İNTERMETALİK BİLEŞİKLER

(ARA KİMYASAL BİLEŞİKLER)

- Denge diyagramlarında oluşan ara kimyasal bileşik bölgelerinde fazlar,
  - Elektrokimyasal bileşikler,
  - Boyut faktörü bileşikleri,
  - Elektron bileşikleri

şeklinde oluşmaktadır. Bu üç tip bileşiğin hangisinin oluşacağı kesin olarak açıklanamaz ve bileşikler bir çok faktörden etkilenir.

Oluşan fazın karakteristiği bu çeşitli faktörlerin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

- **Elektrokimyasal Bileşikler:** Kimyasal valans kurallarına uygun olarak oluşurlar (Örneğin; Mg_3Sb_2, Mg_3Bi_2,..).

- Bir element elektropozitif ve diğer element elektronegatif olduğu zaman, kuvvetli bileşik yapmak için bir eğilimin olduğunu görürüz.

- Bu valans bileşikleri genellikle kuvvetli metalik kimyasal özelliklere sahip bir metal (Mg) ile zayıf metalik kimyasal özellik gösteren metal arasında oluşurlar. Magnezyum IV. grup elementleri ile alaşımlanırsa, Mg_2(Pb,Sn,Ge veya Si) formülüne sahip bileşikler meydana gelir. Çoğunlukla bu bileşikler ana metallerden daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir (Örneğin; $Mg_2Sn \rightarrow$ Terg: 780°C; Mg$\rightarrow$ Terg: 650°C; Sn$\rightarrow$ Terg: 232°C).

- Kimyasal valans kurallarına uymaları, çözünebilirliklerinin düşük olması ve genel olarak yüksek ergime sıcaklılarına sahip olmaları sebebiyle tuz gibi bileşiklerle ortak özellik sergilerler. Bu durumda **Mg_2X** serisi bileşikler, **CaF_2** yapısı ile izomorf değildir. Yani, Mg metal atomları metalik olmayan F atomları ile aynı pozisyondadır ve kalay veya silisyum gibi metalloid atomları CaF_2 içinde metal atomlarının yerini almaktadır.

