

Mühendislik Malzemeleri

Mekatronik Mühendisliđi
Atomik Mesafe



Doç. Dr. Rıdvan YAMANOĐLU

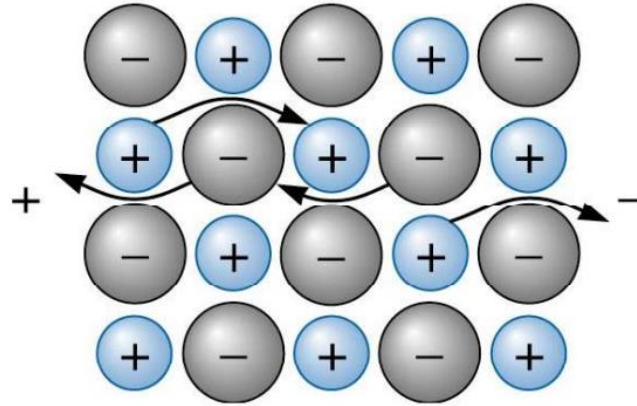
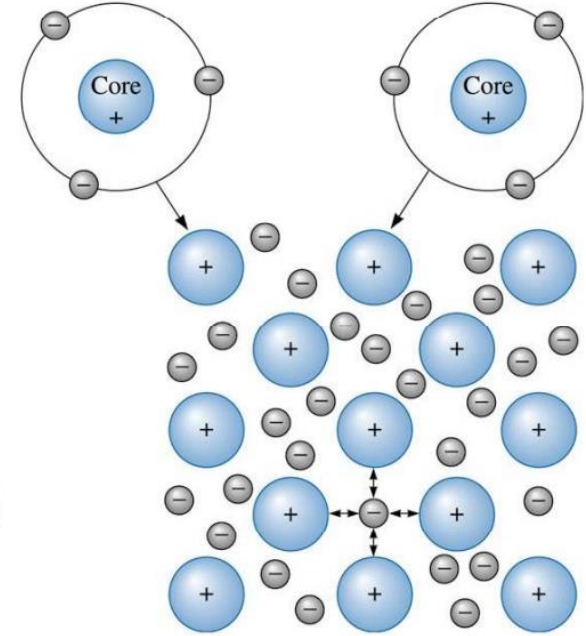
DERS 3

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

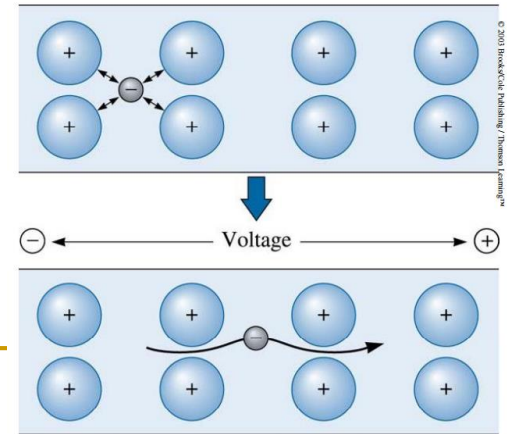
Örnek:

Metalik ve iyonik bağa sahip malzemelerin elektrik iletkenliğini tartışınız.

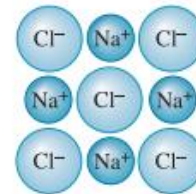
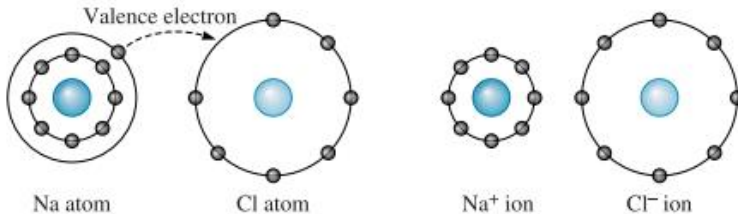
İyonik malzemelerde elektrik iletkenliği iyonların hareketi ile olur. İyonların boyutlarındaki farklılıklar nedeniyle hareketleri elektronlar kadar kolay değildir.



© 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™



© 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

İki element arasındaki bağı iyonik özellikte olma yüzdesi elementlerin elektronegativite değerlerine bağlıdır.

The wider the separation (both horizontally—relative to Group IVA—and vertically) from the lower left to the upper right corner (i.e., the greater the difference in electronegativity), the more ionic is the bond. Conversely, the closer the atoms are together (i.e., the smaller the difference in electronegativity), the greater is the degree of covalency.

PAULING EŞİTLİĞİ Farklı A B elementlerinin oluşturacağı bileşiğin iyonik karakterini belirlemek için kullanılır.

$$\% \text{ iyonik özellik} = \left\{ 1 - \exp \left[-(0.25) \left(X_A - X_B \right)^2 \right] \right\} \times 100$$

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

1 H 2.2																	2 He
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.4	9 F 4.0	10 Ne
11 Na 0.9	12 Mg 1.2											13 Al 1.5	14 Si 1.9	15 P 2.2	16 S 2.6	17 Cl 3.1	18 Ar
19 K 0.9	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.6	26 Fe 1.8	27 Co 1.9	28 Ni 1.9	29 Cu 1.9	30 Zn 1.7	31 Ga 1.8	32 Ge 2.0	33 As 2.2	34 Se 2.6	35 Br 2.9	36 Kr
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.3	41 Nb 1.6	42 Mo 2.1	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.3	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.8	50 Sn 1.8	51 Sb 2.0	52 Te 2.1	53 I 2.6	54 Xe
55 Cs 0.8	56 Ba 0.9	57 La 1.1	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 2.3	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.3	79 Au 2.5	80 Hg 2.0	81 Tl 1.6	82 Pb 1.9	83 Bi 2.0	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

Lanthanides	57 La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm	62 Sm 1.17	63 Eu	64 Gd 1.20	65 Tb	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb	71 Lu 1.0
-------------	------------------	------------------	------------------	------------------	----------	------------------	----------	------------------	----------	------------------	------------------	------------------	------------------	----------	-----------------

Actinides	89 Ac 1.1	90 Th 1.3	91 Pa 1.5	92 U 1.7	93 Np 1.3	94 Pu 1.3	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-----------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

SiO₂ kovalent ve iyonik bağ içerir. % iyonik bağ oranını hesaplayın.

Silisyumun elektronegativitesi 1.8 oksijenin ise 3.5:

$$\text{Kovalent bağ fraksiyonu} = \exp[-0.25(3.5 - 1.8)^2] = \exp(-0.72) \\ = 0.486$$

Kovalent bağ yapısının yarısı içerir, bu bağların yöne bağımlılığı silikanın yapısında yinede önemli bir role sahiptir.

Soru: Pauling eşitliğini kullanarak GaAs (3-5) yarı iletken bileşiğinin iyonik karakterlerini hesaplayın. Elektronegatif değerlikleri $X_{\text{Ga}}=1.8$, $X_{\text{As}}=2.2$

Cevap:

$$\% \text{ İyonik Karakter} = (1 - e^{(-1/4)(1.8-2.2)^2})(\%100) \\ = (1 - e^{(-1/4)(-0.4)^2})\%100 = (1 - 0.96)\%100 = \%4$$

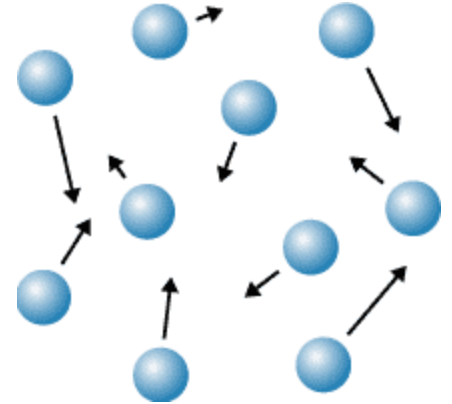
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

Cisimler, sahip oldukları atomların yaptıkları farklı bağlar ile bir arada dizilmeleri sonucu oluşur.

Bu diziliminin nasıl gerçekleştiğinin anlaşılması için atomları dengede tutan itme ve çekme kuvvetlerinin etkisinin bilinmesi gerekir.

Atomlar itme ve çekme kuvvetlerinin eşit olduğu yani dengede olduğu konumda sıralanırlar. Bu nokta da potansiyel enerjileri minimumdur.



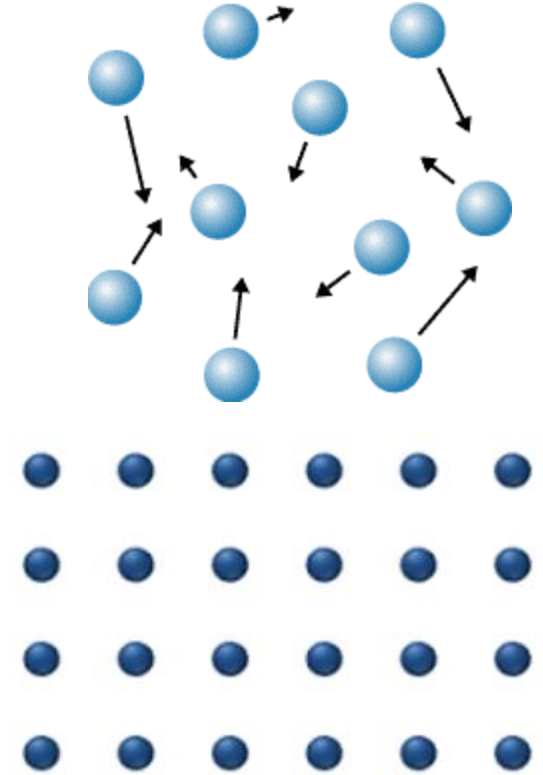
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

Atomlararası itme-çekme kuvvetlerinin eşit ve potansiyel enerjinin minimum olduğu denge konumu atomlar arasındaki uzaklığı belirler.

Aralarında bağ bulunan belirli bir atom çifti için bu uzaklık kesindir. Bu uzaklığı değiştirmek için enerji gerekir.

