daralarak çıkmaya zorlanır. Plastik şekil verme işleminde, Mg alaşımının ergime ve sıcak yırtılma durumları arasında çok dar bir aralık vardır. Bu nedenle, Mg alaşımının üretim hızı Al alaşımı ile kıyaslandığında 5-10 kat daha yavaş yapılmalıdır. Bu durum parça üretim hızını düşürdüğünden dolayı maliyetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Malzemenin homojen ve daha ince taneli mikroyapıya sahip olması için geleneksel yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir (Erçetin, 2019).



Şekil 2.7. (a) Haddeleme, (b) dövme, (c) ekstrüzyon (İnt.kyn) (Şenel, 2022)

2.7.2.3. Toz Metalurjisi

T/M yöntemi, belirli bir karışım oranında saf metal ya da seramik tozlarının homojen olarak karıştırılması, önceden tasarlanan bir kalıba içerisinde uygun bir basınç altında şekil verilmesi ve devamında argon vb. koruyucu gaz atmosferinde sinterlenmesi sonucunda nitelikli parça imalatını kapsamaktadır (Erçetin, 2019). Takviye ile matris arasında az reaksiyon gerçekleşirken, diğer metotlara göre daha düşük sıcaklıklar uygulanmaktadır. Karışımdaki tüm bileşenler homojen karıştırıldığında iyi bir mikroyapı elde edilmektedir (Kumdalı, 2015).

Çeşitli metal işleme teknolojileri arasında en farklı üretim yöntemi toz metalurjisidir. Yüksek kaliteli ve karmaşık parçaların daha ekonomik olarak üretilebilmesi, T/M'ni cazip kılmaktadır. T/M, farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip tozları hassas, sağlam ve yüksek performanslı parçalara çevirir. Bu işlem; şekillendirme ya da presleme ve daha sonra parçacıkların sinterleme işlemiyle ısıl bağlanmasını içerir. T/M nispeten düşük enerji tüketimine, yüksek malzeme kullanımı ile düşük maliyete sahip otomatikleşmiş prosesleri verimlice kullanır (Kumdalı, 2015).

T/M ile elde edilen parçaların özelliklerini büyük miktarda bu parçaların imalinde kullanılan tozların sahip olduğu özellikler saptamaktadır. Bu sebeple tozların özelliklerinin önemi ve aldıkları rolün anlaşılması gereklidir. Sinterlenmiş parçaların özellikleri, toz boyutu, boyut dağılımı ve yüzey şartları gibi faktörler tarafından etkilenir (Kumdalı, 2015).

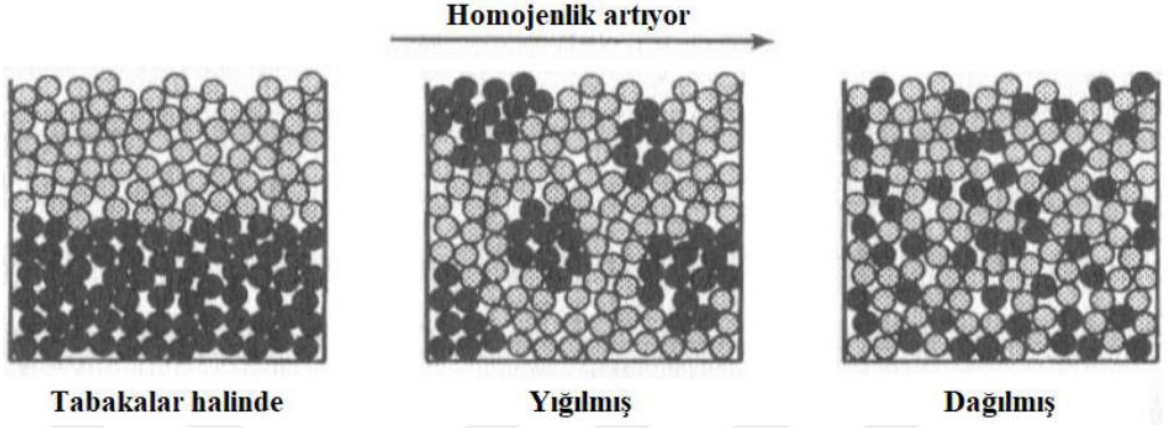
T/M yöntemindeki öteki önemli husus, karıştırma süresidir. Karıştırma süresi az tutulduğunda tozlar homojen karışmazken (Şekil 2.8), bu süre çok fazla tutulduğunda ise karışım yapan kabın çevresine sıvanma yapmaktadır. Homojen olarak karıştırılan tozlar, bir kalıpta basınç altında sıkıştırılarak (Şekil 2.9) şekil verilir. T/M yöntemi, alaşımların dökümü sırasında rastlanılan kusurları çözüme ulaştırarak homojen mikro yapı, ince taneli ve üstün özellikli metalik parçaların elde edilmesini mümkün kılar (Erçetin, 2019). T/M yönteminin önemli bazı avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

➤T/M metodunda ufak boyutlu tozların birleşmesiyle elde edilen parçaların mikroyapısında segregasyon mesafesi kullanılan tozların boyutuyla kısıtlı olmaktadır. Dolayısıyla daha küçük intermetalik çökelti oluşmakta ve dendritler arası mesafe de azalmaktadır. Bu sayede ek bir homojenizasyon ısıl işlemine gerek kalmamaktadır (Erçetin, 2019).

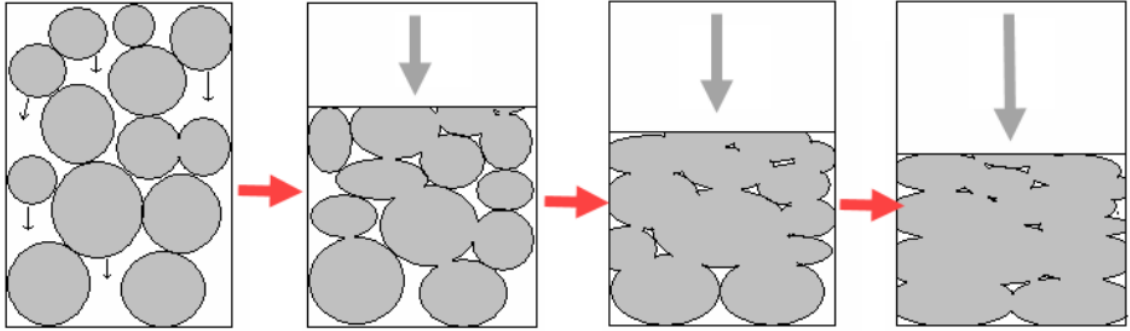
➤İngot olarak imal edilmesi mümkün olmayan alaşım sistemlerinin esnekliğini arttırarak üretimine imkân sağlamakta ve stratejik elementlerin de kullanılmasını sağlayarak geniş bir malzeme yelpazesi oluşturmaktadır (Erçetin, 2019).

➤Yüksek mekanik özellikler ince tane yapısı ile elde edilebilir (Erçetin, 2019).

➤ Hammaddelerin daha verimli kullanılmasıyla malzemeden tasarruf sağlanabilmektedir (Erçetin, 2019).



Şekil 2.8. Toz metalürjisi yönteminde karıştırma süresine bağlı olarak tozların homojen karışması (Erçetin, 2019)

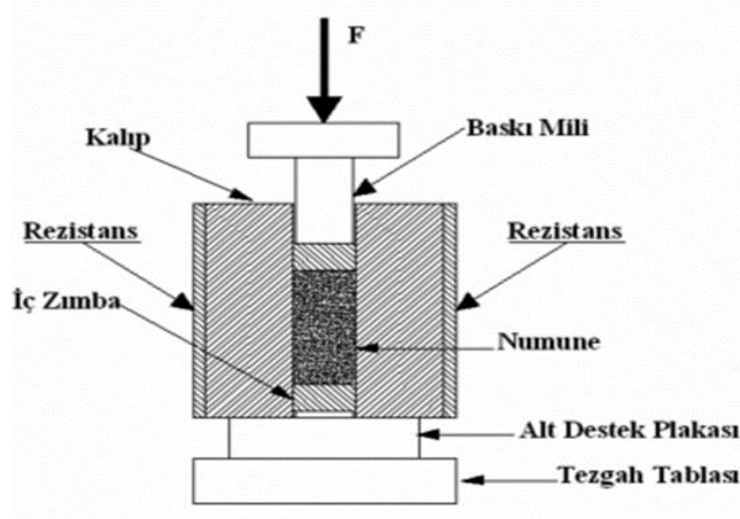


Şekil 2.9. T/M yönteminde basınç uygulaması esnasındaki aşamalar (Erçetin, 2019)

Mg alaşımlarına toz metalürjisi yöntemini uygulayabilmek için aşılması gereken bazı engeller vardır. Bunlardan en önemlisi, Mg metalinin kimyasal reaktivitesinin yüksek olmasıdır. Atmosfere açık alanda çok hızlı oksitlenebilmektedir. Özellikle, tozların karıştırılması sırasında, tanelerin birbirine yüzey temasları ile oluşan sürtünme neticesinde Mg tozlarının tutuşması durumu vardır. Dolayısıyla, malzeme içeriğini oluşturan tozların tartılmasından sinterlemesine kadarki geçen işlemlerde tozların oksijenle temasının kesilmesi gerekmektedir. Bir diğer sebep ise, sinterleme aşamasına kadarki süreç başarıyla tamamlansa bile, sinterleme işlemi sırasında Mg alaşımlarının istenilen yoğunluğa ulaşamamasıdır. Bu sebeple, ilave bir homojenizasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla, ek bir işlem uygulanmasının engellenebilmesi için, sinterleme işleminin basınç altında yapılmasına ihtiyaç duyulur (Erçetin, 2019).

2.7.2.4. Sıcak Pres Yöntemi

Sinterleme ile basıncın eş zamanlı şekilde uygulandığı, elde edilen malzemenin iç yapısında gözeneklilik halinin neredeyse ortadan kaldırıldığı toz metalurjisi metotlarından birisi de sıcak pres üretim metodudur. Geleneksel T/M yönteminde, toz karışımlarına soğuk preslenme ile bir şekil kazandırılır ve sonrasında ise atmosfer kontrollü fırın içerisinde sinterleme prosesleri uygulanır. Sıcak pres bu metot ile kıyaslandığında, daha yüksek yoğunluklarda ve daha az sinterleme süresinde toz metal parça elde edilmesi sağlanabilmektedir. Sıcak presleme cihazlarında çalışma prensipleri sebebiyle farklı tipte sistemler mevcuttur. Bu sistemler sayesinde grafit kalıplar, direkt elektrik akımıyla ısıtılır ya da bir ısıtıcı yardımıyla ısıtılması sağlanır. Şekil 2.10'da grafit kalıpların ısıtıcı dirençlerle ısıtıldığı sıcak pres prosesine ait kesit görüntüsü mevcuttur. Sistemde görüldüğü gibi tozlar alt ve üst panç denilen bölümler arasında kalır. Basınç kuvveti genel olarak üst panç ile uygulanır ve alt panç ise sabittir. Kalıp malzemesi olarak yüksek sıcaklıklarda dayanımı fazla olan grafitler kullanılmaktadır. Sinterleme işlemi sırasında kabini vakuma alma ya da koruyucu gaz kullanımına ihtiyaç duyulur. Sinterlenen malzemelerin kalıba yapışmasını önlemek amacıyla grafit kalıp iç çeperlerine hegzagonal bor nitrür sıvısı ince bir tabaka halinde uygulanır (Erçetin, 2019).