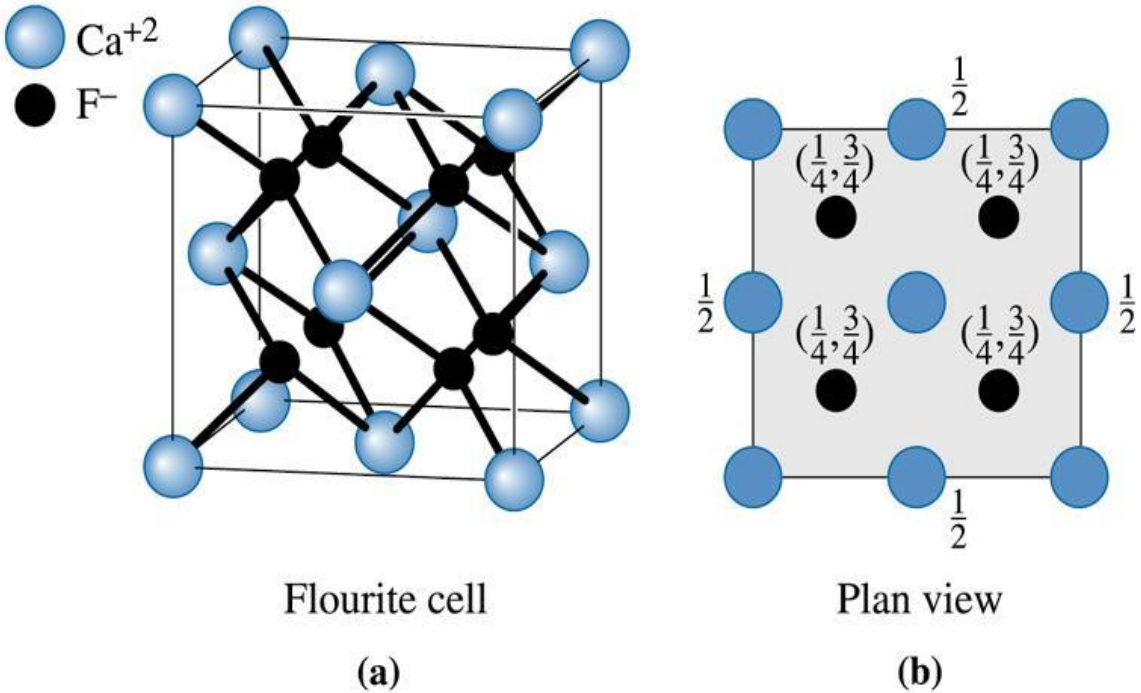
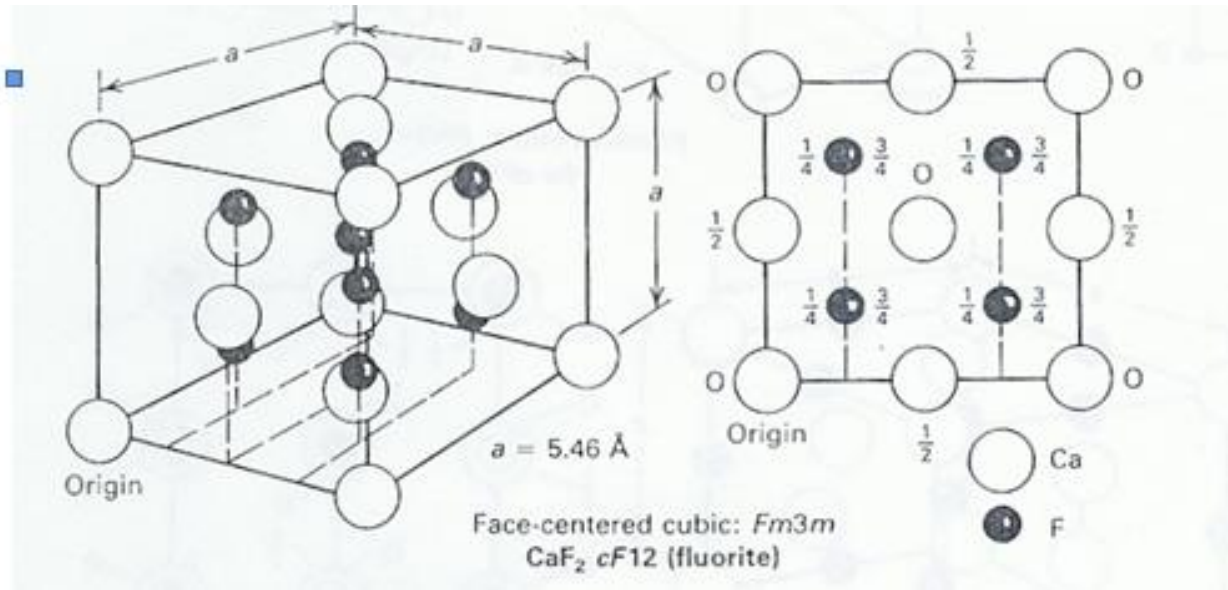
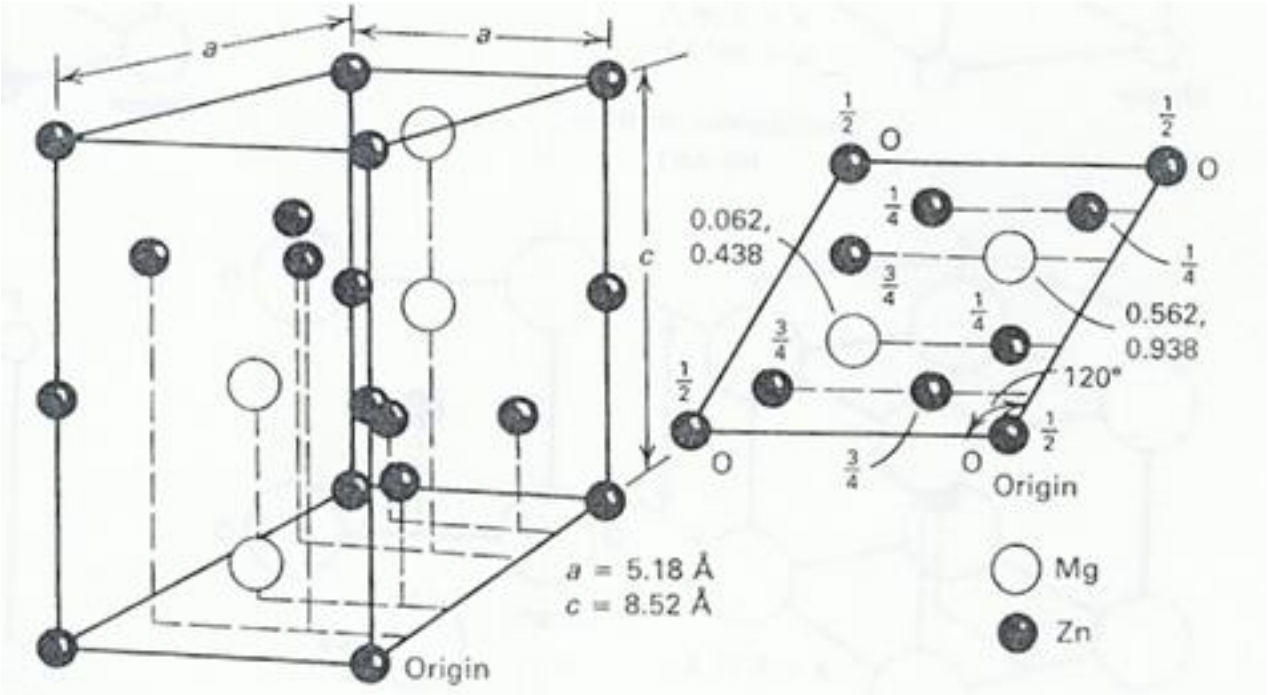