Yani, denge mesafesine gelen atomları tekrar ayırmak için enerji gerekir. Potansiyel enerjinin minimum olduğu bu değere Bağ Enerjisi denir. Bu nedenle atomlar yandaki gibi dizilirler.



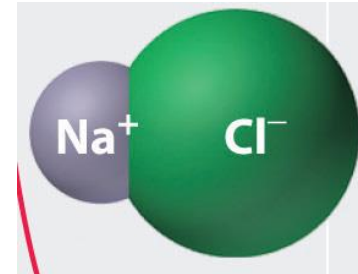
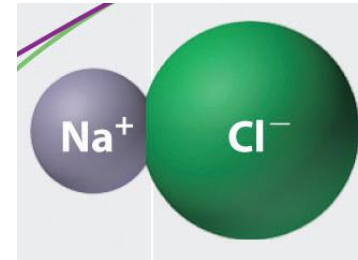
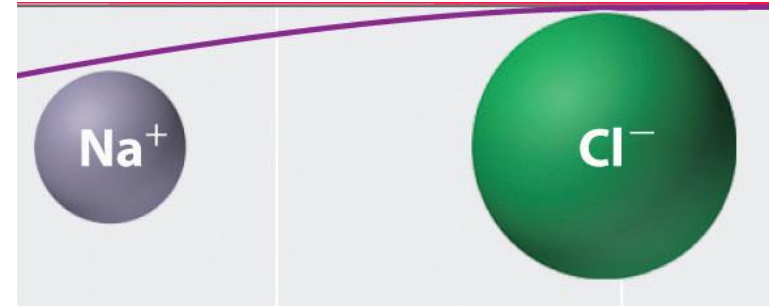
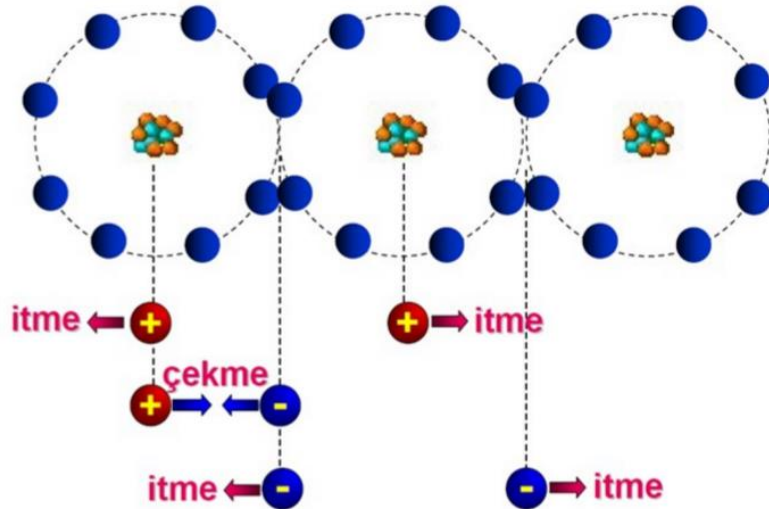
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

İtme ve çekme kuvvetleri

Çekme kuvvetleri atomları birbirlerine doğru çeker.

Atomlar birbirlerine çok yaklaşırsa karşılıklı olarak birbirlerini iterler.



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

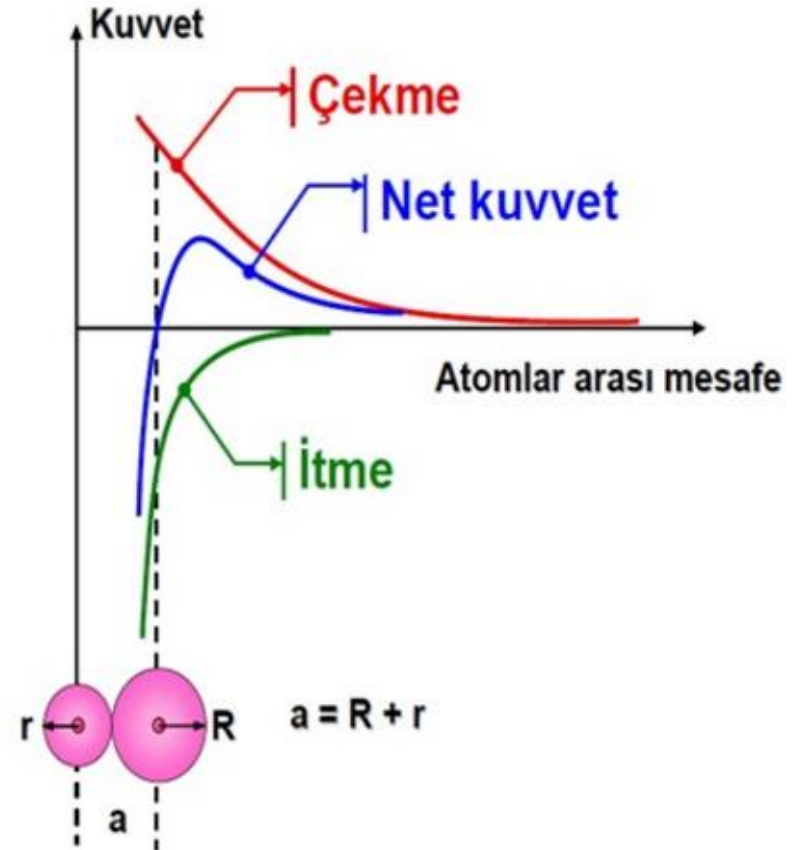
ATOMLARARASI MESAFE

İtme ve çekme kuvvetlerinin dengelendiği potansiyel enerjinin minimum olduğu uzaklığa atomlar arası mesafe denir.

Eğrilerde elektrostatik çekme ve itme kuvvetleri görülmektedir.

Enerjinin minimum olduğu bu konumda atomlar en kararlı durumdadırlar.

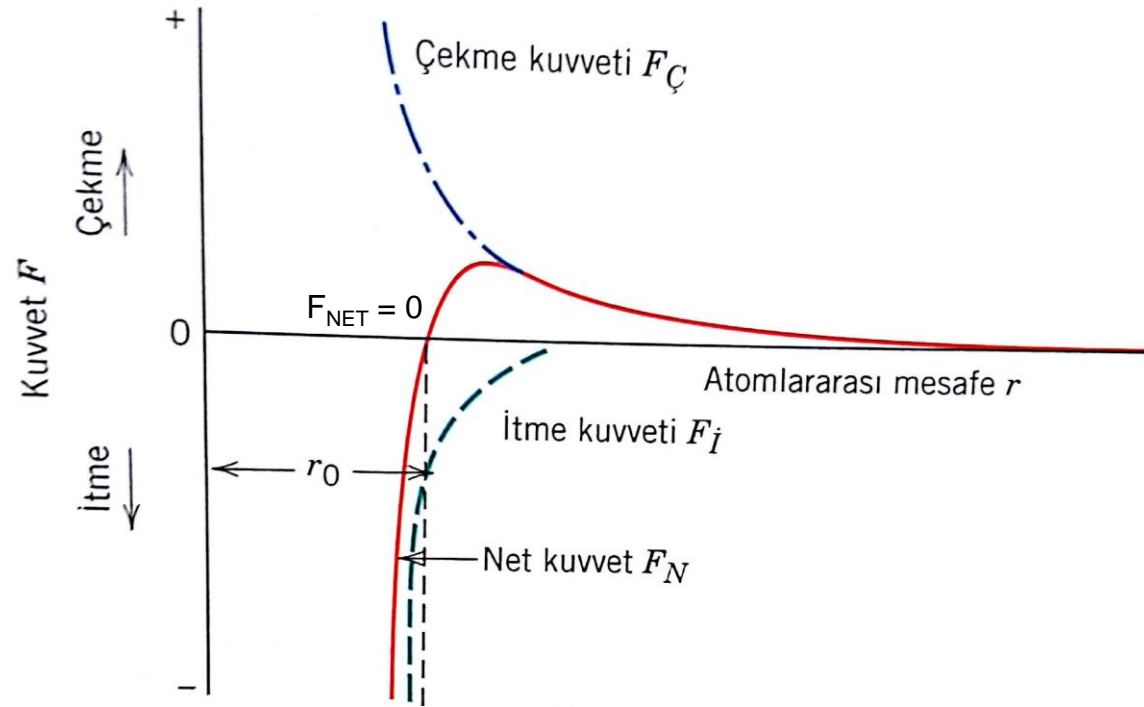
$$F_N = F_I + F_C$$



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

Atomlararası mesafe çok büyük olduğunda birbirleri üzerine etki edemezler ve aralarındaki etkileşim ihmal edilebilir. Mesafe azaldıkça birbirlerine kuvvet uygularlar (F_C ve F_I). Her bir kuvvetin büyüklüğü ara mesafenin bir fonksiyonudur. F_C iki atom arasında mevcut bağ tipi ile ilgilidir. F_I negatif yüklü elektron bulutları arasındaki etkileşimden kaynaklanır.