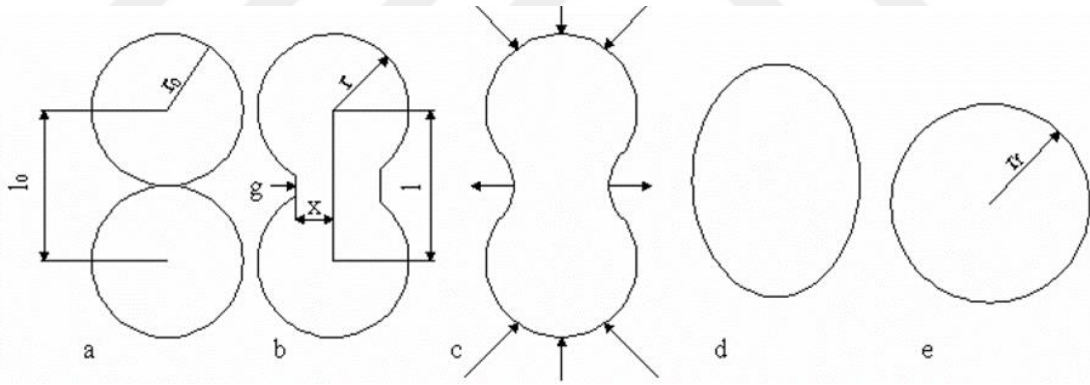


Şekil 2.10. Sıcak presleme işlemine ait kesit görüntüsü (Nas vd., 2013)

2.7.2.5. Sinterleme

Tüm toz metal ve seramik parçalara, istenilen bağıl yoğunluk ve mukavemet kazandırmak için yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi uygulanır. Sinterleme T/M'nin en önemli üretim aşamalarından biri olup, ısıl işlemdir. Bu işlemde ön şekil verilmiş tozların belli bir sıcaklıkta ve sürede birbirlerine bağlanması ve koherent bir kütle elde edilmesi sağlanır. Ön şekillendirilmiş toz kütlelerine en az iki fazlı bir malzeme, yani katı ve gözenek yaklaşımı yapılabilir. Her birinin kendi morfolojisi, boyut dağılımı, şekil ve miktarı bulunmaktadır (Kumdalı, 2015).

Sinterleme, tozların gözenekli yapıda şekil kazandırılması, tozların spesifik yüzey alanının küçültülmesi, partikül temas noktalarının büyümesi ve neticesinde gözenek hacminin küçülmesine neden olan ısıl olarak aktive edilmiş bir malzeme taşınımı olayıdır (Şekil 2.11). Sinterleme ile partikül temas noktaları artmaktadır. Dolayısıyla, atomlar ile iyonlar arasında fiziksel bir bağ oluşmakta ve bu tür bağ oluşumu, kristal kafes sistemi içerisindeki yüksek dayanımlı atomsal bağlanma ile benzeştir (Kumdalı, 2015).



Şekil 2.11. Sinterleme sırasında meydana eden olayların şematik gösterimi (Kumdalı, 2015)

Toz metalurjisi yöntemlerinden sıcak presleme tekniği, istenilen talebi yerine getirebilecek özelliği ile ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemde, öncelikle belirli partikül boyutu ve saflığındaki metal tozlarının istenilen oranda hassas bir şekilde karıştırılır. Daha sonra, oluşturulan toz karışımı grafit kalıplar içerisinde yerleştirilerek sabit bir basınç altında sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntem sayesinde üretilen Mg esaslı malzemeler hem daha homojen hem de daha yoğun bir mikro yapıya sahip olur (Ercetin, 2020; Özgün, 2020; Ercetin, 2021; Ercetin, 2021).

Saf Mg'nin hidrojen depolama kapasitesi nispeten üstün olmasına rağmen, olumsuz derecede yüksek desorpsiyon hidrojen sıcaklığı ve yavaş kinetik, pratik uygulamalarını ciddi şekilde engeller (Mohtadi, 2017; Li, 2018; Floriano, 2016; Bogdanovic, 1987; Zhou, 2019; Dornheim, 2007; Jain, 2010; Quyang, 2020). Magnezyum çeşitli alaşım elementleri (Al, Zr, Li, In, Cu, Zn, Sn, Mn, Si vb.) ile alaşımlandırıldığında bu soruna çözüm bulunabilmiştir.

Magnezyum kullanılarak hidrojen eldesinde genellikle 2 ana konu üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir. Birincisi, hurda durumundaki veya imalat sektöründe talaş olarak ortaya çıkan Mg esaslı malzemelerinin, oksitlenmiş olması ve geri dönüşümünün zahmetli ve maliyetli olması sebebiyle hidrojen eldesinde kullanımının gayet ekonomik bir kazanç oluşturmasıdır. Diğeri ise, hidrojenin sıvı olarak depolanmasında daha önce bahsedilen sıkıntıların ön plana çıkması ve magnezyumun hidrojen depolama özelliğinden yararlanılarak MgH sentezinin oluşturulmasıyla istenilen hidrojen depolama prosesinin gerçekleştirilmesidir. Her iki durum için de kullanımı düşünülen Mg esaslı malzemenin kimyasal içeriği ve yapısı önem arz etmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Tozların Özellikleri ve Karışım Oranlarının Belirlenmesi

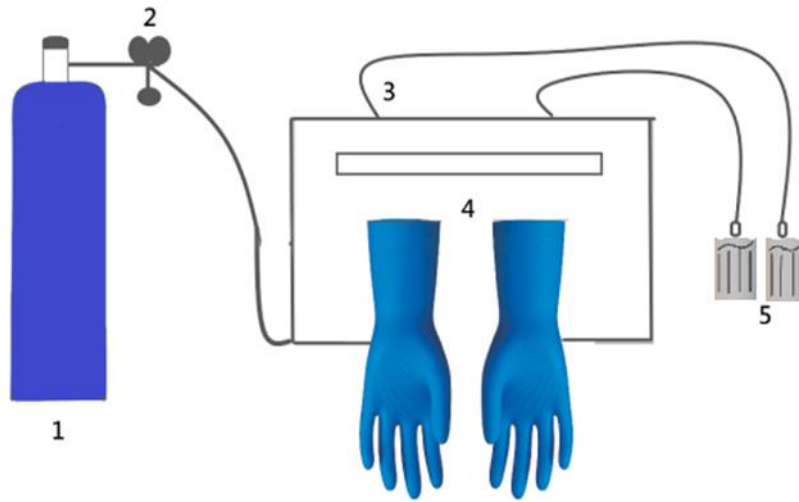
Bu tez çalışmasında, kullanılan Mg, Sn, Si, Al, Mn, Zn, Cr ve Fe tozları mikron boyutlarında ve yüksek saflıkta temin edilmiştir (Tablo 3.1). Tozların tartım işlemleri Makine Mühendisliği Laboratuvarında bulunan 10^{-4} yüksek hassasiyete sahip Precisa hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Mg tozlarının havayla teması neticesinde oksidasyonuna mahal vermemek için, karıştırma işlemi öncesinde Mg tozlarına parafin kaplama işlemi uygulanmıştır.

Tablo 3.1. Tezde kullanılan tozların genel özellikleri

Element	Saflık (%)	Boyut (μm)	Element	Saflık (%)	Boyut (μm)
Mg	99,8	<45	Mn	99,8	<15
Sn	99,9	<10	Zn	99,9	<10
Si	99,9	<15	Fe	99,8	<30
Al	99,9	<8	Cr	99,8	<30

3.2. Parafin Kaplama İşlemi

Mg tozları 250 ve 500 gr ağırlıklarında vakumlu paketler halinde temin edilmiştir. Paketin brüt ağırlığı tartıldıktan sonra eldivenli kabin (glove box) içerisinde açılmış ve içerisinde hegzan bulunan behere Mg tozları boşaltılmıştır. Eldivenli kabin içerisinde paket açılmadan önce, sırasıyla kabin yüksek saflıkta argon gazı ile doldurulmuş ve daha sonra vakuma alınmıştır (Şekil 3.1).



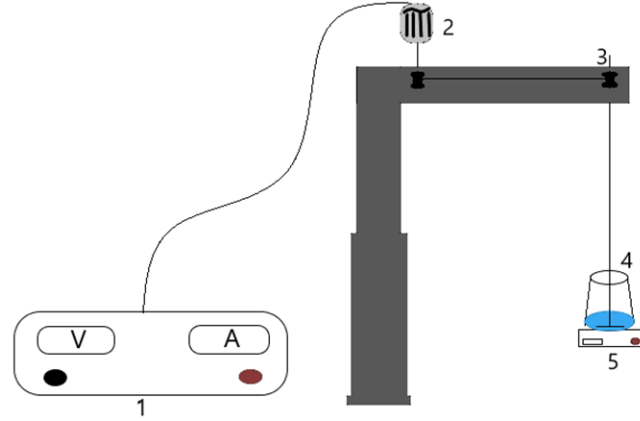
Şekil 3.1. Koruyucu gaz kontrolü ve vakum sistemini içeren eldivenli kabin, (1) argon gazı, (2) manometre, (3) klepe, (4) eldivenli kabin, (5) vakum pompaları

Mg tozlarının net ağırlığının tespit edilmesinde, paket+ Mg tozunun (brüt) ağırlığı ile paketin boş ağırlık (dara) farkı alınarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1). Mg tozlarının net ağırlığının yoğunluğuna oranı ile hacmi hesaplanmış ve hacimce %20 oranında parafin beher içerisindeki hegzan+ Mg tozlarına ilave edilmiştir (Eşitlik 3.2).

$$\text{Brüt ağırlık} - \text{Dara} = \text{Net ağırlık (Net Mg tozlarının ağırlığı)} \quad (3.1)$$

$$\text{Hac. \%80 Mg} + \text{Hac. \%20 Parafin} = \text{Parafin kaplanmış Mg tozları} \quad (3.2)$$

