

HİDROJEN DEPOLAMA AMACIYLA MAGNEZYUM TOZLARININ ÖĞÜTÜLMESİNDE KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ

Murat GÜVENDİREN, H. Emrah ÜNALAN, Tayfur ÖZTÜRK*

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

4-8 Eylül 2002 tarihleri arasında Türk Toz Metalurjisi Derneği tarafından düzenlenen "Toz Metalurjisi Konferansı"nda bildiri olarak sunulmuştur.

Hidrojenin metal tozlarda hidrürler olarak depolanmasında mekanik alaşımlandırma yaygınca kullanılmaktadır. Özellikle magnezyumda mekanik alaşımlandırmanın amacı hidrojenin emilme ve serbest bırakılma hızının pratik uygulamalara cevap verebilecek hızlılığa kavuşturulmasıdır. Bu çalışmada magnezyuma değişik katkı maddeleri eklenmiş ve bu maddelerin atriitörle yapılan öğütme sonrası oluşan "mekanik alaşımlandırma"daki etkinliği incelenmiştir. Etkinlik yapısal inceleme olarak ele alınmış ve öğütme sonrası inceleme gerek metalografik gerekse X-ışınları kırınım yöntemleri ile tespit edilmiştir. Bu amaçla sisteme sabit hacim oranında (%5) farklı sertlik değerlerinde SiC, Al₂O₃, V, Grafit ilaveleri yapılmıştır. Yapılan çalışma yapısal incelemede katkı maddesinin sertliğinin tek başına belirleyici olmadığını, katkı maddesinin öğütme sırasında büyüklüğünü muhafazasının daha etkin olduğunu göstermiştir. Bu açıdan yapılan ilaveler içerisinde en etkininin grafit ve Al₂O₃ olduğu gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler : Mekanik alaşımlandırma, atriitörle öğütme, X-ışınları profil analizi, magnezyum hidrür, hidrojen depolama

Mechanical alloying is becoming quite common as a method of improving the hydrogen storage properties of metal powders. This is particularly important in magnesium where the sorption, i.e. absorption and desorption rate is quite sluggish. So to improve the rate to values suitable for practical applications, an efficient method of structural refinement is necessary. In this study various additives are used to aid milling of magnesium powders. Milling is carried out with an attritor, additives are on a constant volume basis, (5 vol%). Additives investigated in this work, namely SiC, Al₂O₃, V, graphite are chosen so as to cover a wide hardness range. Structural refinement after milling are studied both metallographically and in terms of X-ray profile analysis. It is concluded that for efficient structural refinement the additive should be chosen not on the basis of its hardness, but rather whether or not it is preserved with an acceptable size during milling. Thus of the additives investigated in this work graphite and Al₂O₃ are found to be most effective.

Keywords: Mechanical alloying, attritor milling, X-ray profile analysis, magnesium hydride, hydrogen storage

GİRİŞ

Son yıllarda temiz enerji kaynaklarına hızlı bir yönelim gerçekleşmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu hidrojeni esas almakta ve hidrojenin üretimi depolanması ve değişik amaçlar için kullanımı ana çalışma konularını oluşturmaktadır [1,2]. Hidrojenin yakın gelecekte beklenen yaygınlıkta kullanılabilmesi için hidrojenin etkin tarzda depolanması çözüm bekleyen sorunlar arasındadır [2]. Hidrojenin metal hidrür olarak depolanabileceği, depolanan bu hidrojenin basınç/sıcaklık değişiklikleri ile arzu edildiğinde serbest bırakılabileceği bilinen bir husustur. Bu tür sistemlerde amaç birim hacimde olabildiğince yüksek miktarda hidrojeni gene olabildiğince düşük malzeme yoğunluklarında elde edebilmektir. Bu açıdan magnezyum özellikle dikkat çekicidir. Nitekim magnezyum metal hidrür olarak sıvılaştırılmış hidrojene kıyasla hidrojeni daha etkin depolayabilmektedir (sıvı hidrojenin 1.59 katı) [3]. Ayrıca magnezyum düşük yoğunluğu nedeni ile de diğer metal hidrürler arasında ön plana çıkmaktadır.