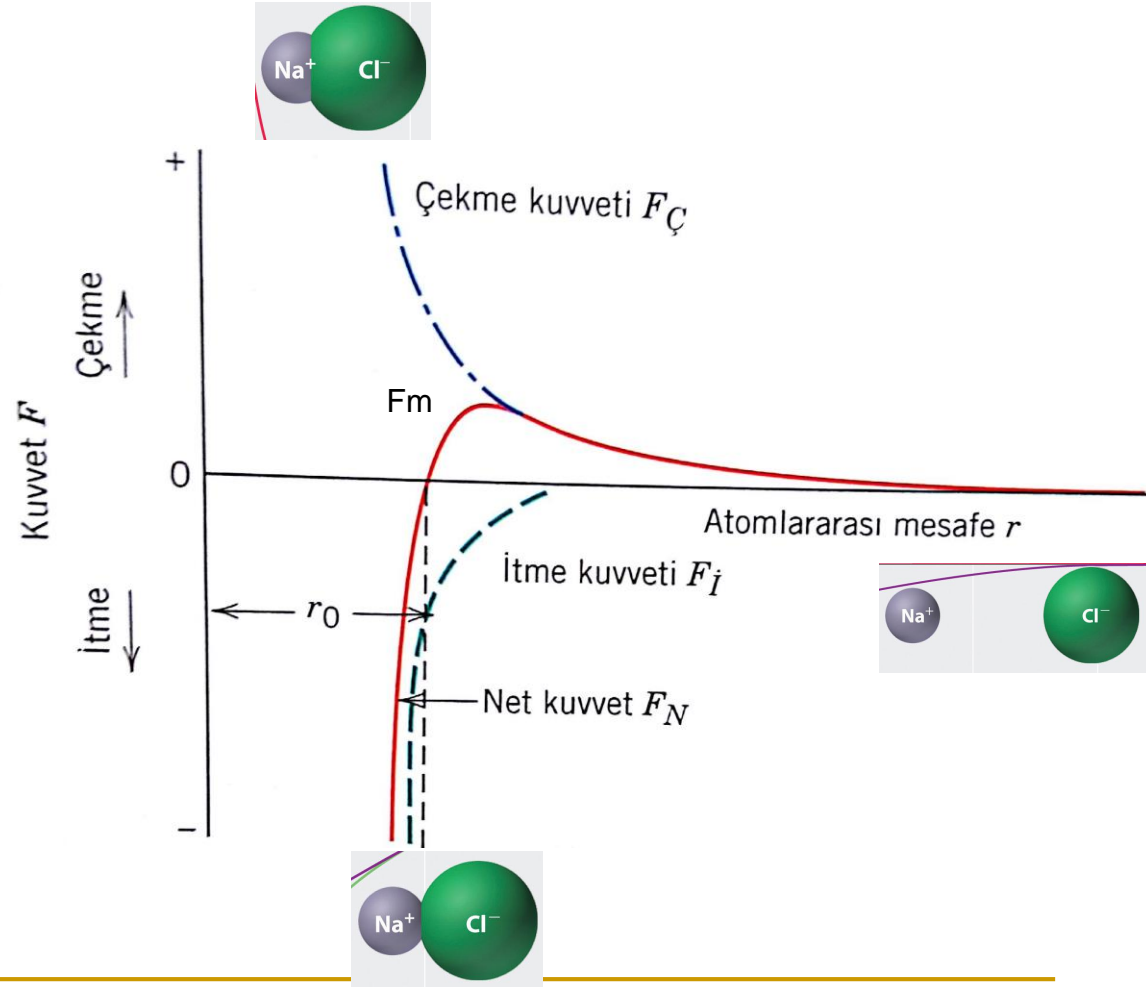
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

İki atom çekme kuvvetlerinin etkisi ile birbirine çok yaklaşırsa, iki atomun elektron bulutları üst üste biner ve elektronların yoğunlaştığı bir bölge oluşur. Aynı işaretli elektronlar arasında itme kuvvetleri baskın hale gelir.

r_0 atomlararası olabilecek en kısa mesafe.

F_m , kohesif kuvvet, atomlararasıdaki bağı koparmak için gerekli maksimum kuvvet.



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

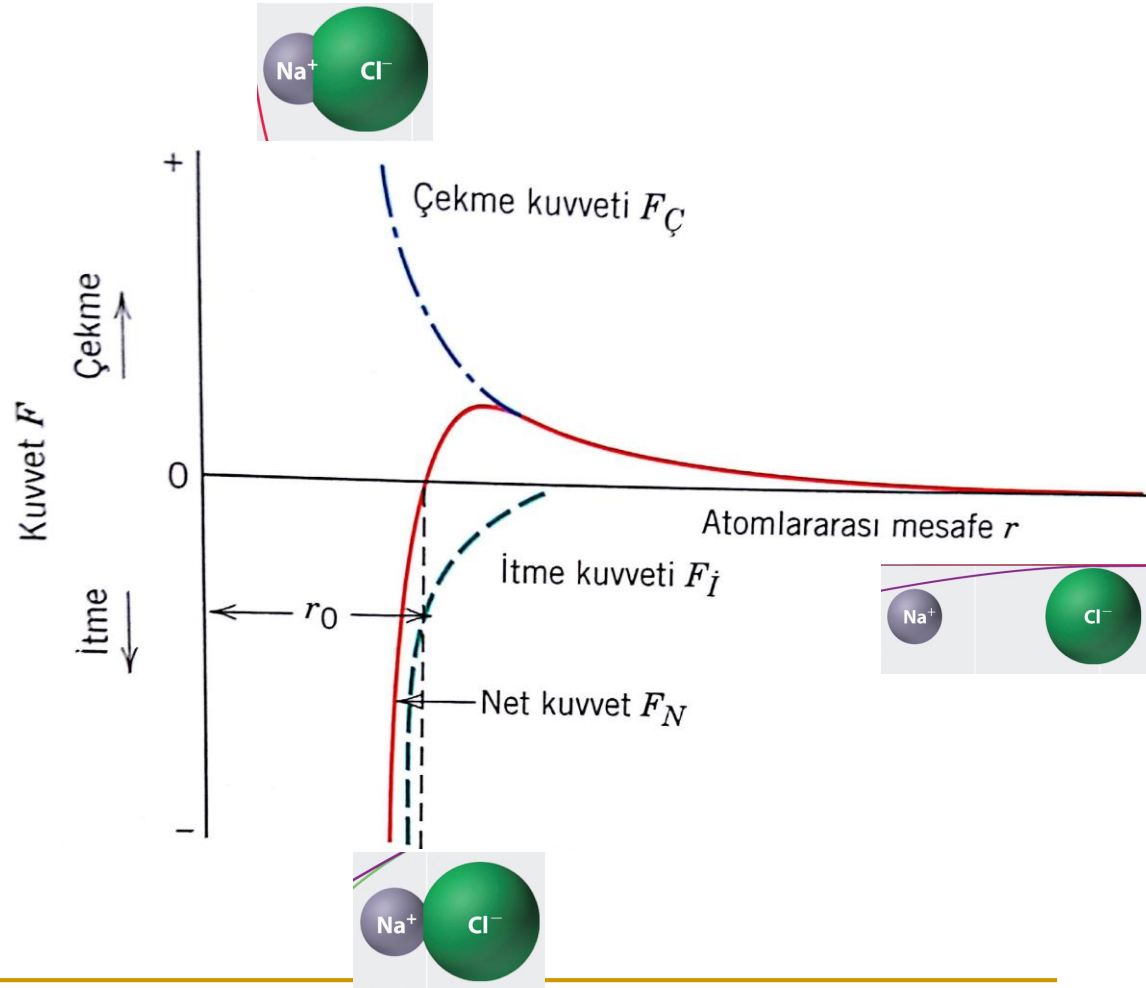
ATOMLARARASI MESAFE

İki atom arasındaki net kuvvet, itme ve çekme kuvvetlerinin bileşenlerinin toplamına eşittir.

$$\mathbf{F}_N = \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_C$$

Çekme ve itme kuvveti eşit olduğunda net kuvvet sıfır olacaktır.

$$\mathbf{F}_i + \mathbf{F}_C = \mathbf{0}$$



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

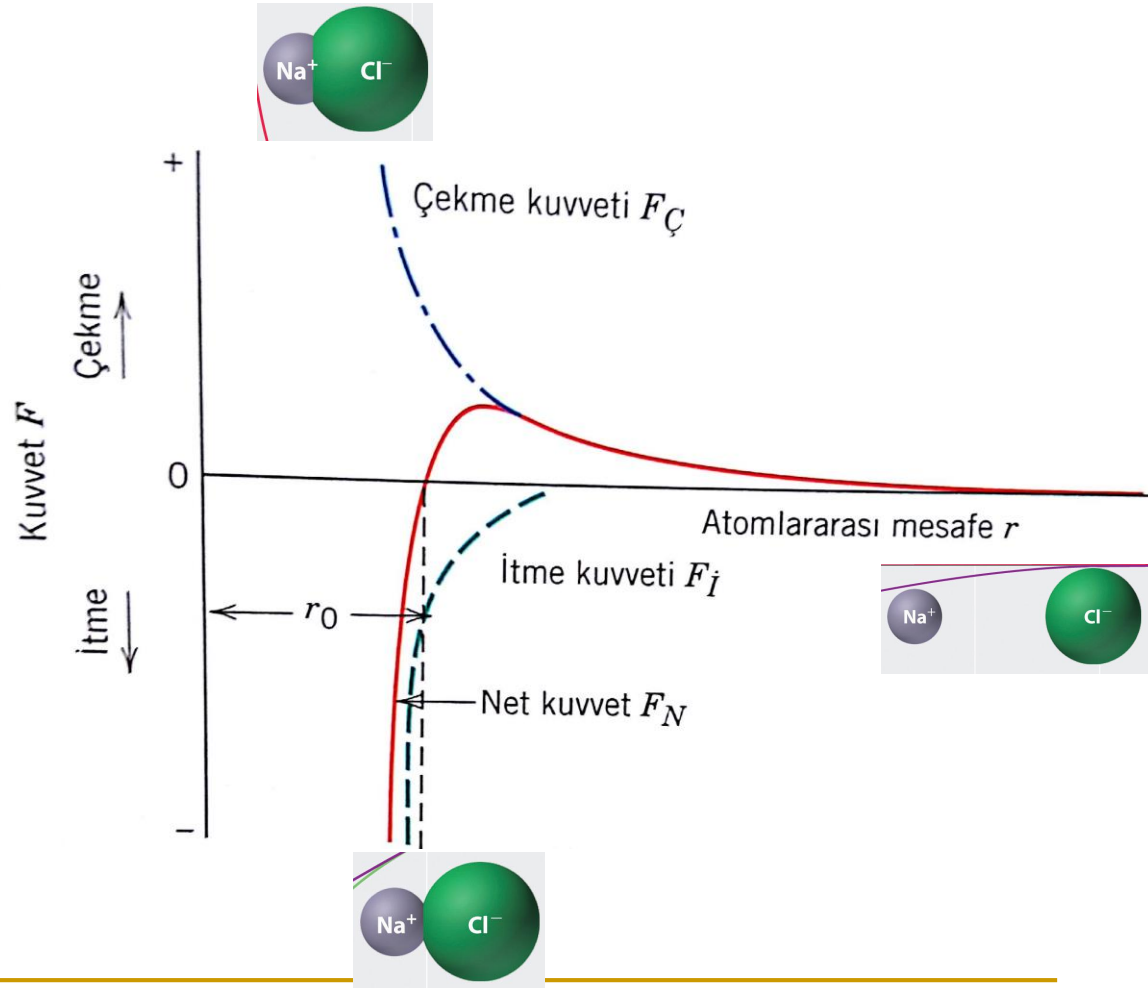
ATOMLARARASI MESAFE

Çekme kuvveti atomlararası mesafe ile ters orantılıdır.