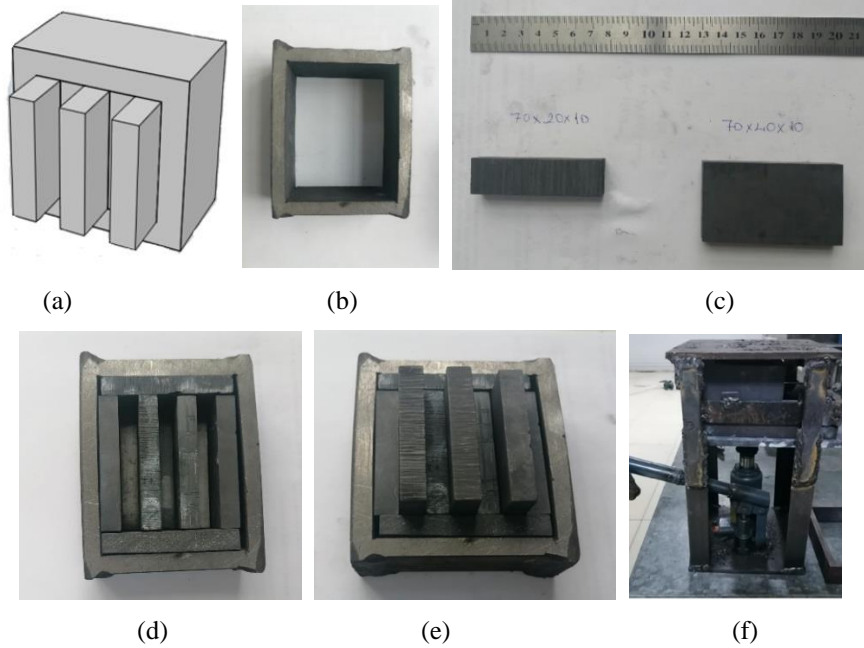
Parafinin hegzan içerisinde tamamen çözünmesi için karışımın bulunduğu beher, hassas bir ısıtıcıya yerleştirilmiş ve 75 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Beher ısıtıcı üzerindeyken pervaneli bir karıştırıcı üst kısımdan karışım içerisine daldırılmıştır (Şekil 3.2). Karıştırma işlemi 180 dev/dk ve 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Tozların karıştırılması işleminde kullanılan pervaneli karıştırıcı sistemi; (1) güç analizörü, (2) DC motor, (3) kasnak, (4) beher, (5) ısıtıcı

3.3. Grafit Kalıpların Oluşturulması

Grafit plakaların metal bir çerçeve içerisinde yan yana dizilmesiyle, 10x70x40 mm ölçülerinde kalıp boşlukları oluşturulmuştur. Her bir kalıp boşluğunun tabanına 10x70x20 mm ölçüsünde grafit plaka yerleştirilmiştir. Toz karışımları oluşturulan kalıp boşluklarına doldurulmuş ve üzerine basıncın uygulanacağı 10x70x40 mm ölçülerinde grafit plaka yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Grafit kalıp sisteminin oluşturulması; (a) şematik görüntü, (b) çerçeve, (c) alt ve üst grafitler, (d) kalıp sistemi alt grafit eklenmiş hali, (e) üst grafitler eklenmiş hali, (f) grafit kalıp ayırmada kullanılan aparat

3.4. Numunelerin Üretilmesi

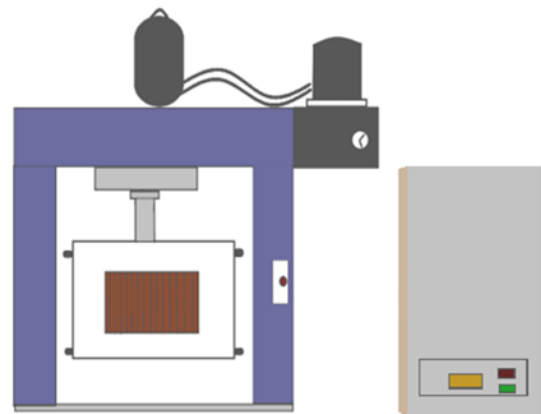
Ağırlık kaybı ve deniz suyunda açığa çıkan hidrojen gazı ölçümlerinde kullanılacak olan Mg alaşımı numuneleri, hazırlanan grafit kalıp sistemi kullanılarak sıcak pres tezgahında üretilmiştir (Tablo 3.2). Sıcak presleme üretim sistemine ait şematik ve gerçek görüntü Şekil 3.4'te verilmiştir. 300 °C'de 40 dk bağlayıcı giderme işleminden sonra, sinterleme işlemleri yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak 610 °C sinterleme sıcaklığında, 50 MPa basınç altında 90 dk süreyle gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2. Sıcak presleme yöntemiyle üretilen Mg alaşımlarına ait kompozisyonlar

	Ağırlıkça %					
Alaşım Kodu	Sn	Si	Al	Mn	Zn	Mg
Magnezyum-A	6	2,3	0,6	0,1	0,1	Kalan
Magnezyum-D	14	2,3	0,6	0,1	0,1	Kalan
	Ağırlıkça %					
Alaşım Kodu	Sn	Si	Al	Cr	Fe	Mg
Magnezyum-B	8	2,2	0,6	0,1	0,1	Kalan
Magnezyum-C	11	2,2	0,6	0,1	0,1	Kalan

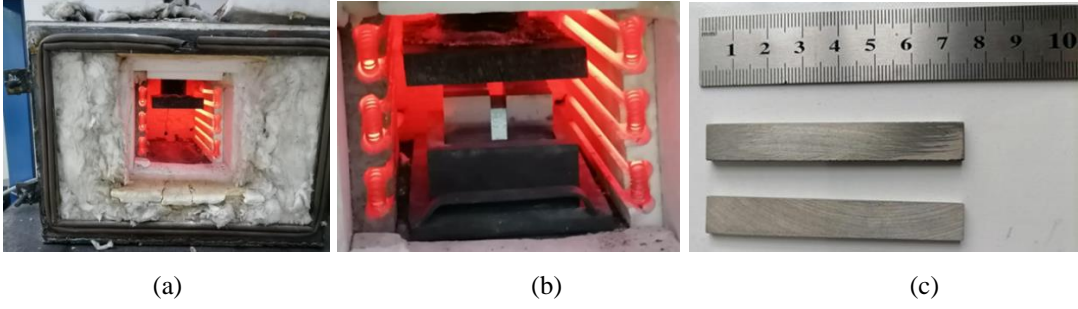


(a)



(b)

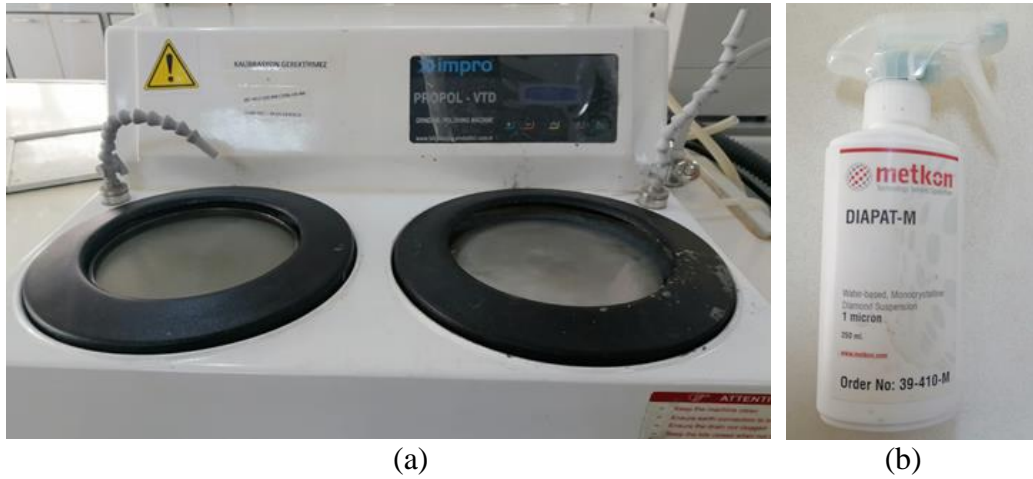
Şekil 3.4. Sıcak pres sistemine ait (a) gerçek, (b) şematik görüntü



Şekil 3.5. (a) Numunelere sıcak pres işlemi uygulanması öncesinden görüntü, (b) numuneler sıcak presleme tezgahına konulduktan sonraki görüntü, (c) üretim sonrası 70x10x3 mm ölçülerinde numune görüntüsü

3.5. Numune Hazırlama ve Yüzey Analizleri

Üretilen numunelere sırasıyla 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 numaralı zımpara kağıtlarıyla zımparalama işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.6a). Ardından, numune parlatma işlemleri 1 mikronluk elmas süspansiyon kullanılarak uygulanmıştır (Şekil 3.6b). Numune yüzey incelemeleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) analizi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.6. (a) Zımpara işleminde kullanılan cihaz, (b) parlatma işleminde kullanılan elmas süspansiyon



Şekil 3.7. SEM/EDS cihazı

3.6. Yoğunluk Ölçümleri

Numunelerin ölçülen yoğunlukları, ASTM B962-14 standardı (Sadeghi et al., 2019) takip edilerek belirlenmiştir. Ölçülen yoğunluklar Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır. Arşimet prensibi olarak da bilinen bu standarda göre, numuneler önce havada, ardından saf suda tartılmıştır (Ercetin et al., 2021; Sadeghi et al., 2019). (%) bağıl yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 3.4'ten faydalanılmıştır.