Figure (a) Fluorite unit cell, (b) plan view.





Hexagonal: $P6_3/mmc$

$MgZn_2$ $hP12$

- **Boyut Faktörü Bileşikleri :** Her iki elementin atom çaplarının birbirine göre çok az farkı varsa, elektron bileşikleri oluşmaktadır. Fakat bu fark dikkate değer oranlarda ise, boyut faktörü bileşikleri
  - ara yer veya
  - yer alan şeklinde olacaktır.

- Birçok arayer katı çözeltisinde arayer atomlarının latis köşelerindeki atomlara oranı 0,41 değerine sahiptir ve distorsiyon olmaksızın latis içinde büyük oranlarda çözünür. $0,41R<r< 0,59R$ ise arayer bileşikleri oluşur. Hidrür, borürler, karbürler ve nitrürler geçiş elementlerinin ortak örnekleridir. Bu bileşikler kübik veya hekzagonal tipte basit yapıdadırlar. Bu durumda metal atomları normal latis köşelerini, metalik olmayan atomlar ise arayerleri doldurur.

- Genelde tuzlar, M_2X ve MX gibi basit formüller şeklinde bileşikleri gerçekleştirirler. Ortak örnekleri, Ti, Zr, Hf, V, Nb ve Ta karbür ve nitrürlerdir. Bütün bu kristaller NaCl yapısındadırlar. Bu nedenle Ti, Zr ve Hf hegzagonal yapıdayken, V, Nb ve Ta HMK yapıdadır. Bu yapıların YMK yapıya dönüşmeleri ile geçiş elementlerinin yerleşebilecekleri boşlukların oluşumuna izin verilmiş olur. Geniş açıda üç boyutlu bağların oluşumu, NaCl düzeninde olduğu gibi MX karbürlerinin oluşmasına da izin verir.

- R_{arayer} 'in R_{metal} 'e oranının 0.59 'a ulaşmasıyla distorsiyon başlar ve çok kompleks kristal yapıları ortaya çıkar.