İtme kuvveti atomlar birbirine çok yaklaşıncaya etkindir.

Aralarında bağ bulunan belirli bir atom çifti için bu uzaklık kendine has ve kesindir. Bu mesafeyi değiştirmek için çok büyük enerji gerekir.

Örneğin, demir için bahsedilen atomlararası mesafeyi %1 oranında değiştirmek için 1 mm^2 ye 210 kg yük uygulamak gerekir.

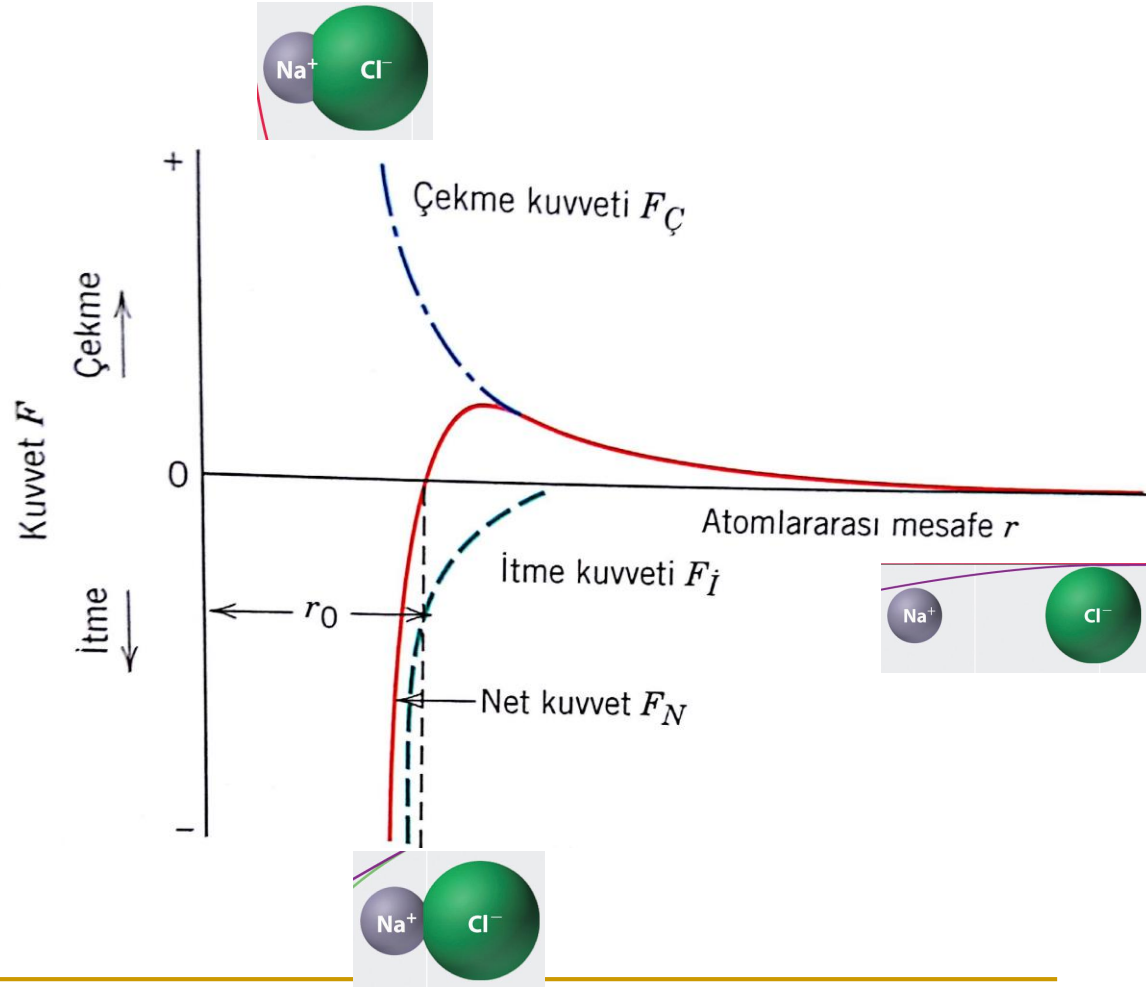


Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

Atomlararası denge mesafesi atom veya iyon çiftleri için çok net belirli bir uzaklıktır ve kendine has bir değer içerir. Denge konumundan uzaklaştırma veya yakınlaştırma için çok yüksek kuvvet uygulamak gerekir.

Birçok atom için denge mesafesi yaklaşık 0,3 nm'dir. Atomlar bu konuma geldiklerinde uzaklaşma durumu için çekme, yaklaşma durumu içinse itme kuvveti oluşur.



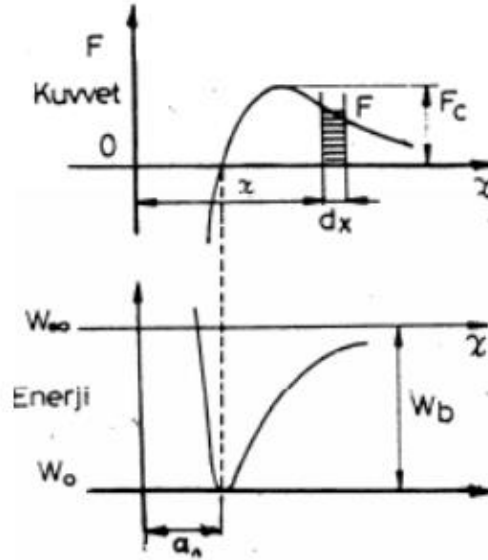
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

Atomlararası uzaklığı değiştirme için bağ kuvvetleri nedeniyle enerji uygulamak gerekir.

Uzaklığı x 'den dx kadar arttırmak için yapılacak enerji $dE = Fdx$ olarak ifade edilir.

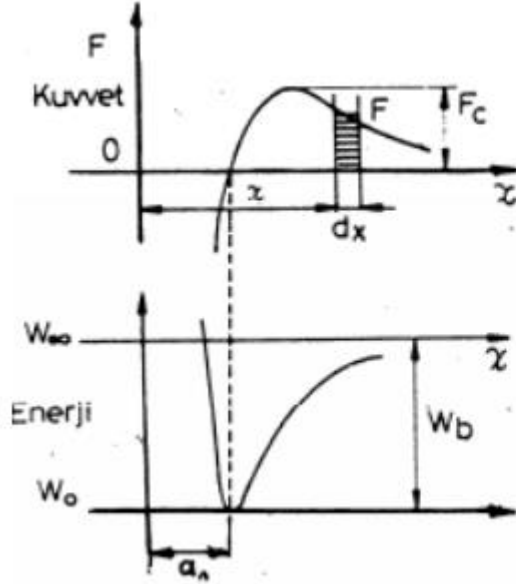
Bu sebeple gerekli enerji F-x eğrisi altında kalan alana eşittir.



$$W_b = \int_{x_0}^{\infty} F dx$$

W_b = atomlar arası bağ enerjisi
(kohesif enerji)

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki



$$W_b = \int_{x_0}^{\infty} F dx$$

W_b = atomlar arası bağ enerjisi
(kohesif enerji)

- Atomlar arası uzaklığı x 'den dx kadar artırmak için gerekli enerji :

$$dw = Fdx \Rightarrow F = \frac{dw}{dx}$$

- $x=x_0$ 'da $F=0$ olduğuna göre, denge hali için

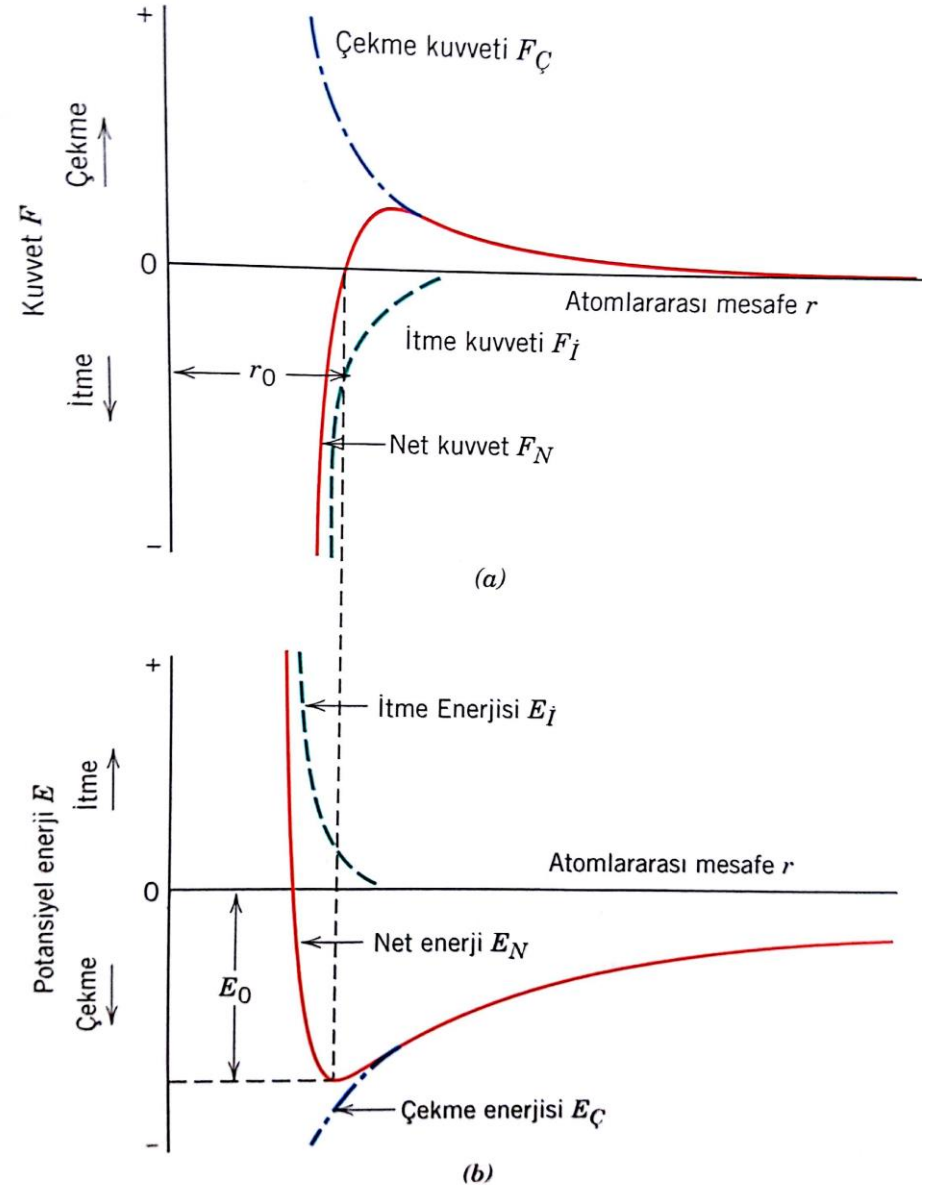
$$\frac{dw}{dx} = 0 \quad \text{Türevin sıfır olduğu yer eğrinin yön değiştirdiği yerdir}$$