Hidrojen depolamada, çözüm bekleyen sorunlardan biri sorplama (depolama-serbest bırakma) hızıdır. Pratik uygulamalarda hidrojenin hızla depolanabilmesi ve depolanmış olan bu hidrojenin gene hızla sistemden alınabilmesi gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar (örneğin, [4]), özellikle sorplama kinetiğinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmış ve bu amaçla magnezyum çeşitli katkı maddeleri ile mekanik olarak alaşımlandırılmıştır.

Magnezyumun mekanik alaşımlandırılmasında metalik ilaveler yapılmış, örneğin Ni, V vb ve bu tür ilavelerin sorplama kinetiğini iyileştirmesi kimyasal faktörlere bağlanmıştır [5, 6]. Ancak yapılan son çalışmalarda sisteme oksit ilavesi yapılarak mekanik alaşımlandırma yapılmış ve bu ilavelerin de kinetiği iyileştirdiği tespit edilmiştir [7, 8]. Sonuç olarak magnezyumun mekanik alaşımlandırılması ile elde edilen yapılarda katkı maddelerin sorplama kinetiğini ne şekilde ve nasıl etkilediği konusunda tereddütler oluşmuştur. Bu etki kimyasal olabileceği gibi, sırf yapısal incelmeden kaynaklanan fiziksel bir etki sonucu da olabilir.

Bu çalışmada yukarıda belirtilen etki fiziksel temelli olarak ele alınmış ve bu amaçla magnezyuma farklı özelliklerde çeşitli ilaveler yapılmıştır. Aynı koşullarda yapılan mekanik alaşımlandırma sonrası elde edilen yapısal inceleme nicel yöntemlerle ölçülmüştür. Çalışmanın amacı en iyi yapısal incelemeyi mümkün kılan ilavenin tespiti ve bu şekilde hidrojen sorplama kinetiğini en iyi kılabilecek işlem koşullarının tespitidir.

MALZEME ve YÖNTEM

Bu çalışmada mekanik alaşımlandırma bir atritör yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde 6.5 mm çapında paslanmaz çelik bilyeler kullanılmış, toz/bilye oranı ağırlıkça 1/10 olarak seçilmiştir. Oksitlenmeyi önlemek amacıyla hazne bilye seviyesinin üstüne kadar alkolle doldurulmuştur (20 mL). Atritör 515 devir/dakika hızda çalıştırılmıştır. Öğütmeler 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada magnezyum hidrürü Al_2O_3 , SiC, V ve Grafit ilaveleri yapılmıştır. Bu amaçla %5'lik sabit hacim oranı verecek tarzda karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlara ve kullanılan tozlara ilişkin bilgiler Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Sistemler

Sistem	Ort. Parçacık Büyüklüğü (ilavenin)	ilave % hacim	ilave % ağırlık
MgH ₂ - SiC	≈5 μm	5	10
MgH ₂ - Al ₂ O ₃	≈5 μm	5	13
MgH ₂ -V	≈13 μm	5	18
MgH ₂ - G(Grafit)	≈60 μm	5	8
MgH ₂	≈15 μm		

Öğütme sonrası magnezyumda oluşan inceleme X-ışınları Scherrer yöntemi [9] ile ölçülmüştür. Bu amaçla Co K_a radyasyonu kullanılmış ve MgH₂ {112} kırınımı 63°-66° (2θ) aralığında 1/8 derece/dakika hızında hassas bir şekilde kaydedilmiştir. Elde edilen kırınımda kırınım genişliği, B_c, yarı yükseklikte radyan cinsinden ölçülmüştür. Cihazdan kaynaklanan genişlemeyi ölçmek amacıyla saf MgH₂ tozlarından ayrıca bir numune hazırlanmıştır. Sıkıştırma sonrası numune 350 °C'de 24 saat süreyle tavlanarak yapı olabildiğince irileştirilmiştir. Bu numuneden elde edilen genişleme, B_c, benzer şekilde ölçülmüş ve bu değer cihaz kökenli genişleme olarak kabul edilmiştir. Öğütme sonucu numunelerde oluşan gerçek yapısal genişleme,

$$(B_v)^2 = (B_t)^2 - (B_c)^2 \quad (1)$$

olarak hesaplanmıştır.