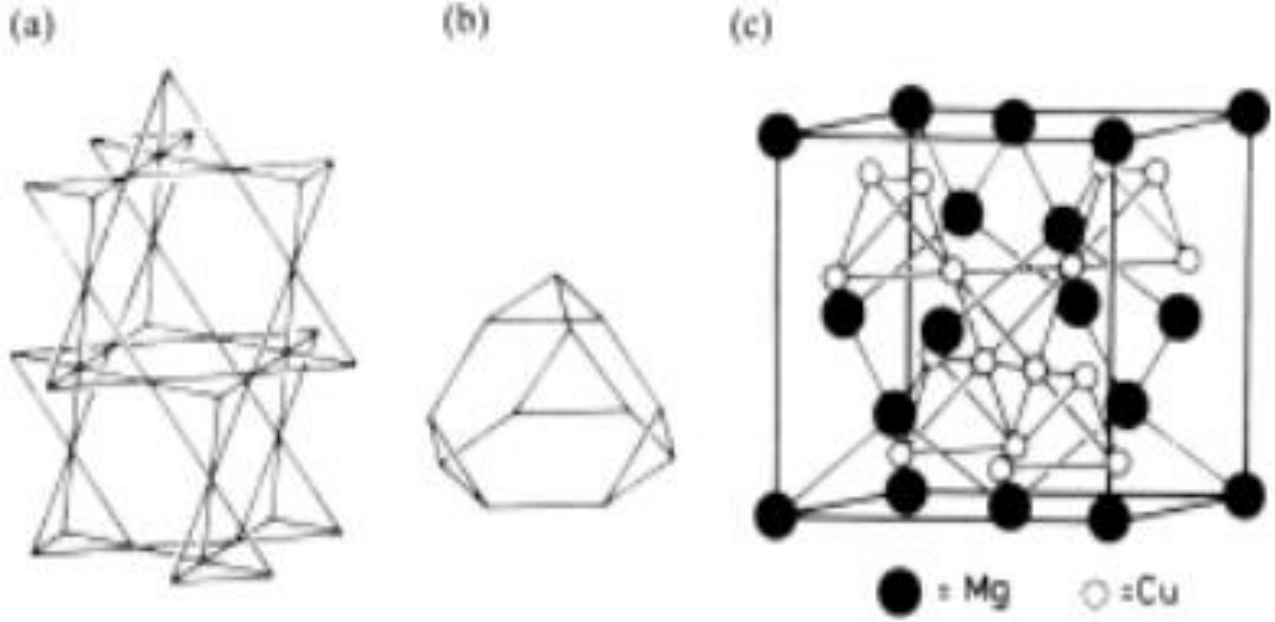
- Örneğin demir nitrür bileşiği rN/RFe=0.56 oranında latis atomlarının ortasına azotun yerleşmesiyle gerçekleşir. Demir karbür(sementit) 'de oran 0.63 'tür ve çok kompleks yapı oluşur.

- Orta atomik boyut farkları için % 20-30 mertebesinde ilave fazların oluştuğu ortak kristal yapıları varsa, atomlar etkili olarak paketlenir. B

- Bu tür fazlar **Laves** ve arkadaşları tarafından **AB_2** formülünde, her bir A atomu 12 adet B atomu ve 4 adet A atomuna komşu olacak şekilde tanımlanmışlardır. Bu yapı, her bir B atomunun 6 benzer ve 6 benzer olmayan atomla çevrelenmesiyle gerçekleşmektedir. Yapının ortalama koordinasyon sayısı (13.33) yüksektir.

- Bu fazlar $MgCu_2$ (kübik), $MgNi_2$ (hegzagonal) veya $MgZn_2$ (hegzagonal) bileşikleriyle izomorf olan üç ayrı yapıdan birinde tercihli olarak kristallenir.

- Tetrahedral latis boşluklarına yerleşen küçük atomların oluşturduğu bu yapılar arasında kapalı bir ilişki gizlidir. Tetrahedralardan oluşan yapıların bileşimleri şekilde gösterilmektedir.
- Şekil.a'da gösterildiği gibi küçük B atomu tetrahedraların köşelerinde birleşme yerlerindeki boşluklara yerleşir ve Şekil b'de gösterilen tipte büyük boşluklar oluşmasını sağlar. Atomik oran $R_{büyük}/r_{küçük}=1.225$ olduğu zaman en uygun şekilde paketlenme gerçekleşir. $MgCu_2$ 'nin tamamıyla kübik yapısı Şekil c'de gösterilmektedir.
- $MgZn_2$ yapısı hegzagonaldir ve bu sebeple tetrahedral yapı noktadan noktaya birleşir ve ağ yapısında oluşmak için uzun zincirler halinde taban tabana birleştirilir.