Yani enerji minimum olur. Bu minimum enerjiye **potansiyel enerji çukuru** denir.

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

Bağ enerjisinin aşılması gerektiğinden kuvvet yerine potansiyel enerjiyi dikkate almak tercih edilir.



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

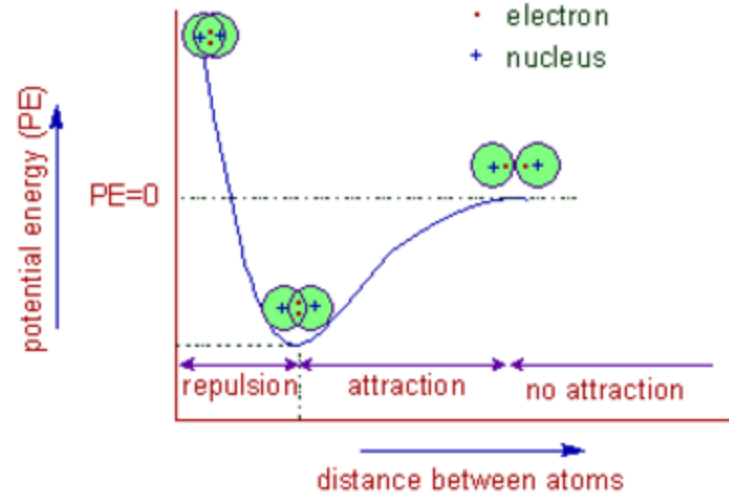
Net enerji eğrisindeki minimum nokta, eğerde r_0 denge mesafesine karşılık gelir.

Atomları birbirlerinden sonsuz mesafe uzaklaştırmak için gerekli enerji E_0 bağ enerjisidir ve bu minimum noktadaki enerjiye denk gelir.

Atomlar veya iyonlar birbirlerinden belirli bir denge mesafesinde ayrılırlar. Bu mesafe minimum atomlararası enerjiyi gerektirir.

Farklı bağlarda bağ enerjileri

Bağ Cinsi	Bağ Enerjisi (Kkal/mol)
İyonik	150-370
Kovalent	125-300
Metalik	25-200
Van der Waals	<10



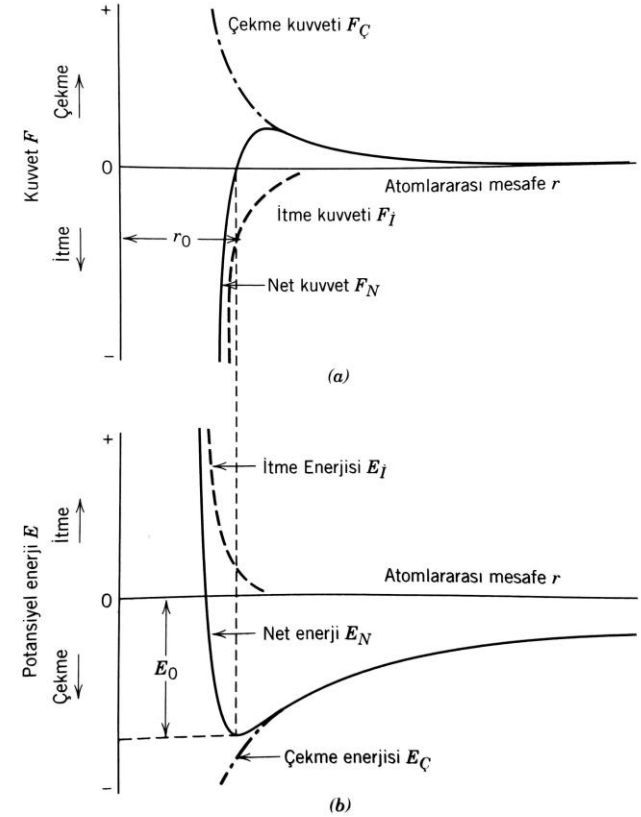
ATOMLARARASI MESAFE

E_0 bağ enerjisinin büyüklüğü ve enerjinin atomlararası mesafe ile değişimi atomlararası bağ tipine bağlı olarak malzemedan malzemeye değişir.

Birçok malzeme özellikleri E_0 bağ enerjisi eğrisinin şekline ve bağın tipine bağlıdır.

Yüksek bağ enerjisine sahip metaller yüksek ergime sıcaklığına sahiptirler.

Oda sıcaklığında katılar yüksek, sıvılar orta ve gazlar düşük bağ enerjisine sahiptir.

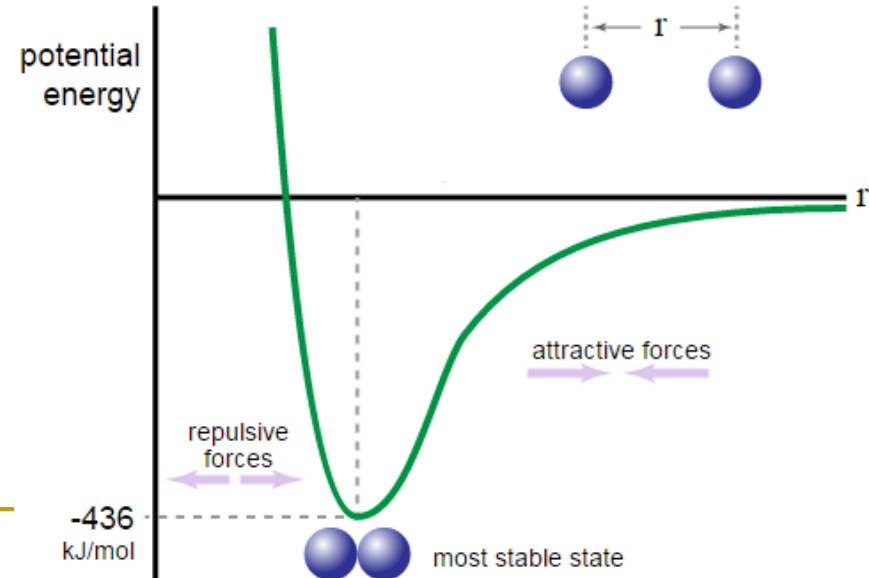
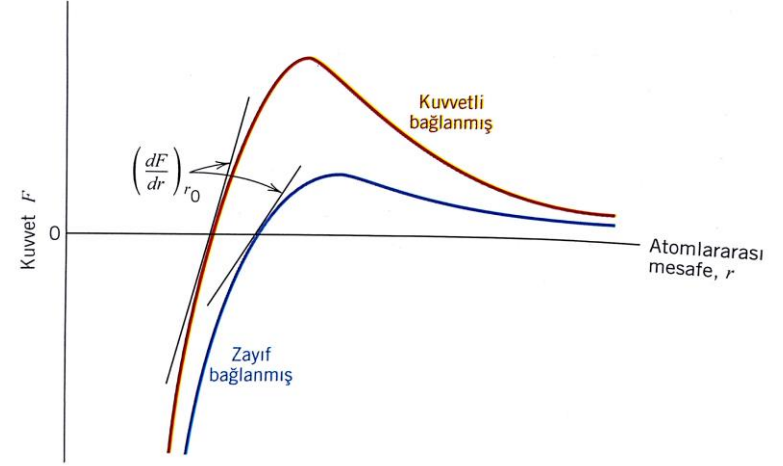


Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

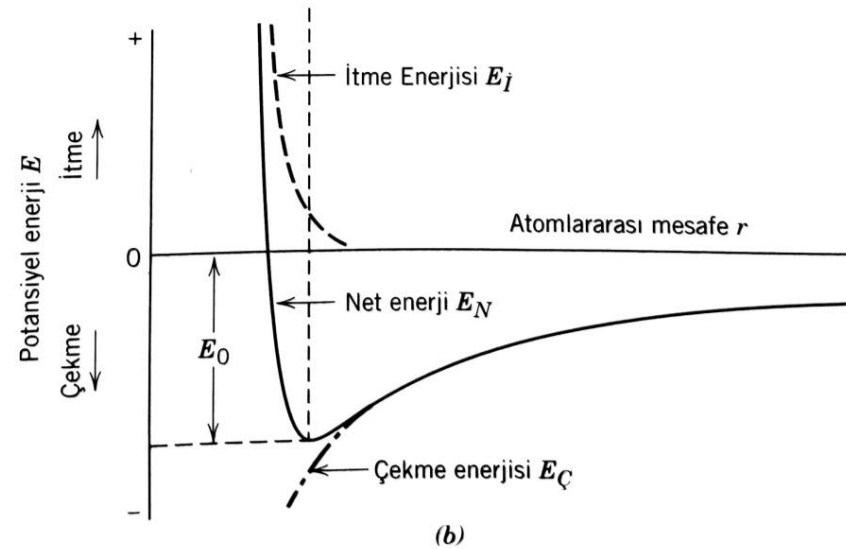
Malzemenin rijitliği o malzemenin F-r eğrisinin şekline bağlıdır.