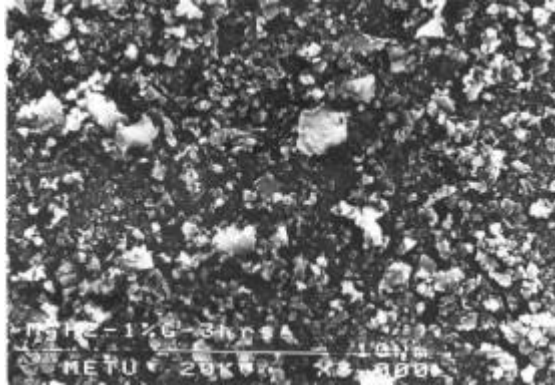
"Parçacık" boyutu, t , yapısal genişleme arasındaki ilişki Scherrer bağıntısı yardımı ile

$$t = (0.9 \lambda) / (B_y \cos q_B) \quad (2)$$

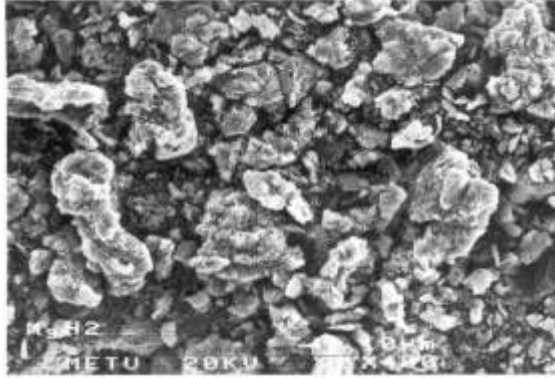
hesaplanmıştır. Bu bağıntıda, λ , x-ışını dalga boyunu; q_B , Bragg açısını; B_y , ölçülen yapısal genişlemeyi göstermektedir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

MgH₂'nin katkı maddesi kullanılmaksızın öğütme öncesi ve sonrası yapısı sırası ile Şekil 1 a ve b'de verilmektedir. Görüldüğü gibi öğütme sonrası tozda yer yer 2-3 mikron boyutunda nispeten iri parçacıklar yer almakta ancak yapının büyük çoğunluğu mikron veya mikronaltı parçacıklardan oluşmaktadır.



