MALZEME BİLİMİ

MAL201

2.Hafta: Kristal Yapı

Malzemeler atomların bir araya gelmesi ile oluşur. Bu yapı içerisinde atomları bir arada tutan kuvvete "atomlar arası bağ" denir. Yapı içerisinde birarada bulunan atomalar farklı düzenlerde bulunabilir. Bu atom düzenleri **3** grupta incelenebilir:

1. **Düzensiz yapı** (amorph-orderless): Atom veya moleküllerin rastgele dizilmesi. Argon gibi asal gazlarda görülür.
2. **Kısa aralıklı düzenli yapı** (short range order): Yapı içerisindeki bazı bölgelerdeki düzenliliği ifade eder, bu düzen bütün yapı için geçerlid değildir. Pencere camı veya havadaki su buharında görülebilir.
3. **Uzun aralıklı düzenli yapı** (long range order). Bütün hacmi kaplayan bir düzenlilik ifade edilir. **Kristal yapı** olarak ifade edilen bu yapı türü metallerde, seramiklerde, kristal camlar (pencere camı hariç), bazı polimerlerde görülür.

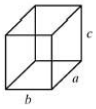
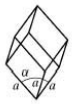
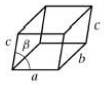
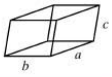
Birim hücre: 3 boyutlu uzayda düzenli ve sürekli tekrar eden yapıya "birim hücre" (unit cell) denir. Birim hücre, kristal yapı içerisinde tekrar eden yapıların en basititir.

Kristal kafes (lattice): Birim hücrelerin üç boyutta tekrarı ile meydana gelen düzendir.

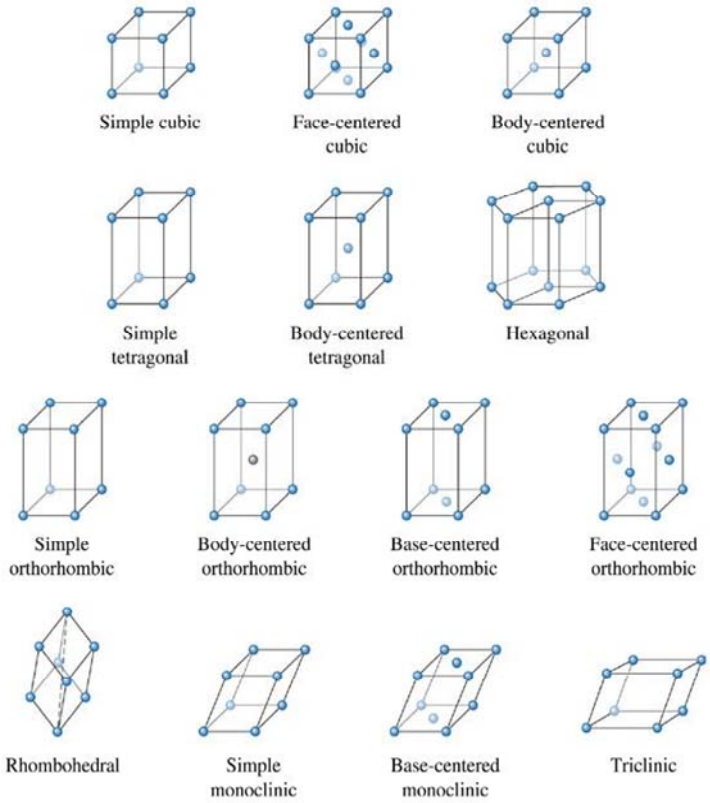
Kristal kafes sistemleri:

Doğadaki bütün kristal malzemeler 7 kristal sistem ve 14 kristal kafesin birine uyarlar. Kitapta, Tablo 3.1 ve 3.2 de verilen 7 farklı kafes sistemi ve Bravais kafes sistemleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

1. Kübik
2. Tetragonal (kare prizma)
1. Ortorombik (dikdörtgen prizma)
2. Rhomohedral
3. Hegzagonal
4. Monoklinik
5. Triklinik

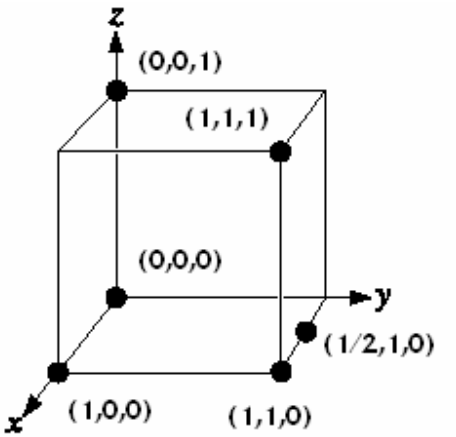
System	Axial lengths and angles[a]	Unit cell geometry
Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Rhombohedral	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

[a]The lattice parameters a, b, and c are unit-cell edge lengths. The lattice parameters α, β, and γ are angles between adjacent unit-cell axes, where α is the angle viewed along the a axis (i.e., the angle between the b and c axes). The inequality sign ($\neq$) means that equality is not required. Accidental equality occasionally occurs in some structures.