Yüksek rijitlikteki malzemelerin eğrisi $r=r_0$ konumunda diktir



ATOMLARARASI MESAFE

Bir malzemenin ısıtma sonrası ne kadar genişlediği ve soğutma sonrası ne kadar büzüldüğü (malzemenin ısıl genişleme katsayısı) E_0 bağ enerjisinin r_0 atomlararası mesafeyle değişim eğrisinin şekline bağlıdır. Derin ve dar enerji çukuru yüksek bağ enerjisine, düşük genişleme katsayısına işaret eder.

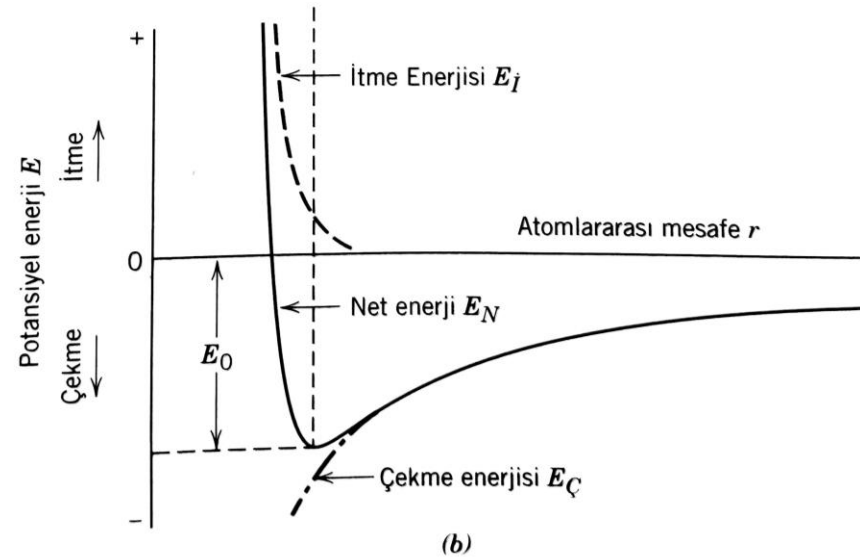


ATOMLARARASI MESAFE

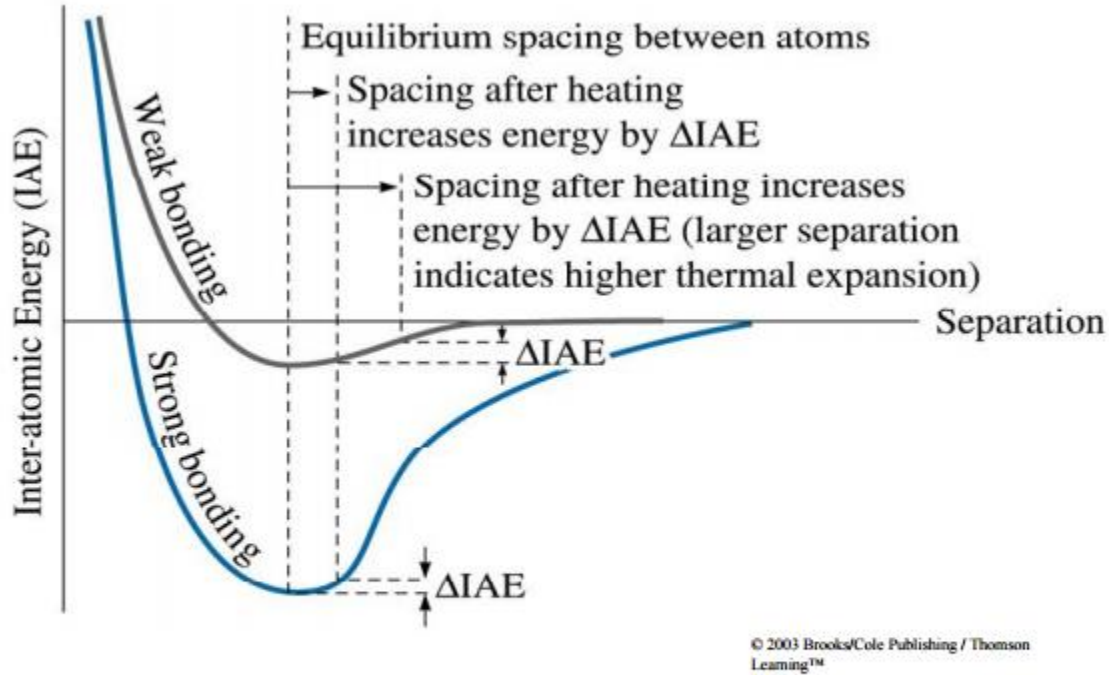
$T = 0$ K Potansiyel enerji minimum, atomlararası mesafe minimum

$T > 0$ Isıl enerji ile atomlar titreşmeye başlar, iki atom arasındaki uzaklık sürekli değişir yani itme kuvvetleri çekme kuvvetlerinden daha etkilidir.

$T = 0$ ile herhangi bir T (K) arasındaki atomlararası uzaklık farkı ısıl genleşme olarak tanımlanır.



ATOMLARARASI MESAFE

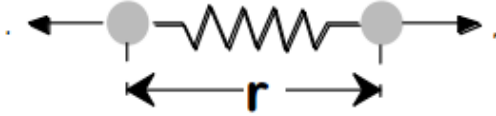


Şekil. Atomlar arası enerji (inter-atomic energy, IAE)-iki atomun ayrılma eğrileridir. Eğrinin eğiminin güçlü ve derin olduğu malzeme düşük lineer ısı genleşme katsayısına sahiptir.

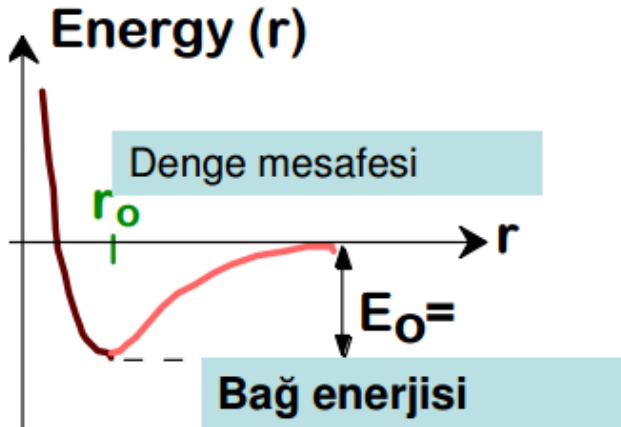
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

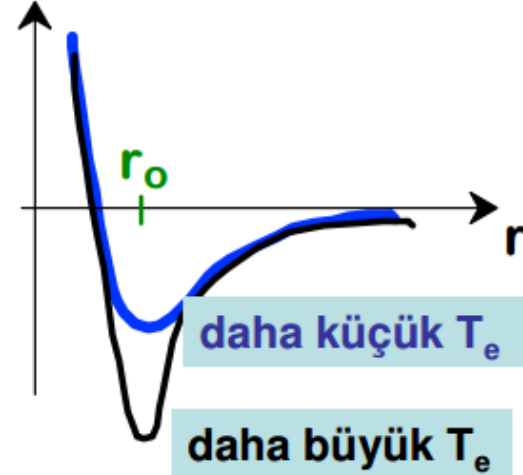
- Bağ uzunluğu,



- Bağ enerjisi, E_0



- Ergime sıcaklığı, T_e
Energy (r)



E_0 arttıkça T_e artar.

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

ATOMLARARASI MESAFE

Seramik

(Iyonik ve kovalent bağ):

Büyük bağ enerjisi

büyük T_e
büyük E
küçük α

Metal

(Metalik bağ):

Değişken bağ enerjisi

orta T_e
orta E
orta α

Polimer

(kovalent & ikincil):

Yöne bağlı özellikler

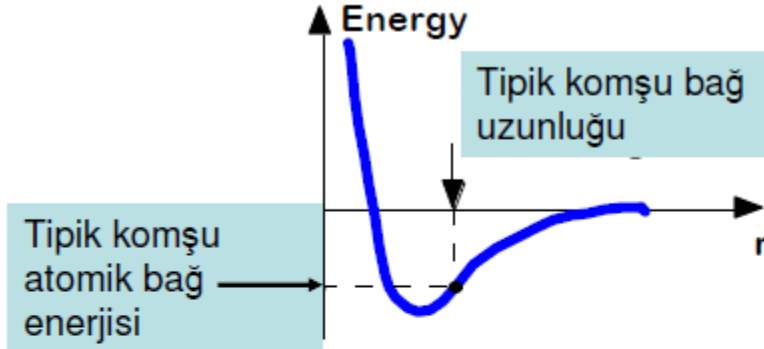
ikincil bağ etkin
küçük T_e
küçük E
büyük α

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

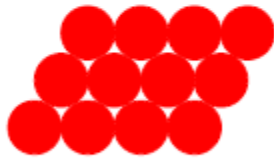
- Yoğun olmayan, rast gele paketlenme: atomlar katı içinde rast gele dizilmiştir.