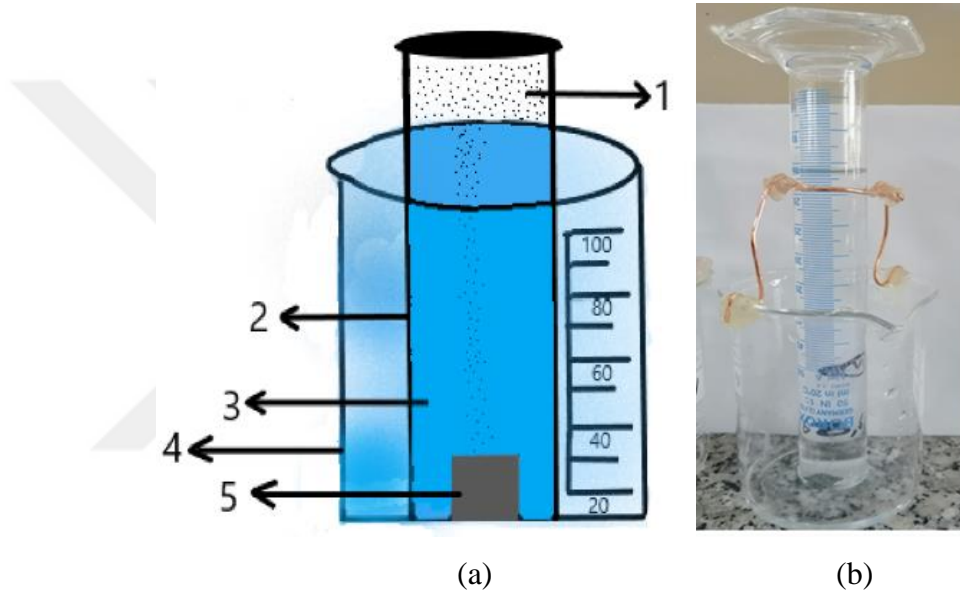
$$\text{Ölçülen yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = (\text{Havadaki ağırlık}) / [(\text{Havadaki ağı.}) - (\text{Sudaki ağı.})] \quad (3.3)$$

$$\text{Bağıl yoğunluk (\%)} = [(\text{Ölçülen}) / (\text{Teorik ağı.})] \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Ağırlık kaybı (\%)} = [(\text{İlk ağırlık}) - (\text{Son ağırlık})] / (\text{İlk ağırlık}) \times 100 \quad (3.5)$$

3.7. Ağırlık Kaybı ve Hidrojen Gazı Ölçümleri

Hidrojen gazı ölçümü ve ağırlık kaybı testleri, literatürde belirtilen standartlara göre uygulanmıştır (Song & Atrens, 2003; Wu et al., 2020). Testlerde kullanılmak üzere Mg alaşımları 10x10x3 ölçülerinde hazırlanmıştır. Korozyon sıvısı olarak yapay ve doğal deniz suyu kullanılmıştır. Yapay deniz suyu saf 1 L suya ağırlıkça %3,5 oranında saf NaCl tuzu eklenerek oluşturulmuştur. Korozyon sıvısının numune toplam yüzey alanına oranı 20:1 (ml/cm²) olarak uygulanmıştır.



Şekil 3.8. (a) Hidrojen gazı ölçüm metoduna ait şematik görüntü, (1) H₂ gazı, (2) mezür, (3) deniz suyu, (4) beher, (5) numune, (b) deney görüntüsü

Numuneler beher içerisindeki korozyon sıvısına konulduğunda, açığa çıkan H₂ gazının birikebileceği dereceli bir mezür ters bir şekilde numune üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9). Her 24 saatte bir korozyon sıvısı yenilenmiş ve mezürde biriken H₂ gazı ölçülmüştür. Numuneler korozyon sıvısından her alındığında öncelikle saf su ile temizleme işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra kuruması için desikatör içerisine konulmuştur. Numunelere kurutma işlemi uygulandıktan sonra ağırlıkları ölçülmüştür. Her ölçümde kaybettiği % ağırlık kaybı Eşitlik 3.6'ya göre hesaplanmıştır. Ağırlık kaybı ve hidrojen ölçümleri tamamlandıktan sonra numunelerin yüzeyindeki yapılar ait görüntüler alınarak incelemelerde bulunulmuştur (Şekil 3.10).



(a)



(b)

Şekil 3.9. Hidrojen gazının ölçüm metotları (a) saatlik hassas ölçümler, (b) günlük ölçümler



(a)



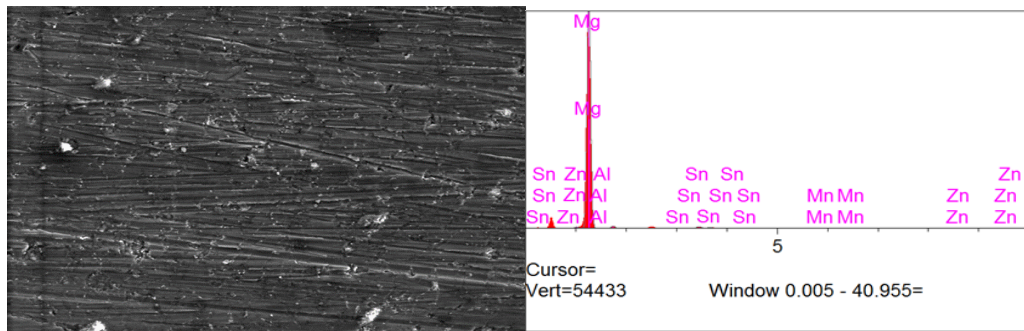
(b)

Şekil 3.10. Magnezyum-D alaşımının deniz suyunda 10 gün süreyle daldırılması sonrası (a) yapay deniz suyu, (b) doğal deniz suyu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

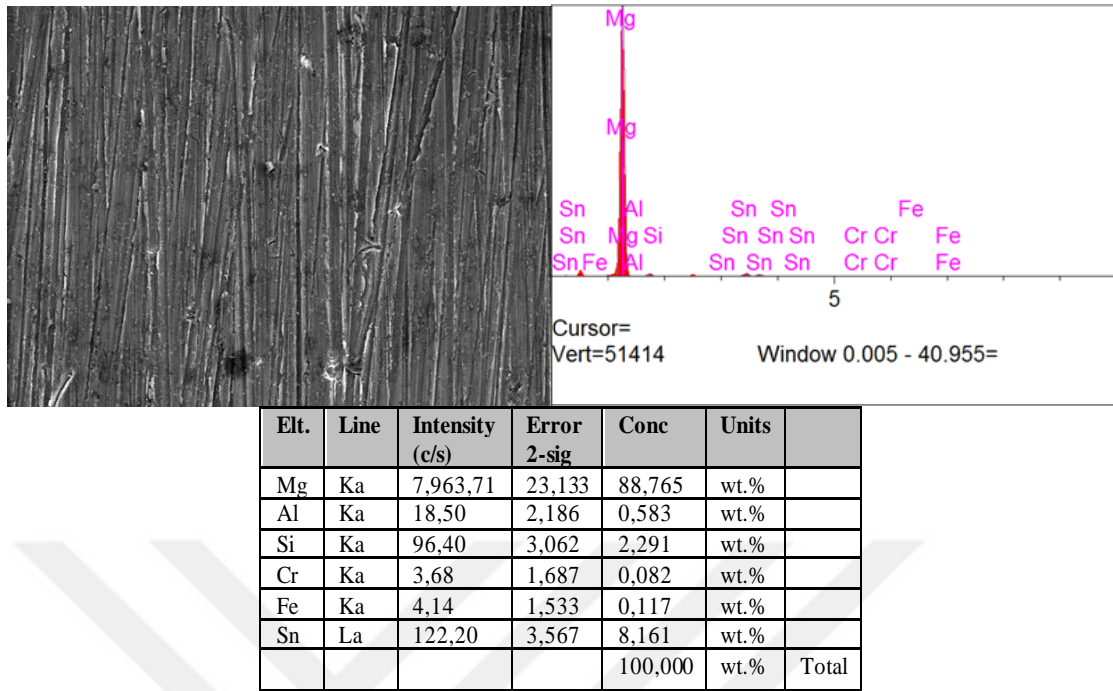
4.1. Mg Alaşımları SEM-EDS İncelemeleri

Magnezyum A, B, C ve D alaşımlarına ait SEM-EDS sonuçları sırasıyla Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmektedir. Tüm Mg alaşımlarının bağıl yoğunlukları %98,7 oranının üzerinde elde edilmiştir. Bu nedenle alaşım yüzeylerinden oldukça yoğun yapıda olduğu ve nadiren kılcal gözenekler içerdiği görülmektedir. Artan Sn içeriğiyle birlikte alaşımların teorik ve gerçek yoğunluklarının arttığı belirlenmiştir. Materyal Metot kısmında belirtilen alaşım içerikleri ile EDS sonuçlarından elde edilen elementel sonuçların oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla toz metalurjisi yöntemlerinden sıcak presleme yöntemiyle oldukça hassas elementel içeriğe sahip magnezyum alaşımlarının üretilebildiği tespit edilmiştir. Alaşım kompozisyonları oluşturulurken farklı oranlarda Sn elementel tozları ilave edilirken, elementel değişimlerde Mn ve Zn elementel tozları yerine Cr ve Fe elementel tozları kullanılmıştır. Dolayısıyla, bu değişimlerin ağırlık kaybı ve açığa çıkan hidrojen gazı ölçümlerine etki etmesi beklenmektedir.

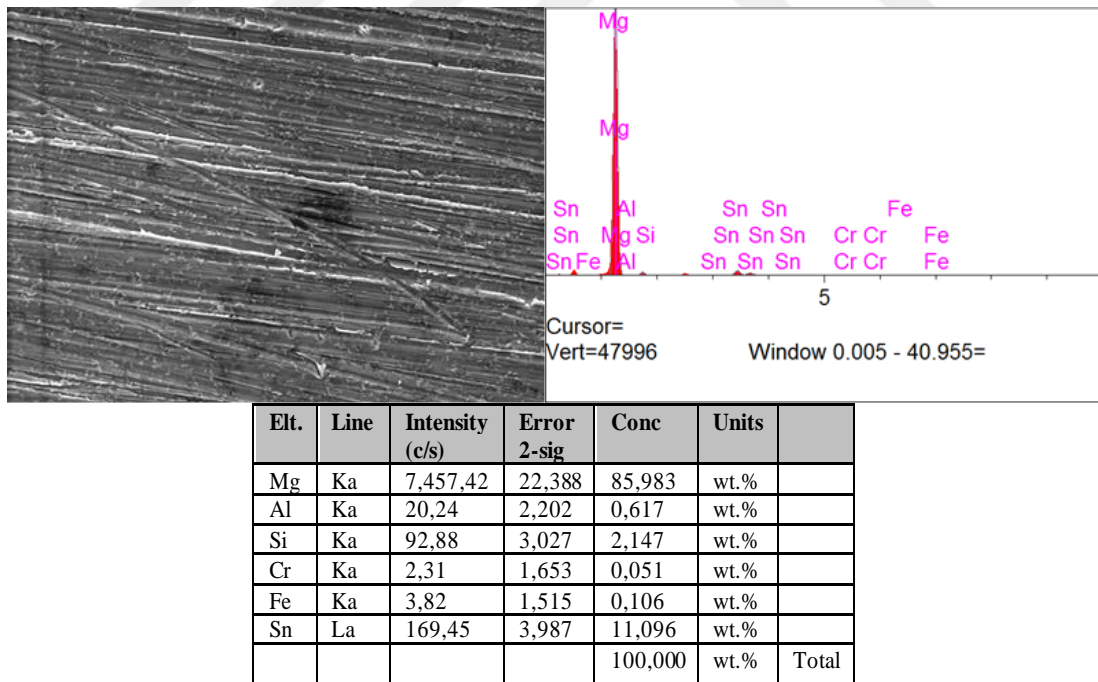


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
Mg	Ka	8,477,11	23,867	90,731	wt.%	
Al	Ka	17,20	2,225	0,547	wt.%	
Si	Ka	99,64	3,138	2,377	wt.%	
Mn	Ka	5,43	1,664	0,136	wt.%	
Zn	Ka	2,44	1,201	0,137	wt.%	
Sn	La	91,16	3,228	6,072	wt.%	
				100,000	wt.%	Total