Kristal yapılarda kafes noktaları:

Kafes noktaları, kafes içerisinde atomların bulundukları noktaları belirtir ve 3 boyutlu uzayda o noktaların koordinatları ile belirtilir. Koordinatlar, parantez içerisinde, kesirler veya katlar şekilinde olabililen rakamların aralarına virgül konarak ifade edilir.



<u>Kristal yapılarda kafes noktaları:</u>

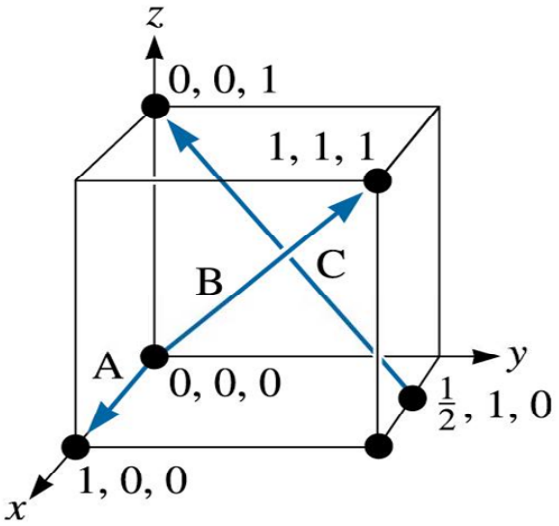
Şu şekilde saptanır:

- Birim hücrede başlangıç ve bitiş koordinatları belirlenir.
- Başlangıç koordinatları, bitiş koordinatlarından aritmatik olarak çıkarılır.
- Miller indisleri, kesirli olamaz, tam sayı olmalıdır. Gerekirse orantılı olarak en küçük tam sayıya çevrilir.
- Köşeli parantez içine virgülsüz olarak konur.

<u>Önemli noktalar</u>

- Eksen takımının başlangıcı herhangi bir atom seçilebilir.
- Paralel doğrultuların indisleri aynıdır.
- Aynı indisli fakat negatif işaretli doğrultular aynı değildir. $[100] \neq [\bar{1}00]$
- Bir doğrultunun indislerinin aynı tam sayı ile çarpılarak bulunan indislere ait doğrultular aynıdır.
- $[100] \times 2 \neq [200]$
- Birbirlerine paralel olmayan (farklı miller indisli) fakat atom dizilişleri benzer (kübik sistem) olan doğrultular "**<u>doğrultu ailesi</u>**" ni oluşturur.

  <100>⇨ [100], [010], [001], [$\bar{1}$00]...



Doğrultu A

1. Başlangıç noktası: (1, 0, 0) ve Bitiş noktası (0, 0, 0)
2. Başlangıç – Bitiş: (1, 0, 0) – (0, 0, 0) = (1, 0, 0)
3. Kesir veya büyük tam sayı yok.
4. [100]

Doğrultu B

1. Başlangıç ve bitiş: 1, 1, 1 ve 0, 0, 0
2. 1, 1, 1, -0, 0, 0 = 1, 1, 1
3. Kesir veya büyük tam sayı yok.
4. [111]

Doğrultu C

1. Başlangıç ve bitiş: 0, 0, 1 ve 1/2, 1, 0
2. 0, 0, 1 -1/2, 1, 0 = -1/2, -1, 1

3. 2 x (-1/2, -1, 1) = -1, -2, 2

$\left[\bar{1}\ \bar{2}\ 1\right]$

Eğer doğrultular arası açı hesaplanmak istenirse;

$$\vec{D}_1 = u_1\ \vec{a} + v_1\ \vec{b} + w_1\ \vec{c}$$

$$\vec{D}_2 = u_2\ \vec{a} + v_2\ \vec{b} + w_2\ \vec{c}$$

$$\vec{D}_1 \bullet \vec{D}_2 = \left|D_1\right| \cdot \left|D_2\right| \cdot \cos\delta$$

$$\cos\delta = \frac{D_1 \cdot D_2}{\left|D_1\right| \cdot \left|D_2\right|} = \frac{u_1 \cdot u_2 + v_1 \cdot v_2 + w_1 \cdot w_2}{\sqrt{u_1^1 + v_1^2 + w_1^2}\sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

<u>Kristal yapılarda kafes düzlemleri:</u>

Şu şekilde saptanır:

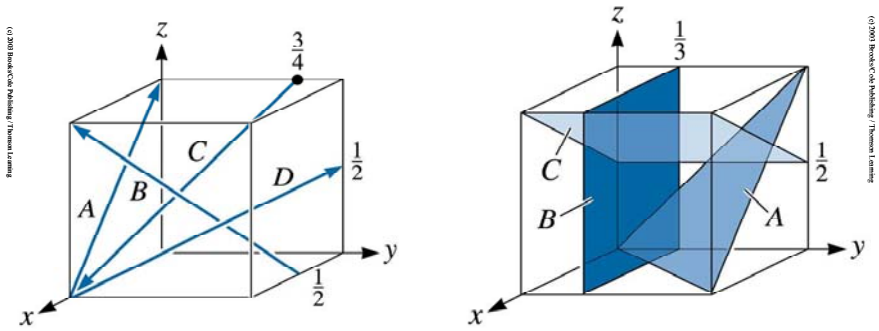
- Düzlemin eksen sisteminden geçmesi durumunda en yakın düzleme paralel olarak kaydırılır.
- Düzlemin koordinat eksenini kestiği noktalar belirlenir.
- Bu değerlerin tersi alınır. İndisler tam sayı olamalıdır. Gerekiyorsa orantılı en küçük tam sayı ile çarpılır.
- Bulunan sayılar normal parantezde virgülsüz olarak ifade edilir.
- Negatif sayılar üzerinde (–) işareti ile gösterilir.

<u>Önemli noktalar</u>

- Doğrultuların tersine indisleri negatif olan düzlemler aynıdır.
- Doğrultuların tersine indisleri tam sayı ile çarpılarak bulunan düzlemler birbirinden farklıdır.
- Kübik sistemde birbirinin aynı indise sahip doğrultu ve düzlemler birbirine diktir.
- Aynı özelliğe sahip düzlemler "düzlem ailesi" oluştururlar. Büyük parantez ile ifade edilirler.

$$\{100\} \Rightarrow (100), (010), (001), (\bar{1}00) \ldots$$

Soru: Aşağıda verilen doğrultu ve düzlemelerin miller indislerini bulunuz.



METALLERİN YAPILARI:

Metaller, kristal yapıdadır. 14 Bravis sisteminin sadece 3 tanesine en çok rastlanır. Bunlar;

- *Hacim merkezli kübik* (Body centered cubic) yapı **HMK**.
- *Yüzey merkezli kübik* (Face centered cubic) yapı **YMK**.
- *Sıkı düzen hegzagonal* (Hexagonal closed packed) yapı **SDH**.

Kristal yapıları incelerken aşağıdaki parametreler dikkate alınacaktır.

Birim hücrede bulunan atom sayısı: Birim hicrede bulunan tam atom sayısını ifade eder.(Atom sayısı/hücre)

Koordinasyon sayısı: her bir atoma temas eden komşu atom sayısıdır.

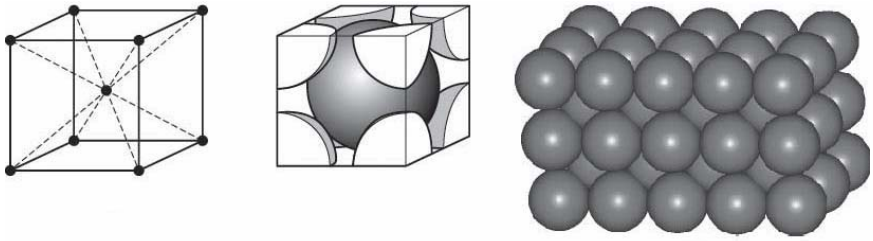
Atomsal dolgu faktörü: Birim hücrede, atomların toplam hacmin ne kadarını kapladığının bir ölçüsüdür.(ADF=Atom hacmi / hücre hacmi)

Doğrultu atom yoğunluğu: Birim hücre içinde yeralan bir doğrultuda atom sayısıdır.

Düzlem atom yoğunluğu: Birim hücre içerisinde tanımlanan bir düzlemdeki atom yoğunluğunu ifade eder.

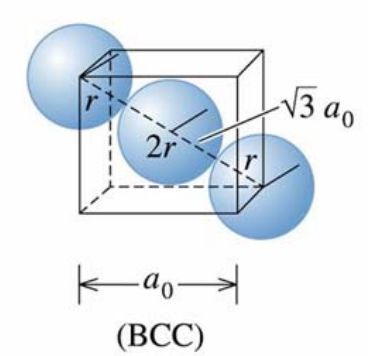
1. Hacim merkezli kübik yapı:

Köşelerde ve merkezde birer atom bulunmaktadır. Bu yapıdaki metallerden bazıları; α - Fe (α-ferrit), V, Cr, Mo, W, vb.