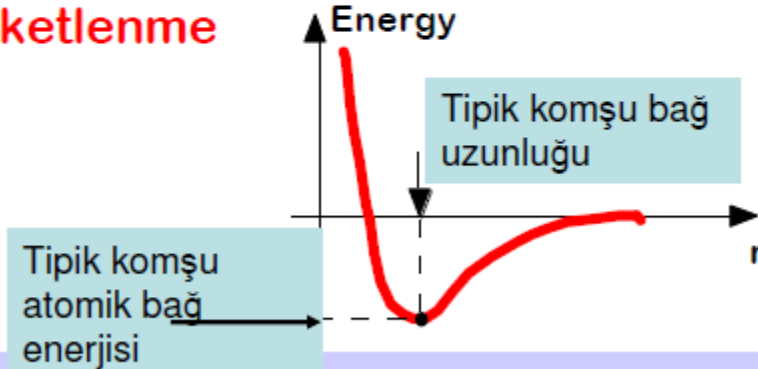
Atomlar



- Yoğun, düzenli paketlenme



Atomlar



Yoğun, düzenli paketlenen yapılar daha düşük enerjiye sahip olma eğilimindedir..

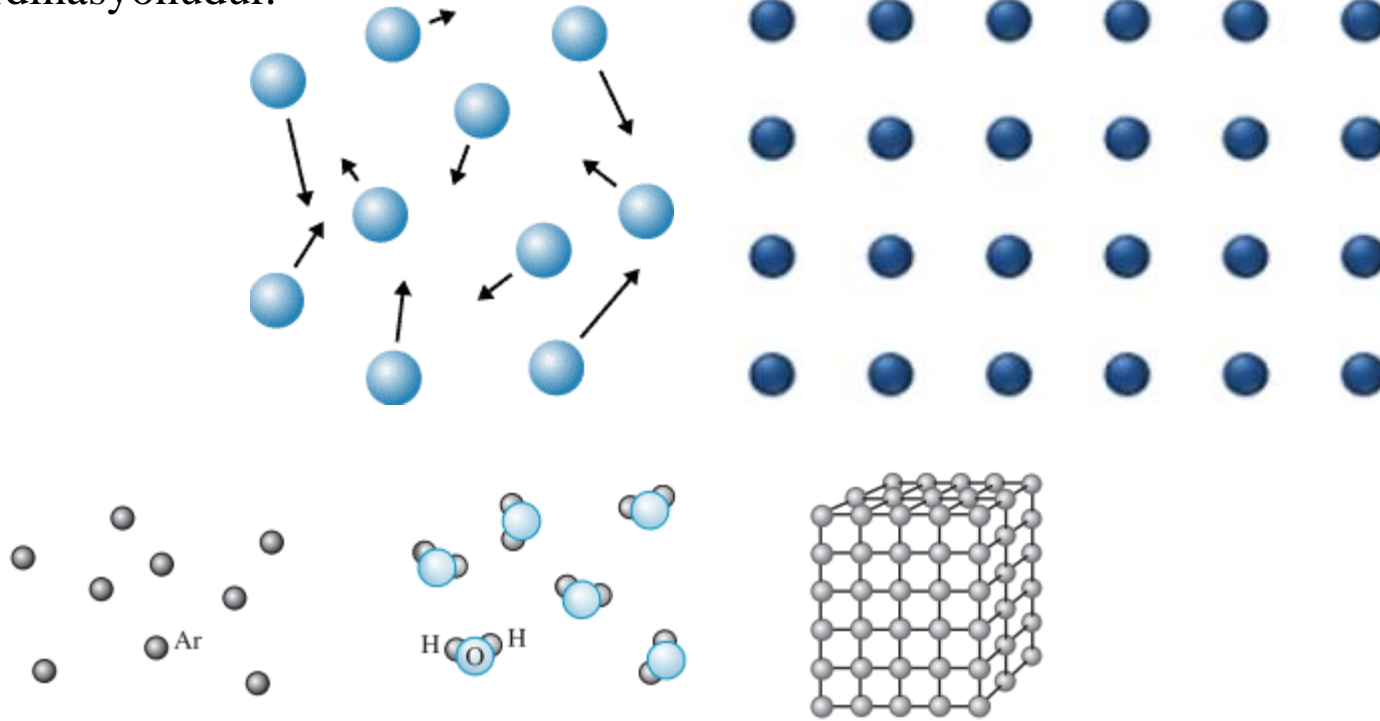
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

- Düşük enerjili konumda olma istemi nedeniyle yoğun paketli yapılar tercih edilir.
- have several reasons for dense packing:
 - Tek tip atomlardan oluşan yapı, dolayısıyla aynı atom yarıçapları
 - Metaller arasındaki yönsüz bağ yapısı
 - Enerjinin düşmesi için en yakın komşu atomu mümkün olduğunca yakın olmak ister
- Metallerde bu nedenle en basit kristal yapılar oluşur

We will look at three such structures...

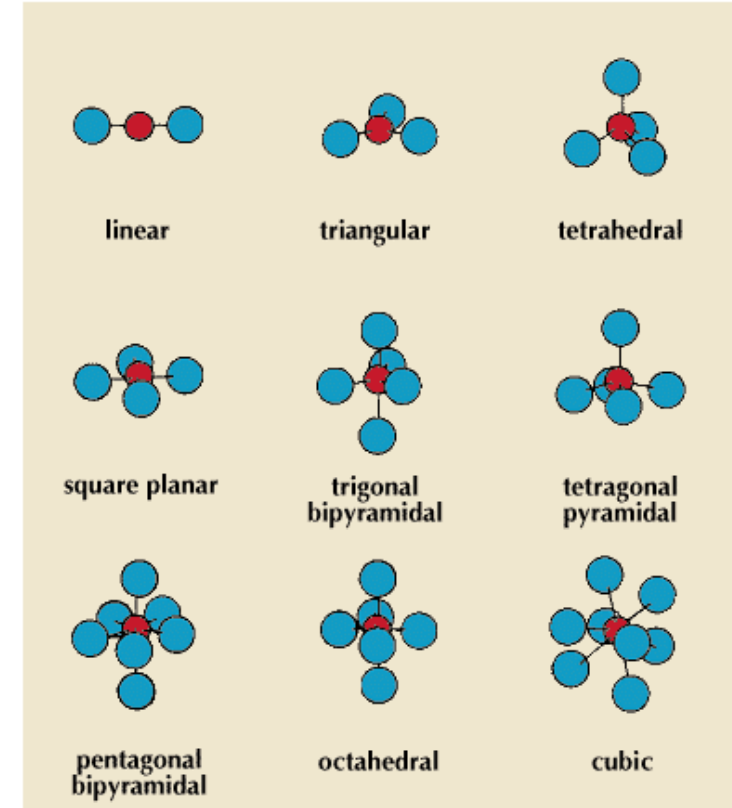
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

Sıvılarda ve katılarda komşu atomlar arasında atomlararası bağlardan kaynaklanan yakın ilişkiler vardır. Bu ilişkiler sonucu atomlar üç boyutlu uzayda oldukça sık dizilerek iç yapıyı oluştururlar. Atomların dizilişi veya koordinasyonu iki aşamada ele alınabilir. Birinci aşamada yakın mesafe koordinasyonu, ikinci aşama ise uzak mesafe koordinasyonudur.



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

Bir atoma teğet birinci derecede komşularının sayısına koordinasyon sayısı ve kısaca KS ile gösterilir. Bir kütle içinde atomların diziliş sıklığı veya hacimsel atom yoğunluğu (atom/cm^3) bu sayı ile yakından ilişkilidir. Gazlarda atomlar veya moleküller arasında bağ yoktur, bunlar bulunduğu kap içinde sürekli serbest hareket halindedirler, dolayısıyla koordinasyon sayıları sıfır alınabilir. Sıvılarda ve katılarda ise bağ kuvvetleri nedeni ile atomlar birbirlerine değerkler ve diziliş oldukça sıktır. Sıvıların koordinasyon sayısı zayıf bağ nedeni ile kuvvetli bağlı katılardan biraz küçüktür. Örneğin katı alüminyumda 12 olan KS, sıvı hale dönüşünce 10 veya 11 e düşer. **Bu nedenle sıvı hale dönüşen katıların özgül ağırlıkları su hariç biraz azalır.**



Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

Kovalent bağlı cisimlerde koordinasyon sayısı elemanın sahip olabileceği maksimum kovalent bağ sayısı ile sınırlıdır.

Grup	IV	V	VI	VII
	C	N	O	F
	Si	P	S	Cl
	Ge	As	Se	Br
	Sn	Sb	Te	I
	Pb	Bi	Po	At
Dış kabuk	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5
KS_{max}	4	3	2	1

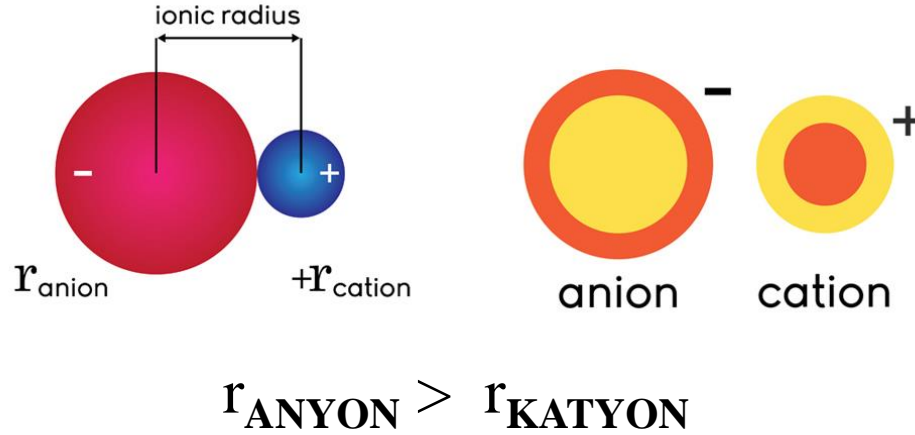
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

İyonsal bağlı cisimlerde bir artı iyon mümkün olduğu kadar çok sayıda eksi iyonla kuşatılma eğilimi gösterir. Ancak çevresindeki boş alanın kısıtlı oluşu ve net elektriksel yükün sıfır olma zorunluluğu bu sayıyı sınırlar. Alan yönünden sınırlama iyon yarıçapları oranına bağlıdır.