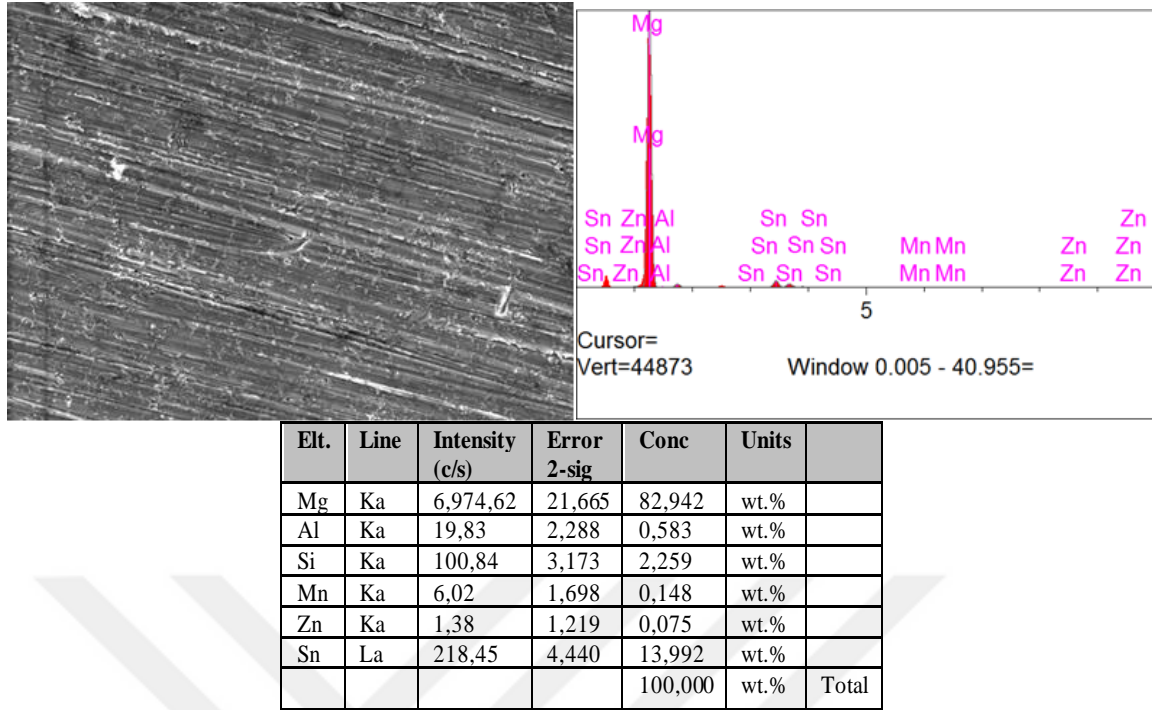
Şekil 4.1. Magnezyum-A alaşımına ait SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.2. Magnezyum-B alaşımına ait SEM-EDS analiz sonuçları



Şekil 4.3. Magnezyum-C alaşımına ait SEM-EDS analiz sonuçları



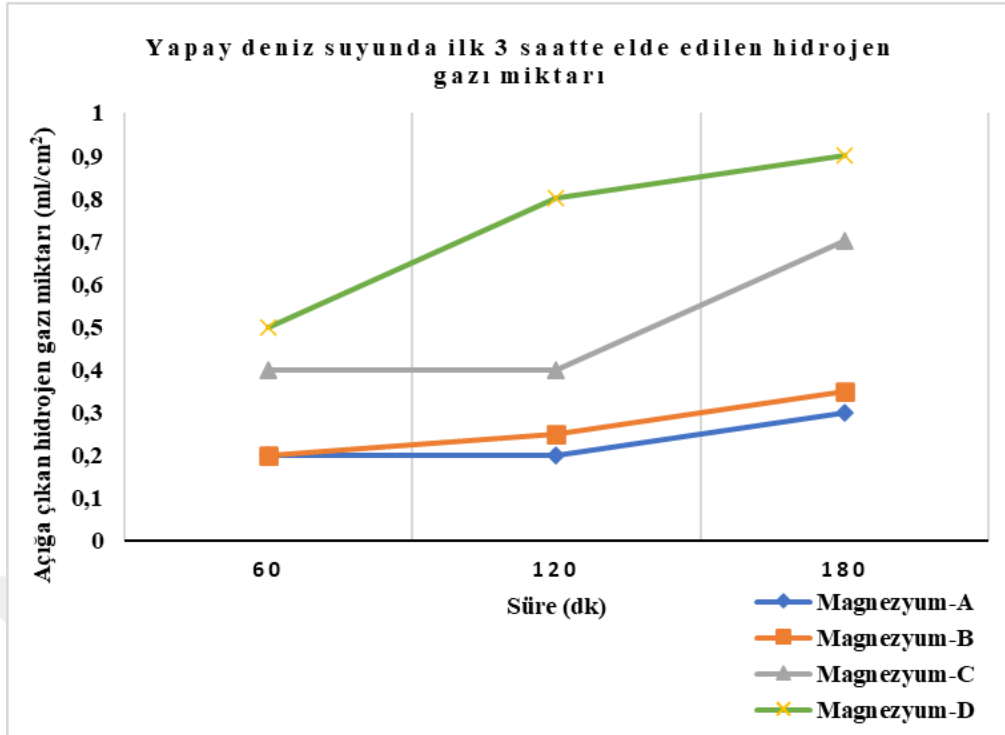
Şekil 4.4. Magnezyum-D alaşımına ait SEM-EDS analiz sonuçları

4.2. Yapay Deniz Suyunda Açığa Çıkan Hidrojen Gazı Ölçümleri

Yapay deniz suyunda ilk 3 saatlik hidrojen gazı ölçümleri Tablo 4.1’de ve açığa çıkan hidrojen gazı miktarının değişimi Şekil 4.5’te verilmektedir. Artan süreye bağlı olarak açığa çıkan hidrojen gazı miktarının kısmen arttığı söylenebilir. Bu durumun nedeni olarak artan zamana bağlı olarak korozyon hızının da artmasıdır.

Tablo 4.1. Yapay deniz suyunda ilk 3 saatte elde edilen hidrojen gazı miktarı

Yapay Deniz Suyu				
Açığa çıkan H ₂ gazı miktarı (ml/cm ²)				
Süre(dk)	Magnezyum-A	Magnezyum-B	Magnezyum-C	Magnezyum-D
60	0,2	0,2	0,4	0,5
120	0,2	0,25	0,4	0,8
180	0,3	0,35	0,7	0,9

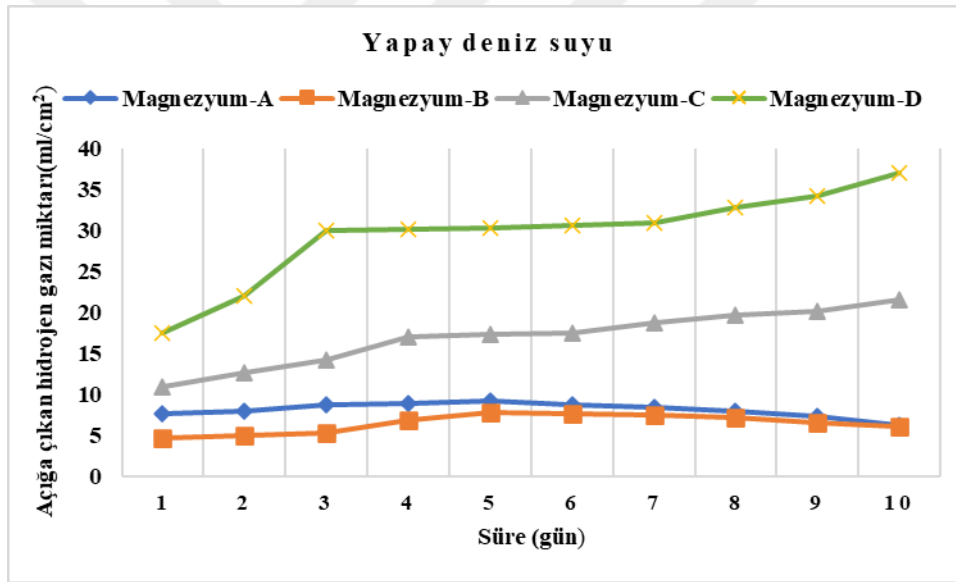


Şekil 4.5. Yapay deniz suyunda ilk 3 saatte elde edilen hidrojen gazı miktarının grafiksel ifadesi

Tablo 4.2’de ise yapay deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümler grafiksel olarak Şekil 4.6’da verilmektedir. Her bir alaşım için ilk birkaç günde açığa çıkan hidrojen gazı miktarının sürekli arttığı net bir şekilde görülmektedir. Yüksek oranda Sn içeren alaşımlarda (Magnezyum C ve D) elde edilen hidrojen gazı miktarı daha fazladır. Ağırlıkça düşük oranlarda Sn içeren magnezyum alaşımlarından (Magnezyum A ve B) daha az miktarda hidrojen gazı elde edilmiştir. Magnezyum alaşımlarının içerdiği Sn miktarı ne kadar fazla ise mikro-yapıda tane sınırlarında bulunan Mg_2Sn gibi intermetalik fazların da o oranda zengin olduğu bilinmektedir (Erçetin, 2021; Özgün, 2020). İç yapıda var olan intermetalik fazların miktarındaki artış Mg alaşımının yapay suda daha hızlı korozyona uğradığı kanısını oluşturmuştur. Bu nedenle, en yüksek Sn oranına sahip Magnezyum-D alaşımından en yüksek miktarda hidrojen gazı elde edildiği düşünülmektedir. Buna karşın, ağırlıkça düşük oranda Sn içeren magnezyum alaşımına uygulanan daldırma testinde açığa çıkan hidrojen gazı miktarı, beşinci günden itibaren azalmaktadır.