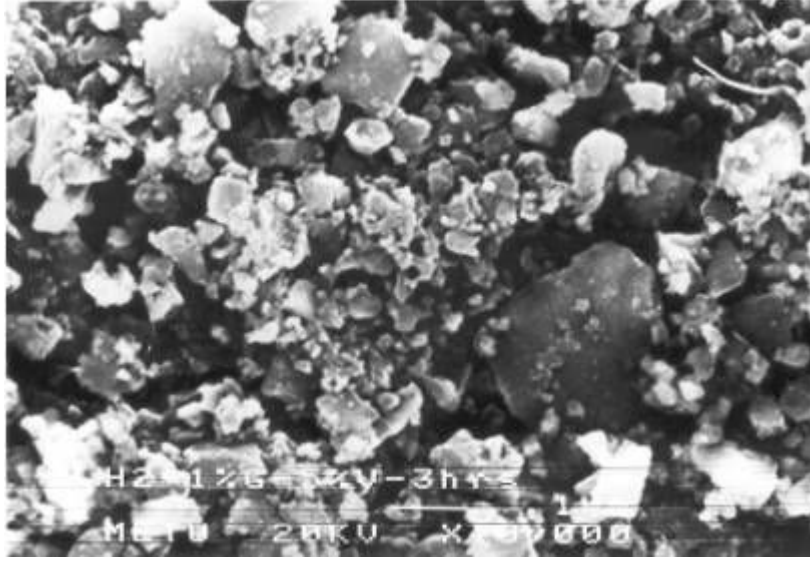
a



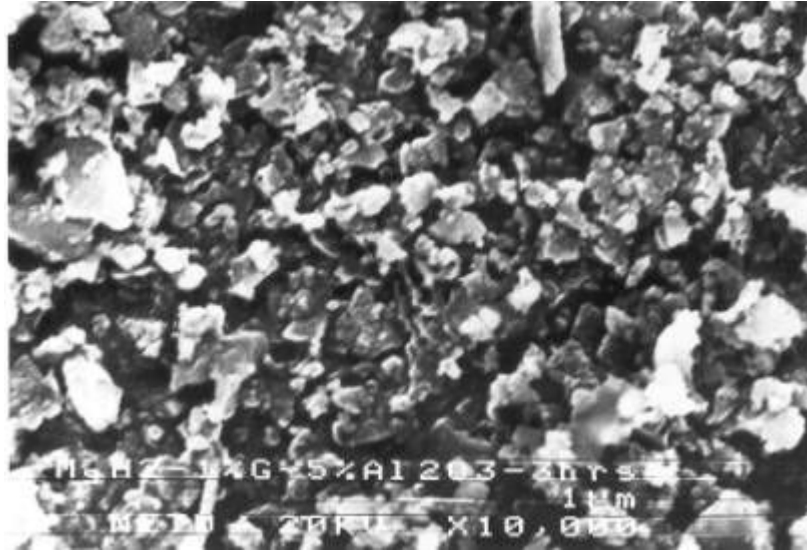
b

Şekil 1. MgH₂ Tozlarının Atritörle Öğütme Öncesi (a) ve Sonrası (b) Yapısı.

Katkı maddeleri ile öğütülen numunelerde gözlenen temel fark yapı içerisinde gözlenen nispeten iri parçacıkların azlığıdır. Buna bir örnek Şekil 2'de MgH₂-V için verilmektedir. Öğütme sonrası V, SiC ve Grafit ilavelerinde elde edilen yapılarda belirgin bir fark gözlenmemiş her üç numunenin de nispeten daha homojen olduğu tespit edilmiştir. Al₂O₃ ilavesinde elde edilen yapı Şekil 3'te verilmektedir. Bu yapı diğerlerine nispeten daha ince ve homojen bir görünüm sergilemektedir.