Şekil a) $MgCu_2$ yapısının görünümü, b)BüyükMg atomunun yerleştiği boşluğun şekli ve c) tamamıyla $MgCu_2$ yapısının şekli

- Bu fazların homojenliklerinin oldukça sınırlı olmasına rağmen Laves fazlarının yüksek koordinasyon sayılarına sahip olmaları, geometrik yapılarından kaynaklanmaktadır.
- R/r oranının yaklaşık 1.2 olmasına rağmen elektronik faktörlerin küçük roller oynamaları sebebiyle Laves fazları oluşur. Örneğin kafes sistemi ve boyut faktörünün önemli olduğu ve sonra e/a oranının yüksek olduğu durumlarda, $MgZn_2$ yapısında kristal yapının oluşması yönünde bir eğilim varken e/a oranı düştükce $MgCu_2$ tipinde yapının oluşması yönünde bir eğilim ortaya çıkar.

Tablo. Laves fazları

$MgCu_2$ type (C15)	*$MgNi_2$ type* (C36)	*$MgZn_2$ type* (C36)	
$AgBe_2$			
$BiAu_2$	$BaMg_2$		
$NbCo_2$	$Nb(Mn \text{ of } Fe)_2$	$NbCo_2$	B metalinin bulunması sebebiyle
$TaCo_2$	$TaMn_2$	$TaCo_2$	
$Ti\ (Be, Co, \text{or } Cr)_2$	$Ti\ (Mn \text{ or } Fe)_2$	$TiCo_2$	
$U\ (Al, Co, Fe \text{ or } Mn)_2$	UNi_2	$ZrFe_2$	
$Zr\ (Co, Fe, \text{or } W)_2$	$Zr\ (Cr, Ir, Mn, Re, Ru, Os \text{ or } V)_2$		

- **Elektron Bileşikleri:** Bu bileşikler normal valans kurallarına uymazlar. Söz konusu intermetalik bileşiklerin bir molekülünde atomların toplam sayısı ve bütün atomların valans bağlarının toplam sayısı (**toplam valans sayısı / toplam atom sayısı**) arasında sabit bir Hume-Rothery oranı vardır. Genel olarak Hume-Rothery oranları 3'e ayrılır:

- **3/2 oranı (21/14) → β yapıları** (HMK) (CuZn, Cu_3Al, Cu_5Sn, NiAl, FeAl..)
- **21/13 oranı→γ yapıları**(Karmaşık kübik)(Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, $Cu_{31}Sn_8$, Ag_5Zn_8,.)
- **7/4 oranı (21/12) → ε yapıları** (HSD) ($CuZn_3$, Cu_3Sn, $AgCd_3$, Ag_5Al_3,..)

- Cu, Ag ve Au 'nın B alt grubu elementleri ile yaptıkları alaşımların ve ikili denge diyagramlarının incelenmesi sonucunda, birçok benzerlik görülmüştür. Cu-Zn denge diyagramları ile gösterilen α, β, γ ve ε fazlarının elektron konsantrasyonu yerine atomik oranları ölçüldüğünde, bu fazların bileşime bağlı olarak oluştuğu görülür. α katı çözünürlük sınırının belirlenmesinde Hume-Rothery ve arkadaşları, e/a oranının yanında oluşan ara fazların da öneme sahip olduğunu belirtmişlerdir.

- Bu durumda elektron bileşikleri olarak isimlendirilen bu fazlar Cu-Zn sisteminde görülmektedir. β fazlarının e/a oranı 3/2 'dir ve düzensiz HMK yapısına sahiptir. Örnek olarak, Cu-Al sisteminde β yapısı, Cu_3Al şeklinde bulunur ve 3 valans elektronlu Al, 1 valans elektronuna sahip olan Cu alaşımı için 6 elektrona karşılık 4 elektronun oranı vardır. Yani e/a oranı 6/4=3/2 'dir.

- Benzer olarak Cu-Sn alaşımlarında β fazı Cu_5Sn şeklindedir ve 9 elektrona karşılık 6 elektron gelir ve e/a oranı 9/6=3/2 şeklinde karşımıza çıkar. γ pirinci yapısı Cu_5Zn_8 kompleks kübiği şeklindedir (her bir hücrede 52 atom vardır) ve e/a=21/13 oranı ile ifade edilir. ε pirinci fazı, $CuZn_3$ SPH yapısına sahiptir ve e/a oranı 7/4 'tür. Tablo da bu fazlarla ilgili bir çok örnek verilmektedir.