($A^o = 10^{-1}$ nm = 10^{-8} cm = 10^{-10} m)

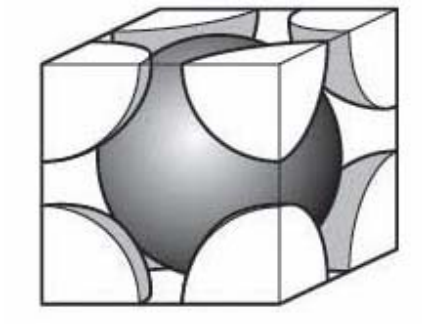
Atom yarıçapı ve Kafes parametresi arasındaki ilişkiyi belirlemek için atomların birbirine temas halinde olduğu diagonali seçmek doğru olacaktır.



$$a_o\sqrt{3} = 4r$$ Köşegen uzunluğu

$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

Birim hücrede bulunan atom sayısı:



Her köşede: 1/8 atom x 8: 1atom

Merkezde 1 atom: 1atom

Toplam: 2atom / Hücre

Koordinasyon sayısı:

Her bir atoma temas eden komşu atom sayısıdır. Bu yapıda bütün atomların temas yalinde bulunduğu merkez atom dikkate alınırsa, koordinasyon sayısının, **KS = 8** olduğu kolayca bulunabilir.

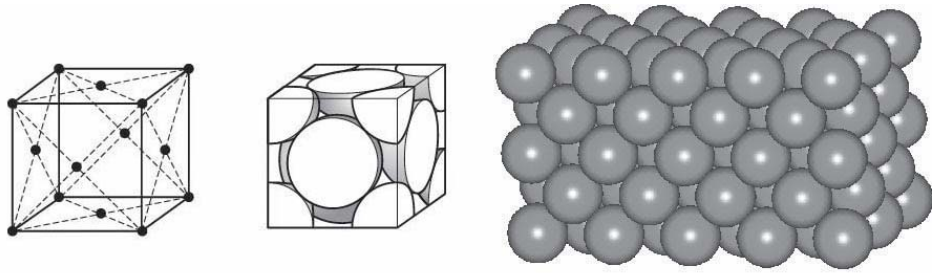
Atomsal dolgu fakörü (ADF):

Atomların birim hücrede hangi oranda hacim kapladığının bir ölçüsüdür. Hesaplamalarda hacimlerin küresel hacim kapladığı varsayılır.

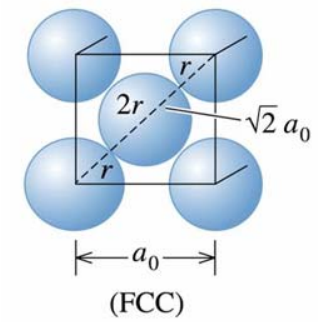
$$ADF = \frac{(2atom)(\frac{4}{3}\pi r^3)}{a_o^3} = \frac{(2atom)(\frac{4}{3}\pi r^3)}{(4R\sqrt{3})^3} = 0{,}68 = \%68$$

2. Yüzey merkezli kübik yapı:

Köşelerde ve yüzey merkezlerinde birer atom bulunmaktadır. Bu yapıda metallerin bazıları; γ - Fe (γ-ostenit), Al, Cu, Ni, vs.



Atom yarıçapı ve Kafes parametresi arasındaki ilişkiyi belirlemek için atomların birbirine temas halinde olduğu küp yüzeylerinden birini seçmek doğru olacaktır.



$$a_o\sqrt{2} = 4r$$ Köşegen uzunluğu

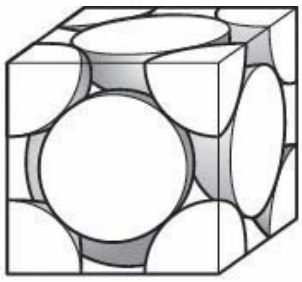
$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

<u>Birim hücrede bulunan atom sayısı:</u>

Her köşede: 1/8 atom x 8 : 1atom

Yan yüzeylerde 1/2 atom x 6: 3atom

Toplam: 4atom / Hücre



<u>Koordinasyon sayısı:</u>

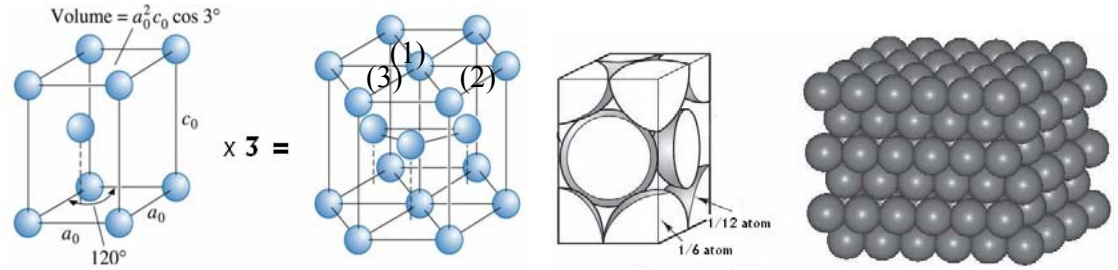
Bu yapıda bütün atomların temas yalinde bulunduğu yan yüzeylerin merkezindeki atom dikkate alınırsa, koordinasyon sayısının, **<u>KS = 12</u>** (4 adet aynı yüzeyde, 4 + 4 önceki ve sonraki yüzey merkezlerde) olduğu kolayca bulunabilir.