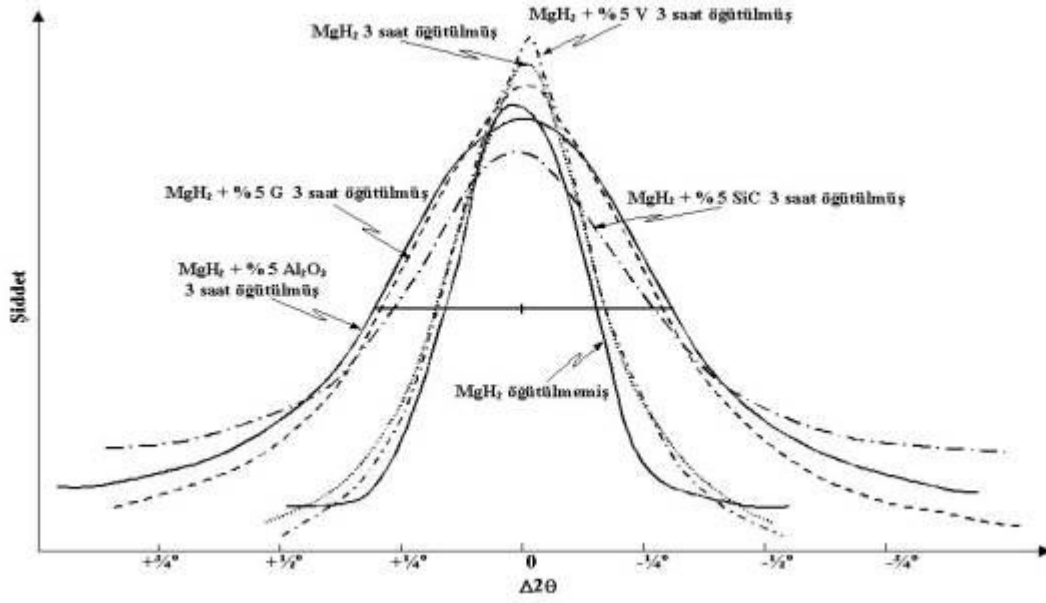


Şekil 2. MgH₂+ %5 V Tozlarının Atritörle Öğütme Sonrası Yapısı.



Şekil 3. MgH₂+ %5 Al₂O₃ Tozlarının Atritörle Öğütme Sonrası Yapısı.

Yapılan X-ışını ölçüm sonuçları Şekil 4 ve Tablo 2'de verilmektedir. Şekil 4 numunelerde tespit edilen (211) kırınım profillerini üstüste göstermektedir. Bu verilere göre numuneler için hesaplanan "yapısal boyut" değerleri Tablo II'de gösterilmiştir.



Şekil 4. MgH₂'de Katkı Maddelerinin İlavesi İle 3 Saat Öğütme Sonrası Co K_α Radyasyonu İle Tespit Edilen (211) Profilleri. Kırınımlarda Kayma Olduğundan Profiller Açısız Olarak Kaydırılmış ve Yarı Şiddetlerinde Çakıştırılmıştır, Bakınız Tablo 2.

Tablo 2. Atritörle Öğütülmüş Numunelerde MgH₂ 'nin (211) Kırınımlında Ölçülen Genişleme ve Bu Genişlemeye Göre Tespit Edilen Yapısal Boyut.

Sistem	$d_{(211)}$ (Angström)	Yarı Şiddette Genişlik(rad)	Yapısal Boyut (Angström)
MgH ₂ +5%Al ₂ O ₃ (3 saat öğütme)	1,683	0,02028	»204
MgH ₂ +5%G (3 saat öğütme)	1,682	0,01941	»216
MgH ₂ +5%SiC (3 saat öğütme)	1,683	0,01810	»236
MgH ₂ (3 saat öğütme)	1,675	0,01483	»312
MgH ₂ +5%V (3 saat öğütme)	1,679	0,01483	»312
MgH ₂ (öğütme öncesi)	1,679	0,01374	»352

Yapısal boyut değerleri kıyaslandığında V ilavesi yapısal incelmede saf öğütmeye oranla belirgin bir iyileştirme oluşturmamakta, bunun dışındaki diğer katkı maddelerinin tümü daha ince bir yapıya işaret etmektedir. Bu açıdan en iyi inceleme Al₂O₃ ve grafitçe gerçekleştirilmektedir. 3 Saat öğütme sonunda ortalama parçacık büyüklüğü sırası ile yaklaşık olarak 204 ve 216 angstromdur.

Bu çalışmada hazırlanan tüm numuneler aynı hacim oranında hazırlanmış ve bu şekilde katkı maddelerinin kendi özellikleri dışındaki diğer değişkenlerin sabit tutulması hedeflenmiştir. Bu durum katkı maddelerinin hepsinin aynı parçacık büyüklüğünde olması durumunda öğütülen toz başına aynı oranda katkı parçacığının sistemde mevcut olması anlamındadır. Yapılan deneylerde Al₂O₃ ve SiC katkıları aynı parçacık büyüklüğünde seçilmiştir (5 mikron). Vanadyum ilavesinde ise parçacıklar nispeten daha iridir (13 mikron), Grafitte ise yapısı gereği yaklaşık 60 mikron boyutunda levhalar şeklindedir. Bu koşullarda Al₂O₃ ve SiC katkılı numunelerin aynı geometrik koşullarda öğütüldüğü söylenebilir.