- Elektron konsantrasyonu önemli bir faktördür ve bu sebeple bileşiklerin oluşmasında önemli rol oynarlar. Fakat ara fazların yakından incelenmesi, bütün faktörlerin öneme sahip olduğunu göstermektedir ve baskın olan faktöre bağlı olarak bileşikler isimlendirilir.

Tablo. VEC bileşiklerine örnek

VEC=3/2			VEC=21/13	VEC=7/4
β-pirinci	β-mangan kompleks kübik	SPH	γ-pirinci	ε-pirinci
(Cu,Ag,Au)Zn	$(Ag,Au)_3Al$	AgZn	$(Cu,Ag,Au)_5(Zn,Cd)_8$	$(Cu,Ag,Au)(Zn,Cd)_3$
CuBe	Cu_5Si	AgCd	Cu_9Al_4	Cu_3Sn
(Ag,Au)Mg	$CoZn_3$	Ag_3Al	$Cu_{31}Sn_8$	Cu_3Si
(Ag,Au)Cd			$(Fe,Co,Ni,Pt)_5Zn_{21}$	Ag_5Al_3
$(Cu,Ag)_3Al$				
Cu_3Sn veya Si				
(Fe,Co,Ni)Al				

Bu fazlardan bazılarının (örneğin Cu_3Si ve Ag_3Al bileşiklerinin) değişik e/a oranına bağlı olarak farklı yapılarda oluştuğu görülür. Böylece Ag_3Al basit olarak e/a oranı 3/2 olduğu zaman HMK yapısındadır. Fakat, bu fazlar sadece yüksek sıcaklıklarda SPH yapıdayken, düşük sıcaklıklarda β mangan yapısında ortaya çıkar.

- Dikkate değer bir özellikte, e/a oranının geçiş elementleri için sıfır valans değerinde kabul edilmesidir. Bunun nedeni s bandının dışında yer alan d bantlarının tamamlayıcı karakterde elektronik yapıya sahip olmasıdır.

- Örneğin, Ni atomu, 2 8 16 2 ile gösterilen elektronik yapıya sahiptir. Yani ilk kuantum kabuğunda 2 elektron ikincide 8 elektron, üçüncüde 16 elektron ve serbest olan 2 valans elektronudur. Üçüncü kuantum kabuğunda iki elektronun kaybolduğu görülmektedir. Böylece eğer Ni atomu valans elektronunu dağıtırsa diğer atomlarının üçüncü kuantum kabuğuna gerçek etkisinin sıfıra inmesi sebebiyle, eşit sayıda katılır.

- Bununla birlikte, pek çok intermetalik bileşik ne valans bileşiklerine ne de Hume-Rothery oranlarına uyar ve boyut faktörü veya topolojik olarak sıkı paket bileşikler oluştururlar.

İNTERMETALİK FAZLAR

- Ayrı ayrı birbirine benzemeyen veya birbirine güçlü afiniteleri olan 2 veya daha fazla elementin birleşmesiyle intermetalik malzemeler oluşmaktadır. Buna göre düzenli özel kristal yapı içinde atomların dağılımı tercihen atomlar benzer olmayan diğer atomların etrafını sarması şeklindedir. İntermetalik malzemelerde atomlar arası bağlanma normalde metalik karakterdedir ama bileşiği meydana getiren elementler arasında büyük elektro-negativite farklılığından dolayı iyonik veya kovalent karaktere sahip olabilmektedir.

- İntermetaliklerin kristal yapıları atomlar arası bağlanma karakterine ve kuvvetine bağlı olarak tanımlanmaktadır. Nitekim bileşen atomların atomik özellikleri ve yapı tipi arasındaki ilişki basit değildir ve bu nedenle faz tipi ve yapı tipi arasındaki ilişki için çeşitli kriterler kullanılmaktadır. Ayrıca intermetaliklerin, bileşen metallere benzer metalik bağ göstermesi beklenemez. Yapılan incelemeler sonucu intermetaliklerde saptanan 3 temel faz grubu aşağıda kısaca tanımlanmıştır;

- Zintl Fazları
- Hume-Rothery Fazları
- Frank-Kaspar Fazları
- (Kurnakow Fazları)

•Zintl Fazları

Periyodik tablodaki elementlerin sağ kısmı ile sol kısmında bulunan metallerin oluşturduğu fazlardır ve tamamen dolmuş elektronik yörünge ile karakterize edilmektedir ve normal olarak oktet kabuktur.