<u>Atomsal dolgu fakörü (ADF):</u>

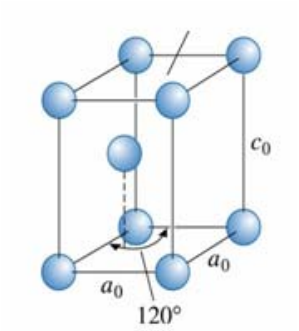
$$ADF = \frac{(4atom)(\frac{4}{3}\pi r^3)}{a_o^3} = \frac{(2atom)(\frac{4}{3}\pi r^3)}{(4R\sqrt{2})^3} = 0{,}74 = \%74$$

3. Sıkı düzen hegzagonal yapı:

Hegzagon (2 karşılıklı açısı 120°, diğer iki karşılıklı açısı 60°) kristal yapının üç adedinin sıkı bir şekilde yan yana gelmesi ile oluşur. Bu yapıda metallerin bazıları; α-Ti, Zn, Mg, Be, Zr, vs.



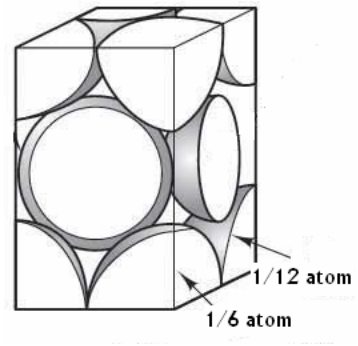
Atom yarıçapı ve Kafes parametresi arasındaki ilişkiyi belirlemek için atomların birbirine temas halinde olduğu küp yüzeylerinden birini seçmek doğru olacaktır.



$$c = a_o \frac{4}{\sqrt{6}} = 1.633 a_o = 3.266 r$$

$$V_{uc} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_o^2 c$$

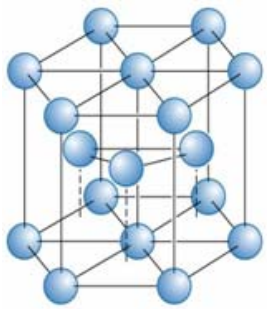
<u>Birim hücrede bulunan atom sayısı:</u>



Her köşede: 1/8 atom x 8 :	1atom
Yan yüzeylerde 1/2 atom x 6:	3atom
Merkezde 1 atom:	1atom
Toplam:	2atom / Hücre

<u>Koordinasyon sayısı:</u>

Bu yapıda bütün atomların temas yalinde bulunduğu yatay yüzeylerin merkezindeki atom dikkate alınırsa, koordinasyon sayısının, **<u>KS = 12</u>** (6 adet aynı yüzeyde, 3 + 3 alt ve üst yüzeylerde) olduğu kolayca bulunabilir.



Atomsal dolgu fakörü (ADF):

$$ADF = \frac{(2atom)(4/3\,\pi r^3)}{V_{uc}} = 0{,}74 = \%74$$

Aşağıdaki tabloda, farklı kafes yapılarının özellikleri verilmektedir.

TABLE 3-2 ■ *Crystal structure characteristics of some metals*

Structure	a_0 versus r	Atoms per Cell	Coordination Number	Packing Factor	Examples
Simple cubic (SC)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Polonium (Po), α-Mn
Body-centered cubic	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Zr, Cr
Face-centered cubic	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Au, Pt, Ag, Pb, Ni
Hexagonal close-packed	$a_0 = 2r$ $c_0 \approx 1.633a_0$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

Örnek: Bakırın teorik yoğunluğunu hesap ederek, deneysel (gerçek) yoğunluğu ile karşılaştırınız. Farkın nereden kaynaklanabileceğini yorumlayınız.

Cu YMK yapıya sahiptir ve

Atom ağrılığı: 63.5 g/mol

Atom yarıçapı: 1.278 A^o

$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4x1.278}{\sqrt{2}} = 3.31A^o$$

$$= 3.61x10^{-8}cm$$

$$TeorikYoğ = \frac{\frac{4atx63.5g/mol}{6.02x10^{23}atom/mol}}{(3.61x10^{-8})^3} = 8.964g/cm^3$$

Cu'ın deneysel (gerçek) yoğunluğu 8.95gr/cm^3 dür. Bu fark kristal kusurlarından dolayı oluşabilmektedir.