Tablo 4.2. Yapay deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümleri

Yapay Deniz Suyu				
Açığa çıkan H ₂ gazı miktarı (ml/cm ²)				
Süre (gün)	Magnezyum-A	Magnezyum-B	Magnezyum-C	Magnezyum-D
1	7,6	4,7	11,0	17,5
2	8,0	5,0	12,6	22,0
3	8,8	5,4	14,2	30,0
4	8,9	6,9	17,1	30,2
5	9,2	7,9	17,3	30,3
6	8,8	7,7	17,5	30,7
7	8,4	7,5	18,8	31,0
8	8,0	7,2	19,7	32,8
9	7,4	6,6	20,1	34,2
10	6,3	6,1	21,6	37,1



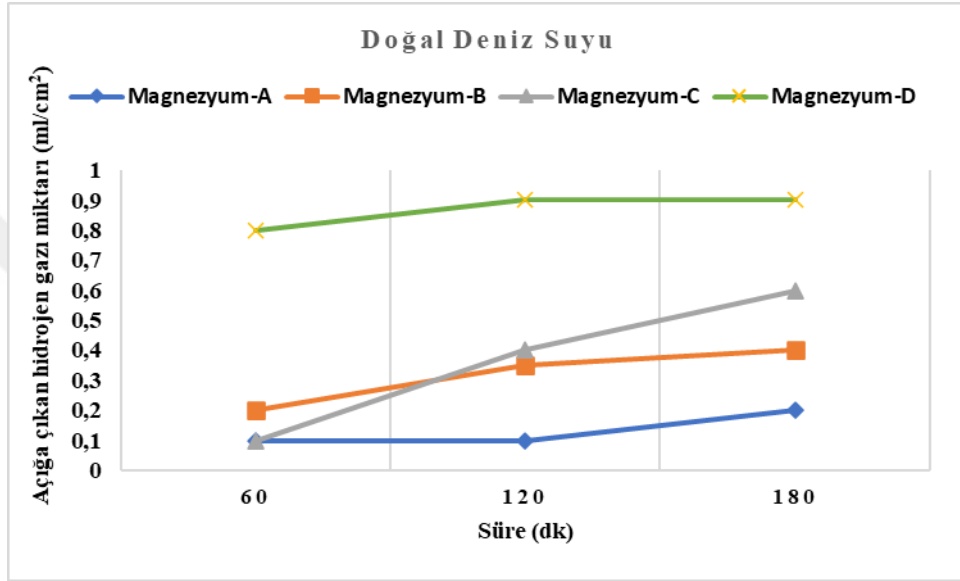
Şekil 4.6. Yapay deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümlerinin grafiksel ifadesi

4.3. Doğal Deniz Suyunda Açığa Çıkan Hidrojen Gazı Ölçümleri

Tablo 4.3'te doğal deniz suyunda ilk 3 saatlik hidrojen gazı ölçümleri ve Şekil 4.7'de ise ölçümlerin grafiksel ifadesi verilmiştir. Yapay deniz suyunda yapılan ölçümlere benzer bir şekilde ilk 3 saat için açığa çıkan hidrojen gazı miktarı kısmen artış göstermiştir.

Tablo 4.3. Doğal deniz suyunda ilk 3 saatlik hidrojen gazı ölçümleri

Doğal Deniz Suyu				
Açığa Çıkan H ₂ Gazı (ml/cm ²)				
Süre (dk)	Magnezyum-A	Magnezyum-B	Magnezyum-C	Magnezyum-D
60	0,1	0,2	0,1	0,8
120	0,1	0,35	0,4	0,9
180	0,2	0,4	0,6	0,9

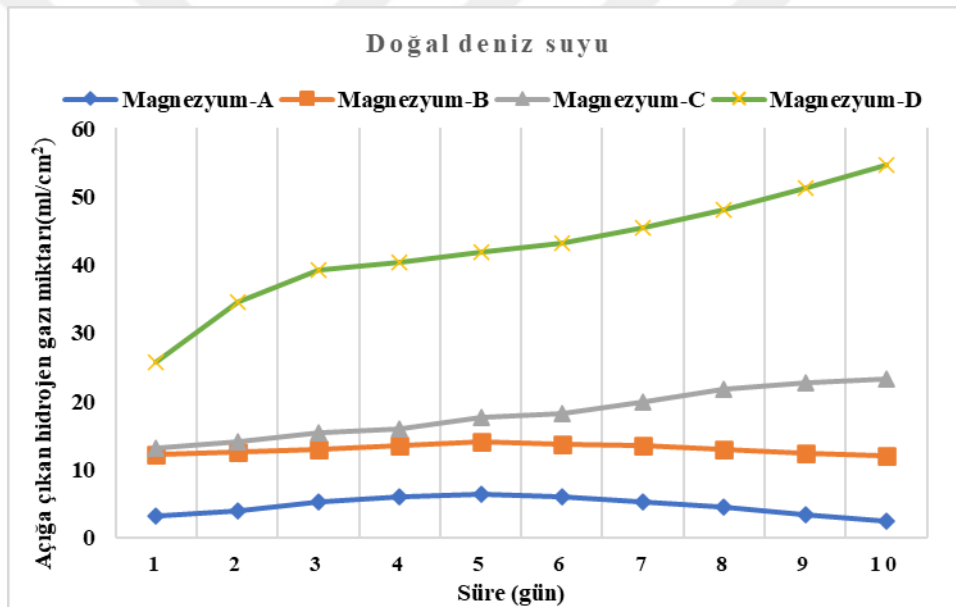


Şekil 4.7. Doğal deniz suyunda ilk 3 saatlik hidrojen gazı ölçümlerinin grafiksel ifadesi

Sıcak presleme yöntemiyle üretilen magnezyum alaşımlarının doğal deniz suyunda 10 günlük daldırma testleri neticesinde açığa çıkan hidrojen gazı ölçümleri Tablo 4.4'te ve buna ek olarak Şekil 4.8'de grafiksel ifadesiyle verilmiştir. Yapay deniz suyundaki uygulamaya benzer olarak, alaşım içeriğindeki artan Sn miktarıyla birlikte Mg alaşımlarının doğal deniz suyu içerisinde açığa çıkan hidrojen gazı miktarları artmaktadır. Dolayısıyla, en yüksek oranda hidrojen gazı miktarı Magnezyum-D alaşımından elde edilirken, en düşük oranda hidrojen gazı miktarı ise Magnezyum-A alaşımından elde edilmiştir. Magnezyum A ve B alaşımlarının daldırılmasıyla açığa çıkan hidrojen gazı miktarı ilk 5 gün artış gösterirken sonraki günler azalmaktadır. Diğer alaşımların daldırılmasıyla ise açığa çıkan hidrojen gazı miktarında sürekli bir artış gözlemlenmiştir.

Tablo 4.4. Doğal deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümleri

Doğal Deniz Suyu				
Açığa Çıkan H ₂ Gazı (ml/cm ²)				
Süre (gün)	Magnezyum-A	Magnezyum-B	Magnezyum-C	Magnezyum-D
1	3,3	12,3	13,1	25,7
2	4,0	12,6	14,2	34,5
3	5,3	13,0	15,5	39,2
4	6,0	13,5	16,0	40,4
5	6,4	14,2	17,6	41,8
6	6,1	13,8	18,3	43,2
7	5,3	13,5	20,0	45,4
8	4,5	13,0	21,9	48,1
9	3,5	12,4	22,8	51,3
10	2,5	12,0	23,4	54,6

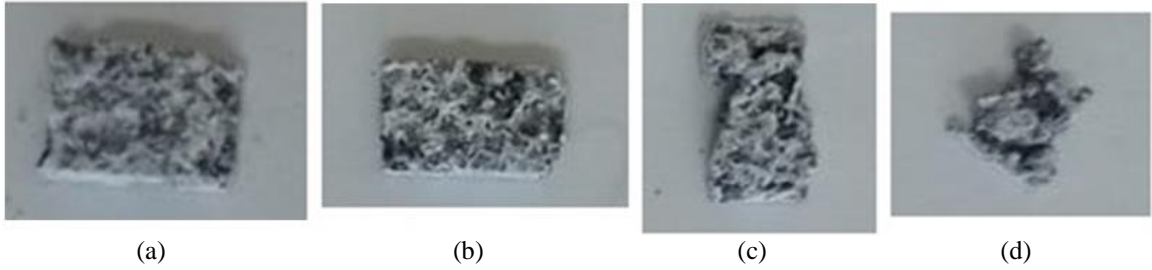


Şekil 4.8. Doğal deniz suyunda 10 günlük hidrojen gazı ölçümlerinin grafiksel ifadesi

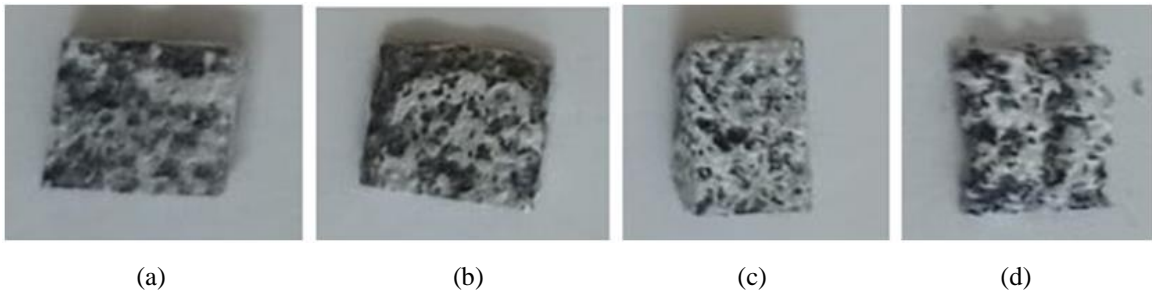
4.4. Yapay ve Doğal Deniz Suyunda Test Sonrası Ağırlık Kaybı Ölçümleri

Yapay ve doğal deniz suyunda 10 gün daldırma işlemi sonrasında numunelerin yüzeylerine ait görüntüler sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmektedir. Her bir numune yüzeyi dikkatli bir şekilde incelendiğinde, yüzeylerde beyaz tabakaların var olduğu görülmektedir. Bu beyaz tabakaların büyük oranda Mg (OH)₂ tabakasına ait olduğu düşünülmektedir. (Cain vd., 2019), farklı oranlarda Sn içeren Mg-Sn ikili alaşımlarını NaCl çözeltisinde korozyon testine tabi tutmuşlardır. Korozyon testi

sonrasında yüzeyde beyaz bir film tabaka oluştuğunu ve bu tabakanın yüksek miktarda $Mg(OH)_2$ içeriğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Literatürde çok sayıda çalışmada (Atrens, 2020), benzer sonuçlar elde edildiğini söylemek de mümkündür. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'daki Magnezyum-A numunelerinin yüzeylerinde gözenek oranı düşük beyaz tabakanın diğer alaşımlara göre daha fazla miktarda olduğu görülmektedir. Bu durum sayesinde, Magnezyum-A ve Magnezyum-B isimli numunelerde ağırlık kaybının daha az yaşandığı, Magnezyum-C ve Magnezyum-D alaşımlarında ağırlık kaybının daha fazla yaşandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, yüzeyde oluşan beyaz tabakanın büyük oranda oluşmasının korozyon testlerinde ilk 4-5 günden sonra açığa çıkan hidrojen miktarındaki azalmayı açıkladığı düşünülmektedir. (Ercetin vd., 2021), Mg-Sn-Zn alaşımlarına uyguladıkları korozyon testleri neticesinde, korozyona az uğrayan alaşımlarda ilk 4-5 günden sonra açığa çıkan hidrojen miktarının da azaldığını tespit etmişlerdir.