İyonik bağlı cisimlerde KS küçük boyutlu iyonun yani katyonun yarı çapı ile büyük boyutlu iyonunun yani anyonun yarıçapları arasındaki orana bağlıdır.

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

Elektron alma ve verme ile oluşan iyon kavramı metallerin kristal yapılarında fark oluşturmaz fakat seramikler farklı iyonlardan oluştuğundan meydana gelen boyut farklılığı ve doğurduğu elektriksel yük farklılığı kristal yapıyı etkiler.



Metallerde atomlar tek tip olduğundan kafes yapılarını incelemek daha kolaydır. Seramikler ve polimerler farklı tür atomlardan oluşur.

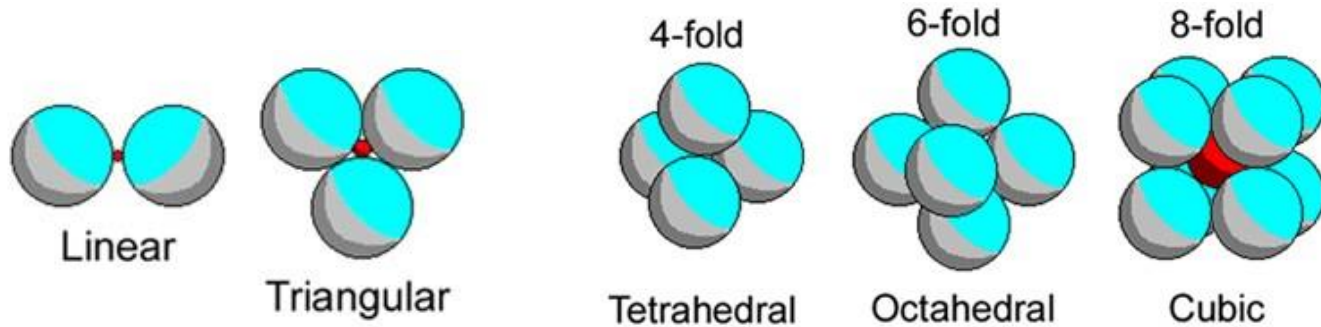
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

Eğer bir katyona iki anyon temas ediyorsa bir sınırlama olamaz. Katyonun çapı ne olursa olsun iki anyon temas edebilir.

Fakat bir katyona 3 anyon temas ediyorsa yani KS 3 ise katyon ve anyon arasındaki oran kritik olur. Bu durumda anyon çapı küçültülmesi gerekir (katyon çapı sabit tutulmak şartı ile) ve bu sayede 2 yerine 3 anyon ile temas sağlanıp KS 3'e çıkar.

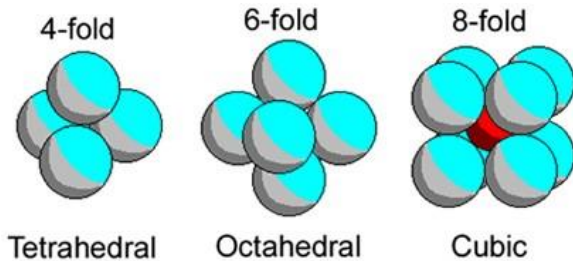
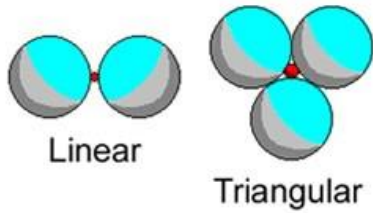
Benzer mantıkla KS yi arttırmak için sürekli anyon boyutunu küçültmek gerekir.

Sonuç olarak KS artması için r/R oranı artmalı.



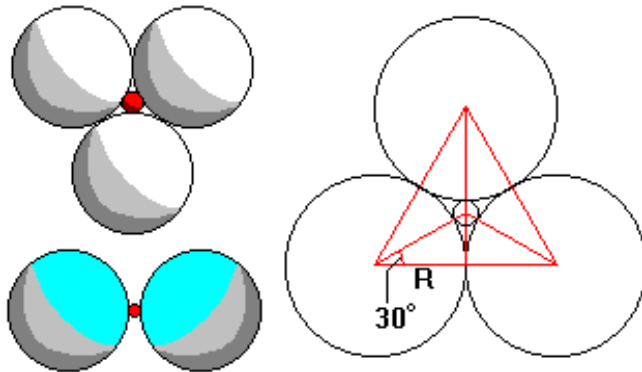
Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki

Peki anyon ve katyonların temasına izin verecek ve KS yi tanımlayacak oranlar ne olmalı?



Coordination Number	Cation-Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	<0.155	
3	$0.155-0.225$	
4	$0.225-0.414$	
6	$0.414-0.732$	
8	$0.732-1.0$	

Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki



Show that the minimum **cation-to-anion radius ratio** for the coordination number 3 is 0.155.

Solution

For this coordination, the small **cation** is surrounded by three anions to form an equilateral triangle as shown here, triangle ABC ; the centers of all four ions are coplanar.

This boils down to a relatively simple plane trigonometry problem. Consideration of the right triangle APO makes it clear that the side lengths are related to the **anion** and **cation** radii r_A and r_C as

$$\overline{AP} = r_A$$

and

$$\overline{AO} = r_A + r_C$$

Furthermore, the side length **ratio** $\overline{AP}/\overline{AO}$ is a function of the angle α as

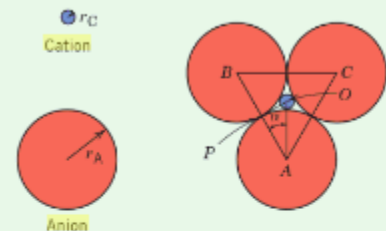
$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \cos \alpha$$

The magnitude of α is 30° because line \overline{AO} bisects the 60° angle BAC . Thus,

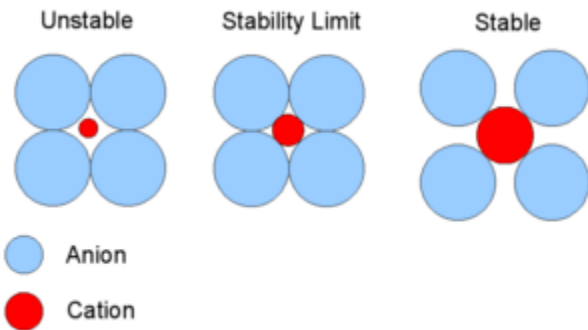
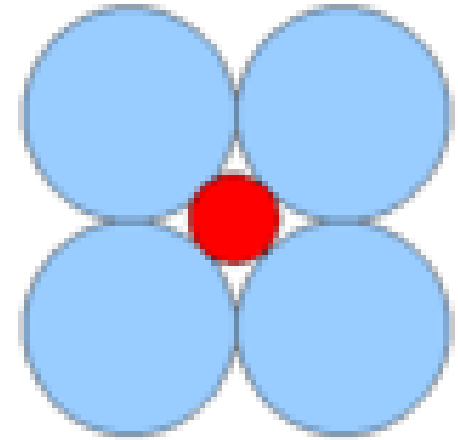
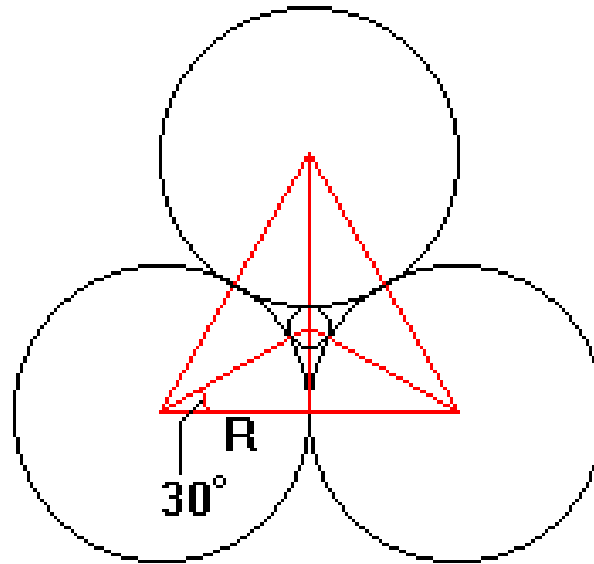
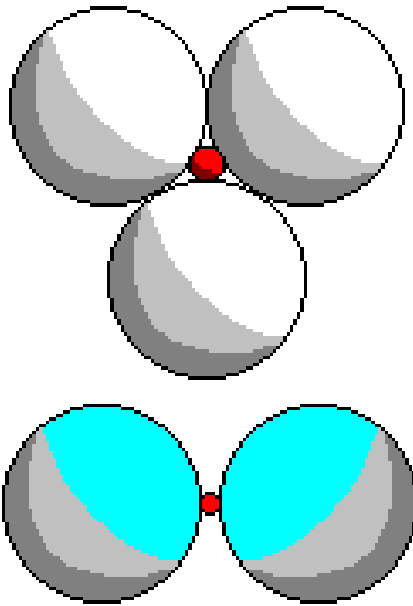
$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Solving for the **cation-anion radius ratio**, we have

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0.155$$

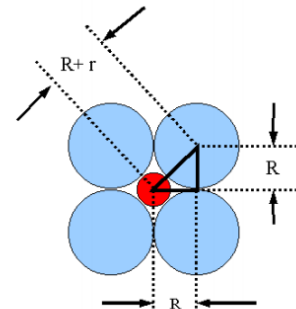
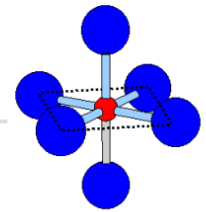


Mühendislik Malzemeleri Malzemelerin İç Yapı Özellik İlişki



MALZEMELERİN İÇ YAPISI Atomal Koordinasyon (devamı)

KS = 6 için ;



$$\frac{R}{R+r} = \cos 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{2}R = R+r$$

$$\Rightarrow (\sqrt{2}-1)R = r$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} = 0.414$$