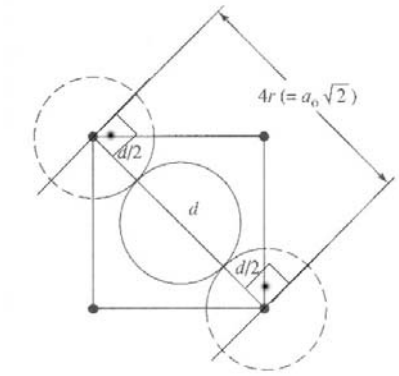
DOĞRULTU VE YÜZEY ATOM YOĞUNLUĞU:

Bu noktaya kadar, kristal yapıların karşılaştırılmasında kullanılan, Atom sayısı/hücre ve Atom hacmi/hücre hacmi parametrelerini incelemiştir. Diğer önemli parametreler, Doğrultu ve Yüzey atom yoğunluklarıdır.

Doğrultu atom yoğunluğu:

Birim hücre içinde yer alan bir doğrultuda bulunan atom sayısının doğrultunun o hücre içindeki boyuna bölünmesi ile elde edilir. Bu hesaplamada mutlaka sağlanması gereken şart; doğrultunun mutlaka atomun merkezinden geçiyor olmasıdır.

<u>Örnek</u>: YMK yapısına sahip olan kurşunun (Pb), [011] doğrultusunda atom yoğunluğunu bulunuz.



$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 4.95x10^{-8}\,A^o$$

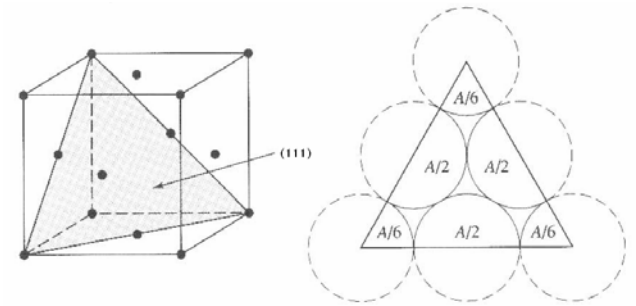
$$uzunluk = a_o\sqrt{2}$$

$$\mathrm{DY} = \frac{2}{4.95x10^{-8}\sqrt{2}} = 2.85x10^{7}\,atom/cm$$

Yüzey atom yoğunluğu:

Birim hücre içinde tanımlanan yüzeyde yer alan atom sayısı o yüzeyin birim hücre içinde bulunan alanına bölünerek elde edilir. Burada da düzlemin mutlaka atomun merkezinden geçme şartı aranır.

<u>Örnek</u>: YMK yapısına sahip olan kurşunun (Pb), (111) düzleminde atom yoğunluğunu bulunuz.



$$Alan = \frac{\sqrt{3}}{2}a_o$$

$$YY = \frac{2}{\frac{\sqrt{3}}{2}(4.95x10^{-8})^2}$$

$$\mathrm{YY} = 9.425x10^{14}\,atom/cm^2$$

Atom sayısı: köşelerde (3 x 1/6) + yüzey merkezlerde (3x1/2), Toplam = 2 atom

SERAMİKLERİN YAPILARI

Genel olarak seramiklerin yapıları iki grupta incelenebilir:

- Kristal yapılı (amorf camlar hariç)
- Amorf yapılı (amorf camlar, pencere camı gibi.)

Seramikler metal ve metal olmayan elementlerin oluşturduğu kimyasal bileşiklerdir. Metal element atomunu M, metal olmayan element atomunu X temsil eder.

Kristal seramiklerin farklı yapı türleri mevcuttur:

- MX
- MX2
- M2X3
- M`M”X3
- M`M”2X4

1. MX Yapı:

Bu seramikler iki şekilde bulunabilirler: (a) YMK Yapıya sahip NaCl. Kafes içerisinde hem Na^+ hem de Cl^- iyonları bulunur. (b) HMK Yapı: CsCl tipi yapıda hem Cs hemde Cl iyonları kafes yapısı içerisinde bulunur. Bu yapıdaki diğer bazı seramikler: MgO, CaO, FeO, NiO..

2. MX_2 Yapı:

Bu tip seramiklere CaF2 örnek olarak verilebilir: YMK Yapıda her kafes noktasında 1 Ca^{2+} ve 2 F^- olmak üzere 3 iyon bulunur. Her birim hücrede toplam 12 iyon vardır. Bu yapıdaki diğer bazı seramikler: UO_2, SiO_2, ThO_2.