Şekil 4.9. Magnezyum alaşımlarının yapay deniz suyunda 10 gün süreyle daldırılması sonrası yüzey görüntüleri; (a) Magnezyum-A, (b) Magnezyum-B, (c) Magnezyum-C, (d) Magnezyum-D



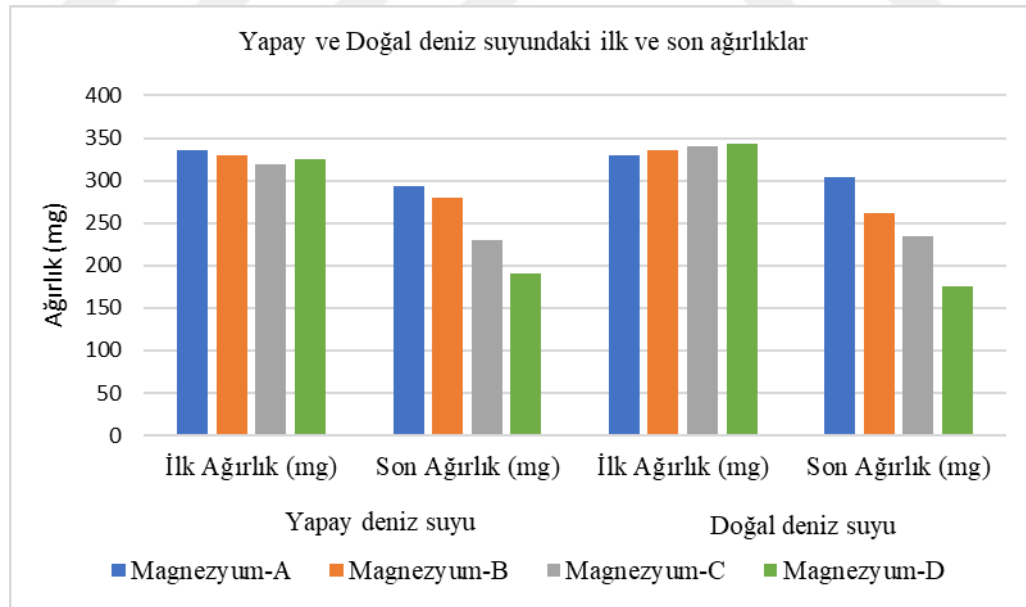
Şekil 4.10. Magnezyum alaşımlarının doğal deniz suyunda 10 gün süreyle daldırılması sonrası yüzey görüntüleri; (a) Magnezyum-A, (b) Magnezyum-B, (c) Magnezyum-C, (d) Magnezyum-D

Yapay ve doğal deniz suyunda daldırma işlemi neticesinde alaşımların kayıpları Tablo 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.11'de alaşımların ilk ve son ağırlıkları ve Şekil 4.12'de ise bu alaşımların ağırlık kayıpları grafiksel olarak ifade edilmiştir. Açığa çıkan hidrojen gazı

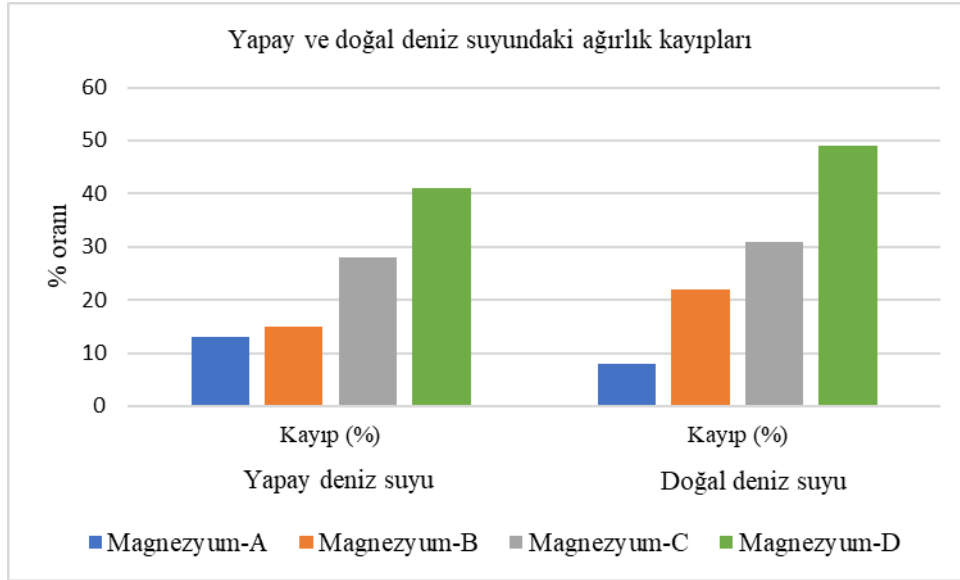
ölçümlerine benzer bir şekilde alaşımların ağırlık kayıpları oluşmaktadır. En yüksek hidrojen gazının elde edildiği Magnezyum-D alaşımının en yüksek oranda ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Düşük miktarda hidrojen gazı elde edilen alaşımların da düşük oranda ağırlık kaybı gerçekleştiği görülmektedir. Alaşımların doğal deniz suyunda uğradığı ağırlık kayıpları yapay deniz suyuna göre genel olarak daha yüksektir. Ağırlıkça Sn oranının düşük olduğu Magnezyum-A alaşımında en az oranda ağırlık kaybı gerçekleşmiştir.

Tablo 4.5. Yapay ve doğal deniz suyunda daldırma işlemi neticesinde magnezyum alaşımlarının ağırlık kayıpları

Yapay Deniz Suyu				
	Magnezyum-A	Magnezyum-B	Magnezyum-C	Magnezyum-D
İlk Ağırlık (mg)	335,1	329,4	319,1	324,7
Son Ağırlık (mg)	293,4	279,8	230,4	190,6
Kayıp (%)	13	15	28	41
Doğal Deniz Suyu				
	Magnezyum-A	Magnezyum-B	Magnezyum-C	Magnezyum-D
İlk Ağırlık (mg)	330,3	335,6	339,8	343,1
Son Ağırlık (mg)	303,8	261,7	234,5	174,9
Kayıp (%)	8	22	31	49



Şekil 4.11. Yapay ve doğal deniz suyunda daldırma işlemi neticesinde alaşımların ilk ve son ağırlıkları



Şekil 4.12. Yapay ve doğal deniz suyunda daldırma işlemi neticesinde alaşımların ağırlık kayıplarının grafiksel ifadesi

5. SONUÇLAR

Sıcak presleme tekniği ile oldukça hassas oranlarda alaşım elementi içeriğine sahip magnezyum alaşımları üretilmiştir. Üretilen numune yüzeylerinde herhangi bir oksit tabakası görünmemesi, tozlarının parafin kaplama ve sinterleme proseslerinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Magnezyum alaşımlarının içerdiği alaşım elementi oranları ve çeşidi, korozyon hızını önemli ölçüde etkilediği ve dolayısıyla deniz suyundan elde edilen hidrojen gazı miktarının da önemli ölçüde değiştiği tespit edilmiştir. 10 günlük deniz suyuna daldırma işlemi neticesinde numune yüzeylerinde beyaz yapıların oluştuğu tespit edilmiş ve bu yapıların büyük oranda Mg (OH)₂ yapısına ait olabileceği düşünülmektedir.

Sıcak presleme yöntemiyle üretilen magnezyum alaşımlarının doğal deniz suyuna daldırılmasıyla yapay deniz suyuna göre genellikle daha fazla miktarda hidrojen gazı elde edilmiştir. Yapay ve doğal deniz suyunda 10 günlük daldırma sonrasında en yüksek hidrojen gazı, Magnezyum-D alaşımından sırasıyla 37,1 ml/cm² ve 54,6 ml/cm² değerlerinde elde edilmiştir. 10 günlük daldırma sonrası en düşük hidrojen gazı ise, yapay deniz suyunda uygulanan test sonrası Magnezyum-A ve Magnezyum-B alaşımlarında sırasıyla 6,3 ml/cm² ve 6,1 ml/cm² değerlerinde elde edilirken, doğal deniz suyunda uygulanan test sonrası Magnezyum-A alaşımından 2,5 ml/cm² değerinde elde edilmiştir. 10 günlük daldırma işlemi sonrasında, yapay deniz suyunda açığa çıkan en yüksek H₂ gazı, ilk gün açığa çıkan H₂ gazı miktarından (17,5 ml/cm²) yaklaşık %109 daha fazladır. Aynı şekilde 10 günlük daldırma işlemi sonrasında, doğal deniz suyunda açığa çıkan en yüksek H₂ gazı miktarı, ilk gün açığa çıkan H₂ gazı miktarından (25,7 ml/cm²) yaklaşık %115 daha fazladır.

Magnezyum alaşımlarının yapay ve doğal deniz suyu içerisine daldırılmasıyla her geçen gün hidrojen gazı üretimi devam etmektedir. Sanayide işleme neticesinde talaş formunda olan Mg alaşımları deniz suyundan hidrojen gazı üretiminde kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

Açıkgoz, Ş. (2009). Mg-Al Esaslı AM60 Alaşımının Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 6-8.

Atrens, A., Shi, Z., Mehreen, S. U., Johnston, S., Song, G. L., Chen, X., & Pan, F. (2020). Review of Mg alloy corrosion rates. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(4), 989-998.

Barreto, L., Makihira, A., K. (2003). The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 267-284.

Bobet, JL., Akiba, E., Nakamura, Y., Darriet, B. (2000). Study of Mg-M (M=Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying-hydrogen sorption properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25,987-996.

Bockris, JOM. (2003). On hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28,131-133.

Bockris, JOM. (2002). The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27,731-740.

Bogdanović, B., Spliethoff, B. (1987). Active MgH₂-Mg systems for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12,863-873.

Cain, T. W., Glover, C. F., & Scully, J. R. (2019). The corrosion of solid solution Mg-Sn binary alloys in NaCl solutions. *Electrochimica Acta*, 297, 564-575

Chen, J., Takeshita, HT., Tanaka, H., Kuriyama, N., Sakai, T., Uehara, I., Haruta, M. (2000). Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 302,304-313.

Cracco, D., Percheron-Guegan, A. (1998). Morphology and hydrogen absorption properties of an AB₂ type alloy ball milled with Mg₂Ni. *Journal of Alloys and Compounds*, 268,248-255.