Koşulların aynı olması durumunda sert parçacıkların öğütmeye yardımcı olacağı ve daha iyi bir incelemeye yol açmasını beklemek doğaldır. Ancak yapılan deneyde bunu tam tersi

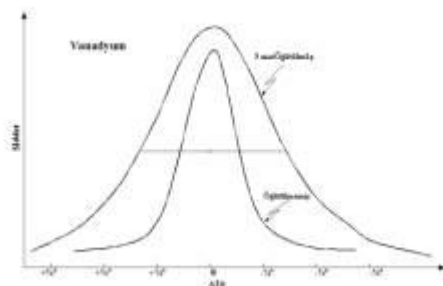
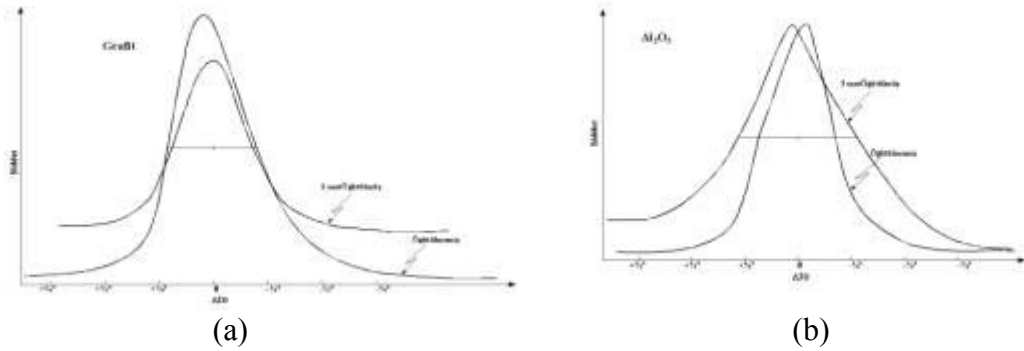
gözlenmiştir. SiC ilavesi yüksek sertliği ile daha ince bir yapı vermesi gerekirken, elde edilen yapı bu düzeyde sert olmayan alumina (yaklaşık SiC'un 2/3'ü sertlikte) ilavesi ile elde edilen yapıdan daha iri kalmıştır.

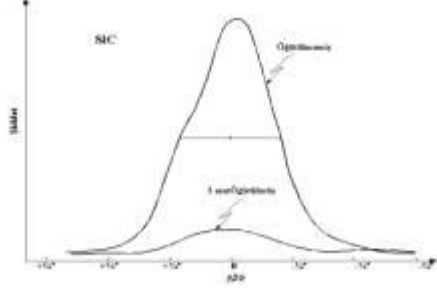
Grafit ilavesinin alumina ilavesi ile kıyaslanabilecek düzeyde bir incelmeye yol açmış olması şaşırtıcı bulunmuştur. Bilindiği gibi grafit Al_2O_3 ve SiC'den farklı olarak yapıda sert bir faz görünümünden daha çok grafit levhaların birbiri üstünde kolaylıkla kaymasından kaynaklanan yağlayıcı bir etkiye sahiptir. Bu etkinin sert paraçacıklarla kıyaslanabilir düzeyde bir incelmeye yol açmış olması mekanik alaşımlandırmada yapısal oluşumun ne denli karmaşık faktörleri içerdiğinin bir göstergesidir.

Yapısal incelemede oluşan bu karmaşıklığa açıklık getirmek amacıyla öğütme sonrası katkı maddelerinde oluşan yapısal boyut değişiklikleri de X-ışınları ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmektedir. Yarı yükseklikteki kırınım genişlikleri kıyaslandığında öğütme sonucu en az etki grafit ve Al_2O_3 te oluşmakta ve bunları takiben V ve en fazla etki de SiC gözlenmektedir. Öğütme sonrası SiC nerdeyse yapısal boyut olarak nano/amorf düzeyine yaklaşmıştır. Bu değerler grafit ve Al_2O_3 'ün çok fazla etkilenmeden öğütme sırasında sistemde kaldıklarını ancak V ve özellikle de SiC'un öğütücü olarak katılmalarına rağmen kendilerinin öğütüldüğünü göstermektedir.