3. M_2X_3 Yapı:

Bu yapıya Al_2O_3, korundum, örnek olarak verilebilir: Rombohedral yapısı vardır ama, hegzagonal yapıya da benzerlik gösterir. Her kafes noktasında 12 Al ve 18 O olmak üzere 30 iyonun bulunduğu düşünülür. Bu yapıdaki diğer bazı seramikler: Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 bu yapıya sahiptir.

4. M’M”X_3 Yapı:

Perovskit olarak ta bilinen bu yapıya bir tür elektro seramik olan $CaTiO_3$, ve elektro seramik ve piezo elektrik özelliklere sahip $BaTiO_3$ örnek olarak verilebilir.

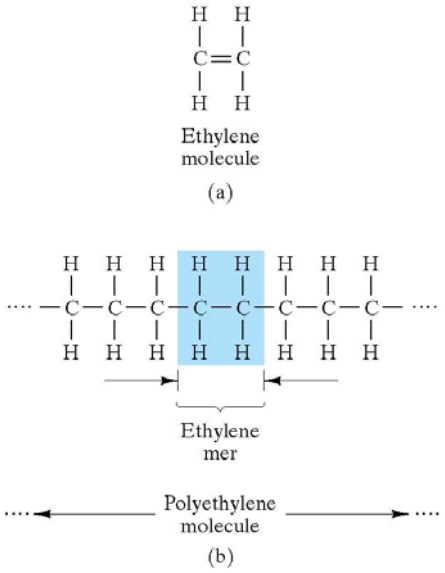
5. M’M”X_4 Yapı:

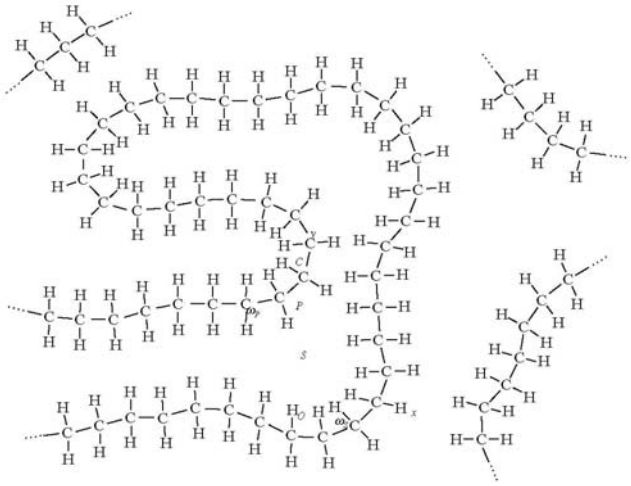
Spinel olarak da bilinen bu yapıya $MgAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$ gibi birçok manyetik seramikler dâhildir.

POLİMER YAPILAR:

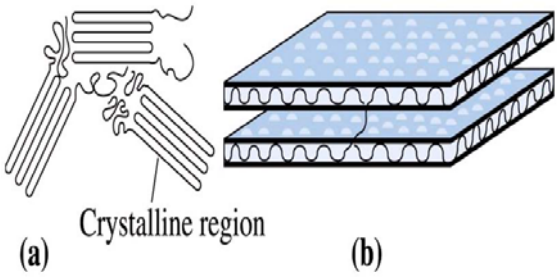
Polimerler, içlerinde kovalent bağlar mevcut olan uzun molekül zincirlerden meydana gelirler. Bu nedenle kristal yapılı metal ve seramiklerde olduğu gibi zincirlerin belli bir

düzende dizilerek kristal yapı oluşturmaları oldukça zordur. Polimerlerin birçoğunun kristal yapıya sahip olamamasının başlıca nedeni budur.

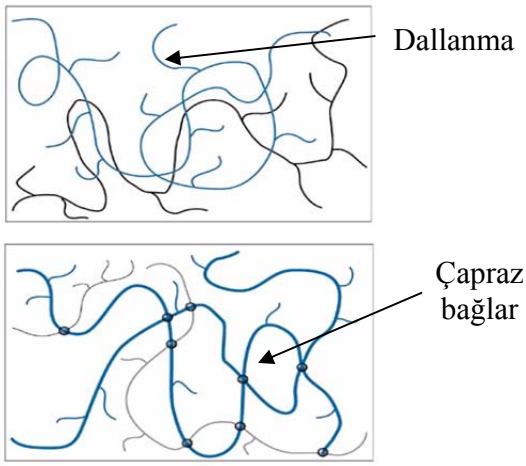




Polimerlerden yapılan belli bir hacme sahip parçalarda, bu uzun zincirler bükülerek spagetti şeklinde dalgalı formlarda bulunmak zorunda kalırlar. Bazı durumlarda bu zincirleri düzgün olarak dizmek ve tekrar eden yapı özelliği elde etmek diğer bir değişle kristal yapı elde etmek mümkün olabilir.