Cui, J., Ouyang, LZ., Wang, H., Yao, XD., Zhu, M. (2018). On the hydrogen desorption entropy change of modified MgH₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 737,427-432.

Cui, N., He, P., Luo, JL. (1999). Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying. *Acta Mater*, 47,3737-3743.

Çatar, R. (2013). Magnezyum alaşımlarının farklı ortamlardaki gerilmeli korozyon davranışının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 7.

- Dehouche, Z., Djaozandry, R., Goyette, J., Bose, TK. (1999). Evaluation techniques of cycling effect on thermodynamic and crystal structure properties of Mg₂Ni alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 288,269-276.
- Dincer, I. (2000). Renewable energy and sustainable development: A crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4,157-175.
- Dincer, I. (1999). Environmental impacts of energy. *Energy Policy*, 27,845-854.
- Dincer, I. (2002). Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27,265-285.
- Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klassen, T., Gutfleisch, O., Bormann, R., (2007). Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scripta Materialia*, 56,841-846.
- Dunn, S., (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27,235-264.
- Erçetin, A. (2019). Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Magnezyum Alaşımlarının Karakterizasyonu ve Mikro-İşlenebilirliği. Doktora tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 15-20.
- Erçetin, A. (2021). Application of the hot press method to produce new Mg alloys: Characterization, mechanical properties, and effect of Al addition. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(6),4254-4262.
- Erçetin, A., Özgün, Ö., Aslantaş, K., Aykutoğlu, G. (2020). The microstructure, degradation behavior and cytotoxicity effect of Mg-Sn-Zn alloys in vitro tests. *SN Applied Sciences*, 2(2),173.
- Erçetin, A., Özgün, Ö., & Aslantaş, K. (2021). Investigation of mechanical properties of Mg₅Sn-xZn alloys produced through new method in powder metallurgy. *Journal of Testing and Evaluation*, 49(5), 3506–3518.
- Floriano, R., Leiva, DR., Dessi, JG., Asselli, AAC., Jorge, AM., Botta, WJ. (2016). Mg-based nanocomposites for hydrogen storage Containing Ti-Cr-V alloys as additives. *Materials Research*, 19,80-85.
- Grosjean, MH., Zidoune, M & Roué L. (2005). Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 404,712-715.
- Goltsov, VA., Veziroglu, TN. (2002). A step on the road to hydrogen civilization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27,719-723.
- Goltsov, VA., Veziroglu, TN. (2001). From hydrogen economy to hydrogen civilization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26,909-915.

Jain, IP., Lal, C., Jain, A. (2010). Hydrogen storage in Mg: a most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10),5133-5144.

Karanfil, F. (2018). Yüksek Performanslı Magnezyum Esaslı Hidrojen Depolama Alaşımının Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 3.

Karteri, İ. (2010). Magnezyum Esaslı Alaşımlarda Faz Dönüşümlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı, s. 8.

Kumdalı, F. (2015). Alüminyum Matrisli B₄C Takviyeli Kompozitlerin Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 17-24.

Liang, G., Boily, S., Huot, J., Schulz, RJ. (1998). Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg-50 wt.% LaNi₅ composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 268,302-307.

Li, JD., Li, B., Shao, HY., Li, W., Lin, HJ. (2018). Catalysis and downsizing in Mg-based hydrogen storage materials, *Catalysts* 8,89.

Li, WY., Li, CS., Ma, H., Chen, J. (2007). Magnesium nanowires: enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption. *Journal of American Chemical Society*, 129,6710-6711.

Lu, C., Zou, J., Zeng, X., Ding, W., Shao, H. (2019). Enhanced hydrogen sorption properties of core-shell like structured Mg@NaBH₄/MgB₂ composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 810,151763.

Midilli, A., Ay, M., Dincer, I. & Rosen, MA. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(3),255-271.

Midilli, A., Rzaev, P., Ayhan, T. (1998). Güneş enerjili kapalı çevrimli hidrojen ayırıştırma sistemi. *Gunes Gunu Sempozyumu ve Fuarı, İzmir, Türkiye*, s. 34-38.

Mohtadi, R., Orimo, SI. (2017). The renaissance of hydrides as energy materials. *Nature Reviews Materials*, 2,1-15.

Momirlan, M., Veziroglu, TN. (2002). Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6,141-179.

Momirlan, M., Veziroglu, TN. (1999). Recent directions of world hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3,219-231.

Nas, E., Gökkaya, H., & Sur, G. (2013). Sıcak Presleme Yöntemi Kullanılarak Kompozit Malzemelerin Üretilirliği Üzerine Bir Değerlendirme. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 3(2), 56–65.

Nielsen, TK., Manickam, K., Hirscher, M., Besenbacher, F., Jensen, TR. (2009). Confinement of MgH₂ nanoclusters within nanoporous aerogel scaffold materials. *ACS Nano*, 3,3521-3528.

Olgun, H., Midilli, A., Rzaev, P., Ayhan, T. (1997). Pyrolysis studies of nutshells, Proceedings of 10th International Conference on Thermal Engineering and Thermogrammetry (THERMO), Budapest, Hungary,16-21.

Ouyang, L., Liu, F., Wang, H., Liu, J., Yang, XS., Sun, L. & Zhu, M. (2020). Magnesium-based hydrogen storage compounds: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 832, 154865.

Öz, Ç., Coşkuner Filiz, B., & Kantürk Figen, A. (2018). Talaş Magnezyum Atığından Hidrojen Gazı Üretimi ve Hız Profillerinin İncelenmesi. *Journal of Polytechnic*, 0900(3), 681–684.

Öz, Ç. (2017). Magnezyum Atıklarından Hidrojen Üretiminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 13-16.

Özdemir, G. (2011). Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen MgNi Alaşımının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Performansına Al, B, Pd, Ti ve Zr Katkı Elementlerinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 4.

Rosen, MA., Scott, DS. (1998). Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (8),653-659.

Sadeghi, B., Cavaliere, P., Roeben, G. A., Nosko, M., Shamanian, M., Trembošová, V., Nagy, Š., & Ebrahimzadeh, N. (2019). Hot rolling of MWCNTs reinforced Al matrix composites produced via spark plasma sintering. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2(3), 549–570.

Song, G., & Atrens, A. (2003). Understanding magnesium corrosion—A framework for improved alloy performance. *Advanced Engineering Materials*, 5(12), 837–858.

Song, W., Dong, H., Zhang, G., Liu, J., Yang, G., Liu, Y., Li, Y., Li, J., Shen, J., Chen, Y., Wei, Q. (2020). Enhanced hydrogen absorption kinetics by introducing fine eutectic and long-period stacking ordered structure in ternary eutectic Mg-Ni-Y alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 820,153187.

Stanley, RW., Bérubé, M., Celik, C., Oosako, Y., Peacy, J. (1997). The magnola process for magnesium production. *Proc Int Magnes Assoc*, 5,58-65.

Sun, D., Enoki, H., Bououdina, M., Akiba, E. (1999). Phase components and hydriding properties of the sintered Mg-xwt. % LaNi_x (x=20-50) composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 282,252-257.

Şenaktaş, B. (2005). Hidrojen enerjisi, üretimi ve uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 30-32.

Tarhan, C., & Çil, M. A. (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage*, 40(March), 1.

Taşkın, N. (2012). Magnezyum talaşlarından malzeme üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, s. 3-4.

Ultanir, MO. (1997). Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve özellikleri. Çevre-Enerji Kongresi, Türkiye, s. 295-315.

Veziroglu, TN. (1997). Hydrogen movement and the next action: fossil fuels industry and sustainability economics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22 (6),551-556.

Veziroglu, TN. (2000). Quarter century of hydrogen movement 1974–2000. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25,1143-1150.

Veziroglu, TN. (1995). Twenty years of the hydrogen movement 1972–1994. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (1),1-7.

Veziroglu, TN. (2002). Importance of HTM conferences for future of hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27,715.

Veziroglu, TN. (1998). Dawn of the hydrogen age. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(12),1077-1078.

Veziroglu, TN., Barbir, F. (1992). Hydrogen: the wonderful fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17,391-399.

Wagner, U., Geiger, B., Schaefer, H. (1998). Energy life cycle analysis of hydrogen systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(1),1-6.

Wang, Y., Lu, QY., Peng, N., Xiao, FM., Tang, RH. (2006). Effect of heat-treatment process on properties of rare earth Mg-based system hydrogen storage alloys with AB₃-type. *Journal of Rare Earths*, 24,340-342.

Wu, W., Zhang, F., Li, Y., Song, L., Jiang, D., Zeng, R. C., Tjong, S. C., & Chen, D. C. (2020). Corrosion resistance of dodecanethiol-modified magnesium hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 126(1), 1–11.

Yamaura, SI., Kim, HY., Kimura, H., Inoue, A., Arata, Y. (2002). Electrode properties of rapidly solidified $Mg_{67}Ni_{23}Pd_{10}$ amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 347,239-243.

Yartys, VA., Lototsky, MV., Akiba, E., Albert, R., Antonov, VE., Ares, JR., & Zhu, M. (2019). Magnesium based materials for hydrogen-based energy storage: Past, present and future. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15),7809-7859.

Yilmaz, C. (2011). Thermodynamic and Economic Analysis of Geothermal Energy Use in Hydrogen Production and Liquefaction (Issue June).

Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, JO. (2001). Structure, catalysis and atomic reactions on the nanoscale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Appl. Phys. A*, 72,157-165.

Zhang, JG., Zhu, YF., Lin, HJ., Liu, YN., Zhang, Y., Li, SY., Ma, ZL., Li, LQ. (2017). Metal hydride nanoparticles with ultrahigh structural stability and hydrogen storage activity derived from microencapsulated nanoconfinement. *Advanced Materials*, 29,1700760.

Zhao, DL., Zhang, YH. (2014). Research progress in Mg-based hydrogen storage alloys. *Rare Metals*, 33,499-510.

Zhao, Karger, Z., Hu, JJ., Roth, A., Wang, D., Kubel, C., Lohstroh, W., Fichtner, M. (2010). Altered thermodynamic and kinetic properties of MgH_2 infiltrated in microporous scaffold. *Chemical Communication*, 46,8353-8355.

Zhou, C., Wang, H., Ouyang, LZ., Zhu, M., (2019). The state of the art of hydrogen storage materials for high-pressure hybrid hydrogen vessel. *Materials Rep.* 33,117-126.

Zhu, M., Zhu, WH., Chung, CY., Li, ZX. (1999). Microstructure and hydrogen absorption properties of nano-phase composite prepared by mechanical alloying of $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ and Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295,531-535.

Zhu, M., Wang, H., Ouyang, LZ., Zeng, MQ. (2006). Composite structure and hydrogen storage properties in Mg-base alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31,251-257.