Nitekim kimyasal valans kurallarını yerine getiren valans bileşikleri olarak tanımlanır.

Zintl fazları tipik tuzlar için karakterize edilen kristal yapıya sahiptir. Kimyasal valans kurallarına uymaları, çözünebilirliklerinin düşük olması ve genel olarak yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olmaları sebebiyle tuz gibi bileşiklerle ortak özellik sergilerler.

Örneğin kübik B32 yapılı NaCl veya kübik C1 yapılı Mg_2Si bileşikleri tüm bağlanma tiplerini içerebilir. Bu durum elektronik duruma bağlıdır.

HUME-ROTHERY FAZLARI

- En çok bilinen elektron bileşikleridir. Bu fazlar genellikle B2 yapılıdır. Örneğin valans elektron konsatrasyonu **(toplam valans sayısı/ toplam atom sayısı)**VEC=3/2 için yüksek sıcaklık β-pirinç ve geçiş metal aluminidleri FeAl, NiAl, CoAl veya kompleks kübik A13 yapısı (β-mangan tipi) örneğin Zn_3Co, Cu_5Si veya sıkı paket hekzagonal A3 yapısı (Ör: Cu_3Ga, Ag_3Al).

- Valans elektron konsantrasyonu VEC=21/13 için kompleks kübik $D8_2$ yapısı (γ-pirinç tipi) örneğin Cu_5Zn_8, Fe_5Zn_2 ve VEC=7/4 için yine A3 yapısı (Ör:$CuZn_3$, Ag_5Al_3).

- Bu tip intermetalik bileşiklerde atomlararası bağlanma, metal-benzeri bant yapısına rağmen tam olarak metalik karakterde değildir. Örneğin NiAl bağ yapısı esas olarak metalik karakterde olup ayrıca kovalent karakterli bağ yapısı içerdiği tespit edilmiştir. Ancak iyonik yapı tespit edilmemiştir. Bu durum NiAl'de Ni ve Al atomlarının bağ yapı görüntüsünden tespit edilmiştir. Bununla birlikte yapılan hesaplamalar sonucu B2 aluminitlerinin gerçekte Hume-Rothery elektron bileşiği olmadığı söylenmektedir. Bunun anlamı valans elektron konsantrasyonu (VEC)-kristal yapı ilişkisini tanımlayan Hume-Rothery kurallarının bağlanma karakterini çok basite indirgeyerek tanımladığıdır.
- Yinede bu tip kurallar yararlıdır çünkü gerçekte şaşırtıcı şekilde iyi tanımlamalar yapmaktadır.

- **FRANK-KASPAR FAZLARI**
- Bu intermetalikler boyut oranlarıyla karakterize edilirler ve bileşen atomlar sıkı paketlenirler. Bu nedenle bu bileşiklere boyut faktörü bileşikleri veya topolojik olarak sıkı paket intermetalikler olarak adlandırılır veya frank-Kaspar fazları denilmektedir.

- Bu intermetaliklerde önemli bir grup A15 fazlarıdır. En iyi bilinen boyut faktörü bileşikleri **"Laves"** fazlarıdır ve en geniş intermetalik grubudur. Bu fazları Lave ve arkadaşları tarafından $\mathbf{AB_2}$ formülü ile tanımlamışlar ve her bir A atomu 12 adet B atomu ve 4 adette A atomuna komşu olacak şekilde tanımlamışlardır. Bu yapı her bir B atomunun 6 benzer ve 6 benzer olmayan atomla çevrelenmesiyle oluşmaktadır.