Ayrıca karmaşık moleküllerde dallanma (branching) ve uzun zincir molekülleri arasında çapraz bağ (kovalent bağ) (cross-linking) oluşumu da mümkündür. Normalde çapraz bağ yokken zincirler arasında van der Waals bağı söz konusudur. Bütün bu farklı durumlar polimerlerin mekanik ve diğer özelliklerine etki etmektedir.



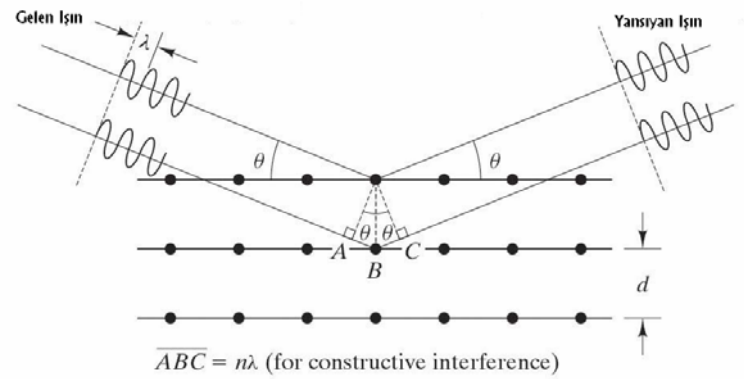
YARI İLETKEN YAPILAR:

Genelde birbirine kovalent bağlarla bağlı, ametal elementler tarafından oluşturulurlar. Başlıca özellikleri, genelde tek kristal olmaları, seramiklere benzemeleri, yüksek saflıkta oluşları ve kusur içermemeleridir. Si, ve Ge yaygın olan yarı iletken malzemelerdendir.

X-IŞINI DİFRAKSİYONU (Kırınımı):

Kristal yapıları karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir. İhtivası bilinmeyen bir malzemenin hangi element veya bileşik olduğunu ve ne tür fazlara sahip olduğunu bulmak mümkündür.

Bu yöntemde, kristal malzeme üzerine dalga boyu (λ) bilinen bir X-ışını düşürülür. Kristal yapıdan yansıyan ışınlar sürekli olarak cihaz tarafından kaydedilir. Bu esnada θ açısı sürekli olarak arttırılır. Gelen ve yansıyan ışınların aynı fazda oluşu "**Bragg kuralı**" ile ifade edilir.



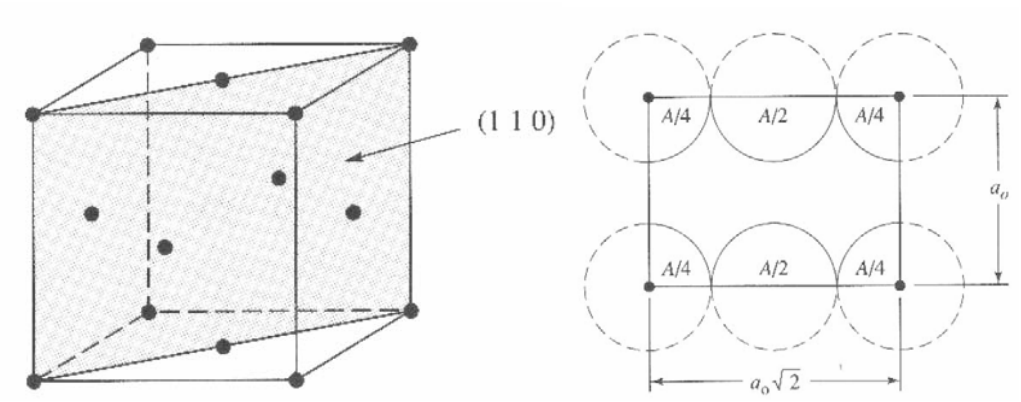
n: Tamsayı
d: Düzlemler arası mesafe
θ: Bragg açısı (Gönderilen ışının yüzeyle yaptığı açı.)
2θ: Difraksiyon açısı

Bragg Kuralı ⇨ $n.\lambda = 2.d.\sin\theta$

Kübik kristal kafeste (hkl) miller indisli bir yüzey için:

$$d = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Denklemi geçerlidir.

Yapılan bir ölçümde, λ bilinir, θ, analiz sırasında sürekli değiştirilir dolayısıyla bilinir. Formülden d değeri hesaplanabilir. D değerinden a_o bulunur, a_o değerinden atom yarıçapı r ye geçilebilir, böylece kristal yapı ve onu oluşturan atomların boyutları bulunmuş olunur.

<u>Örnek Soru</u>: YMK yapısına sahip olan kurşunun (Pb), (110) düzleminde atom yoğunluğunu bulunuz.