SiC'ün yüksek sertliğine rağmen öğütmede Al_2O_3 kadar başarılı olmayışı büyük bir ihtimalle öğütme sırasında etkin büyüklüğünü muhafaza edememesinden kaynaklanmaktadır. Büyüklüğü muhafaza etmenin önemi grafitçede doğrulanmaktadır. Grafit nispeten yumuşak yapısına rağmen etkin büyüklüğünü öğütme sırasında bir şekilde korumuş ve öğütmeyi kolaylaştırıcı katkı maddesi olarak işlevini yerine getirebilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen tozlar için tespit edilen emilme ve serbest bırakma eğrileri Şekil 6'da verilmektedir. Şekillerde görüleceği üzere öğütülmüş tüm tozlarda öğütülmemiş MgH_2 'ye kıyasla belirgin bir hızlanma mevcuttur. Hızlanma açısından en iyi sonucu veren ilaveler Al_2O_3 ve grafitir.





(c)

(d)

Şekil 5. MgH_2 'nin 3 Saat Öğütülmesi Sonunda Katkı Madde İlavelerinde Tespit Edilen X-Işını Kırınım Profilleri. Bu Profiller Katkı Maddelerine Kıyaslamalı Olarak Çizilmiştir.

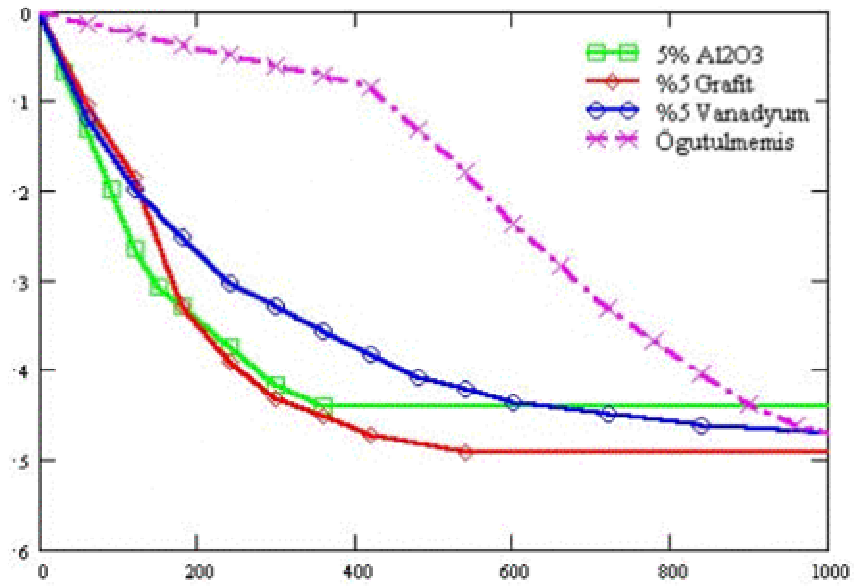
a) Grafit; (002)

(110)