- Yapını ortalama koordinasyon sayısı (13,33) yüksektir. Bu fazlar;

  Hekzagonal C14 ($MgZn_2$),

  Kübik C15 ($MgCu_2$) veya

  Hekzagonal C36 ($MgNi_2$) bileşikleri ile izomorf olan 3 ayrı yapıdan birinde tercihli olarak kristallenir. Tetragonal latis boşluklarına yerleşen küçük atomların oluşturduğu bir yapıdır ve atomik oran R/r=1,225 olduğunda en uygun paketlenme gerçekleşmektedir. Hekzagonal $MgZn_2$ yapısı tetrahedral yapı noktadan noktaya birleşir ve ağ yapısında oluşmak için uzun zincirler halinde taban tabana birleşirler.

Tablo. Laves faz yapısında oluşan bileşikler

$MgCu_2$ (C15)	$MgNi_2$ (C36)	$MgZn_2$ (C14)
$AgBe_2$	$BaMg_2$	$NbCo_2$
$BiAu_2$	$Nb(Mn,Fe)_2$	$TaCo_2$
$NbCo_2$	$TaMn_2$	$TiCo_2$
$TaCo_2$	$Ti(Mn,Fe)_2$	$ZrFe_2$
$Ti(Be,Co$ veya $Cr)_2$	$Zr(Cr,Mn,Ru,Os,V)_2$	
$Zr(Co,Fe,W)_2$		

- Bu fazların homojenliklerinin oldukça sınırlı olmasına rağmen Laves fazlarının yüksek koordinasyon sayılarına sahip olmaları geometrik yapılarından kaynaklanmaktadır. Valans elektron konsantrasyon oranı (VEC) üç kristal yapı içinde karar vermek için önemli bir faktördür. VEC oranının yüksek olduğu durumlarda $MgZn_2$ yapısında kristal yapı oluşması yönünde bir eğilim varken VEC oranı düştükçe $MgCu_2$ tipinde yapının oluşması yönünde eğilim vardır.
- Bu kristal yapılar metallerle kıyaslandığında yüksek simetri, yüksek atom koordinasyonu ve yüksek yoğunluk ile karakterize edilmektedir. Gerçekte laves fazları sınırlı deformasyon kabiliyetine göre aslında metalik bağ sergilerler.

- **KURNAKOW FAZLARI**
- Ergime sıcaklığının altındaki bir dönüşüm sıcaklığında bileşen elementlerinin katı çözeltiden kristal simetrisine dönmesiyle faz dönüşümü şeklinde oluşan fazlarda mevcuttur. Bu fazlara Kurnakow fazları denilmektedir.
- En basit haliyle ifade edilecek olursa, katı çözelti latisinde düzenlenme reaksiyonundan sonra faz dönüşümü gerçekleşir ve böylece süper latis yapı oluşmaktadır. Atomik düzenlenmeyle faz dönüşümüne tipik örnek $D0_3$ yapılı Fe_3Al fazıdır ve HMK katı çözeltiden iki adımlı düzenlenme ile düzenli faza dönüşmektedir. YMK katı çözeltiden dönüşen faza 3 örnek verilebilir; $L1_2$ yapılı Cu_3Au, $L1_0$ yapılı CuAu ve $L1_2$ yapılı Ni_3Fe. Süperlatisi oluşturan bu atomik seviyedeki düzenlenme, benzer atomların birbiriyle bağlanması ile karşılaştırıldığında benzer olmayan atomlar arasındaki daha güçlü bağlanmanın bir sonucu olduğu aşikârdır. Benzer ve benzer olmayan atomlar arasında ki bağlanma enerjisindeki farklılık genellikle düzenlenme enerjisiyle ilgilidir ve etkileşim enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Sonuç olarak daha yüksek düzenlenme sıcaklığına sahip daha yüksek kristal kararlılıkta olan malzemede daha yüksek etkileşim enerjisi beklenir.
- Düzenin derecesi sıcaklığa ve kompozisyona bağlıdır. Düzenlenme/düzensizleşme sıcaklıkları tahmini değişim derecelerde verilen fazlar için atomların etkileşim enerjisinin bir fonksiyonu olarak modellenebilmektedir. Örneğin ilk olarak basit tahmin için Bragg-Williams modeli kullanılmış daha sonraları küme dönüşüm modeli veya Monte Carlo modeliyle daha iyi tahminler yapılabilir hale gelmiştir.