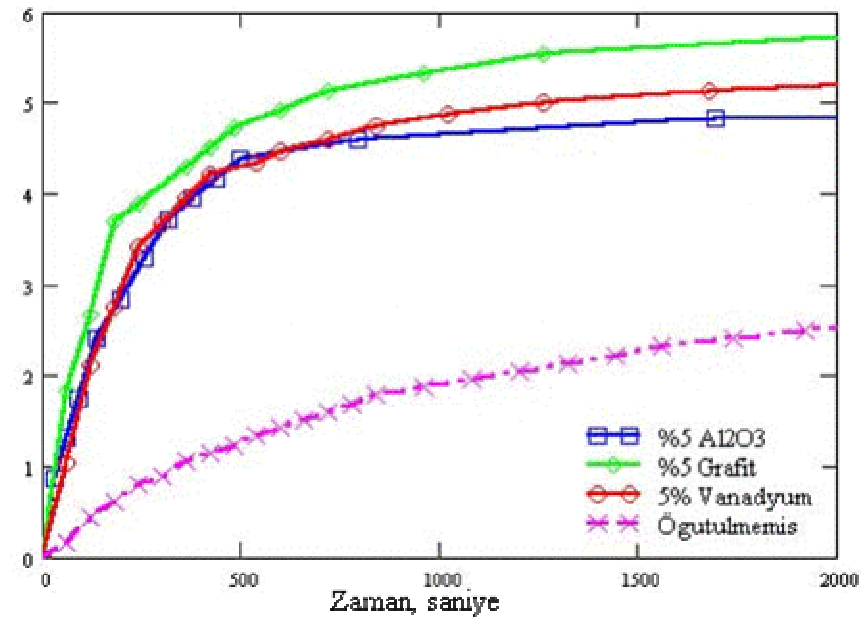
b) Al_2O_3 ; (116)

d) SiC; (110)

c) Vanadyum;



(a)



(b)

Şekil 6. Mekanik Alaşımlandırılmış ve Saf MgH₂'de Sorplama, Geriburakım (A), Emilim (B) Hızı Karşılaştırması.

Şekil 6. Mekanik Alaşımlandırılmış ve Saf MgH₂'de Sorplama; Geriburakım (A), Emilim (B) Hızı Karşılaştırması.

SONUÇ

Hidrojen depolama özelliklerini geliştirmek amacıyla magnezyum hidrür değişik ilavelerle atritörle öğütülmüş ve ilavelerin yapısal incelmeye etkisi değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma hidrojenin emilim ve geri bırakım hızının magnezyumun öğütülmesi ile iyileştiğini doğrulamıştır.

İlavelerin yapılması ile öğütmenin etkinliği metallografi ve X-ışınları profil analizi ile tespit edilmiştir. Bu tespitler;

- i. İnceltmede, ilave sertliğinin tek başına belirleyici olmadığını,
- ii. Etkin inceleme için öğütme sırasında ilave büyüklüğünün muhafazasının daha önemli olduğunu,

göstermiş ve incelenen katkı maddeleri içersinde en iyi incelmeyi grafit ve Al_2O_3 'ün oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, ODTÜ (AFP 2001-07-02-00-15 , BAP 2002-07-02-00-47) ve TÜBİTAK (MİSAG 213) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

1. **Momirlan M., Veziroğlu T.N.**, "Current Status of Hydrogen Energy", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 6, pp. 141-179, 2002.
2. **Dantzer P.**, "Metal Hydride Technology: A Critical Review", Topics in Applied Physics, Vol. 73, pp. 273, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
3. **Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V.**, "Magnesium and Magnesium Alloy Hydrides", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11, pp. 169-192, 1986.
4. **Huot J., Liang G., Boily S., Van Neste A., Shulz R.**, "Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball milled Mg hydride", J Alloys and Compounds, Vols. 293-295, pp. 495-500, 1999.
5. **Oerlich W., Klassen T., Bormann R.**, "Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials", J. Alloys and Compounds, Vol. 315, pp 237-242, 2001.
6. **Liang G., Huot J., Boily S., Van Neste A., Shulz R.**, "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm systems", J Alloys and Compounds, Vol. 292, pp. 247-252, 1999.
7. **Oerlich W., Klassen T., Bormann R.**, "Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg", J. Alloys and Compounds, Vol. 322, pp L5-L9, 2001.
8. **Wang P., Wang A.M., Zhang H.F., Ding B.Z., Hu Z.Q.**, "Hydrogenation characteristics of Mg-TiO₂ composite", J. Alloys and Compounds, Vol. 313, pp 218-223, 2000.
9. **Warren B.E., Biscoe J.**, J. Am. Ceram. Soc. Vol.21, p. 49, 1938.