

TC  
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BCC METALLERİN EBADA BAĞLI  
ARAYÜZEY  
ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
Fahri KAYIKCI  
Danışman: Yrd.Doç.Dr.Gülşen TEZGÖR  
Edirne-2013

**BCC METALLERİN EBADA BAĞLI ARAYÜZEY  
ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ**

**FAHRİ KAYIKÇI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**2013**

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**


T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı


Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Hasan AKBAŞ  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

  
Yrd.Doç.Dr. Gülsen TEZGÖR  
Danışman I

  
Prof.Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ  
Danışman II

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

İmza

Prof.Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ



Yrd.Doç.Dr. Gülsen TEZGÖR



Yrd. Doç. Dr. Özlen ALTUN



Yrd. Doç. Dr. Hülya KES



Yrd. Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL



Tarih: 11/01/2013

**T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**  
**DOĞRULUK BEYANI**

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

11/01/2013

Fahri KAYIKCI

İmzası



Yüksek lisans Tezi

BCC Metallerin Ebada Bağlı Arayüzey Enerjilerinin İncelenmesi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

## ÖZET

Tezde BCC kristal yapısındaki sistemlerden Mo, Nb, Ta ve W metallerinin arayüzey enerjileri ve bunların boyuta bağlılığı incelenmiştir. BCC metallerinin nanoboyutta arayüzey enerjilerinin teorik modellemeler ile hesaplanması bu sistemlerin ölçülebilen deneysel sonuçlarının dışında bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

Tezde, BCC metallerinden Mo.Nb, Ta ve W için bulk katı sıvı arayüzeyi ile çekirdek sıvı arayüzey enerjileri , bulk katı buhar arayüzey enerjileri ile bulk sıvı buhar enerjileri Miedeema ve den Broeder, Granasy-Tezge yaklaşımları ile Klasik Çekirdek Teorileri kullanılarak hesaplanmıştır. Katı faz ve bir sıvı veya buhar fazı ayıran geçiş bölgesi sadece birkaç atom tabaka olduğu nano boyutta boyuta bağlı enerji değişimlerin önemi göz önünde bulundurularak. Kirkwood ve Buff arayüz olayları için istatistik mekaniğe dayalı geliştirdikleri teori ile boyuta bağlı katı sıvı arayüz enerjileri, boyuta bağlı katı buhar enerjileri ve sıvı buhar enerjileri hesaplanmıştır.

3d grubundaki Mo ve Nb arayüz enerjileri ve 4d grubundaki Ta ve W ait arayüz enerjileri birbiriyle karşılaştırılmıştır sonuçlar tartışılmıştır.

Yıl : 2013

Sayfa Sayısı : 72

Anahtar Kelimeler: Arayüz enerjisi, katı sıvı arayüz enerjisi, sıvı buhar arayüz enerjisi, katı buhar arayüz enerjisi, boyuta bağlı arayüzey enerjisi

Master Thesis  
Interface Energies The Title of Thesis  
Trakya University Institute of Natural Sciences  
Physics The name of Department

## ABSTRACT

In this thesis interface energies of Mo, Nb, Ta and W metals' in BCC crystal structure and size dependence of these have been examined. The fact that interface energies of BCC metals in nanosize are calculated with using the theoretical models contributes significantly in determining some physical characteristics of these systems in addition to empirical results, which can be measured.

In the thesis for Mo, Nb, Ta and W of BCC metals; bulk solid-liquid interface, nucleus liquid interface energies, bulk solid-vapour interface and bulk liquid-vapour interface energies have been calculated by using Classical Nucleus Theories with Miedeema and den Broeder, Granasy-Tezge methods of approach. Transition zone splitting solid, liquid or vapour phases in nanosize which consists of only a few atom layers, by taking into consideration of importance of size dependent energy changes. Size dependent of solid-liquid, solid-vapour and liquid-vapour interface energies have been calculated with Kirkwood and Buff's theory which has been developed basing on statistical mechanics for interface event.

Mo and Nb interface energies in 3d group and Ta and W interface energies in 4d group have been compared each other, results have been examined.

Year : 2013  
Number of Pages : 72  
Keywords : Interface energy, solid liquid interface energy, liquid vapour interface energy, solid vapour interface energy, size dependent interface energy.

## TEŐEKKÜR

Bu alıŐma için bana imkan sağlayıp, yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli Hocalarım Yrd.Do.Dr. Glсен TEZGÖR ve Prof.Dr. Serap Őentrk DALGI'a teŐekkrlerimi sunarım. Ayrıca Doç.Dr.Seyfettin DALGIÇ, Yrd.Doç.Dr.Hülya KES, Yrd.Doç.Dr.Mustafa ÇALIŐKAN, Yrd.Doç.Dr. Sedat ŞENGÜL, ArŐ. Gör.Dr.nal DÖMEKELİ, ArŐ. Gör.Dr.Cem CANAN hocalarıma yardımları için teŐekkür ederim.

Bu tez Trakya Üniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri altında TUBAP\_2012/65 nolu projeyle desteklenmiŐtir. Desteklerinden dolayı Tbap'a teŐekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen aileme çok teŐekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
TABLolarIN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
1 GİRİŞ.....	1
2 ARAYÜZEY ENERJİLERİ HESAPLANAN BCC ELEMENTLERİ.....	4
2.1 Niyobyum Elementi.....	4
2.2 Molibden Elementi.....	7
2.2 Tantal Elementi.....	12
2.3 Wolfram Elementi.....	15
3 ARAYÜZEY ENERJİLERİ.....	17
3.1 Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi.....	18
3.1.1 Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\gamma_{ks0}$ .....	18
3.1.2 Boyuta Bağlı Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\gamma_{ks}(D)$ .....	22
3.1.3 Çekirdek-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\gamma_{cs}(D,T)$ .....	25



3.2	Katı-Buhar Arayüzey Enerjisi.....	28
3.2.1	Bulk Katı-Buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{kb0}$ .....	28
3.2.2	Boyuta Bağlı Katı-Buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{kb}(D)$ .....	32
3.2	Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjisi.....	33
3.3.1	Bulk Sıvı -Buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{sb0}$ .....	33
3.3.2	Boyuta Bağlı Sıvı -Buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{sb}(D)$ .....	35
4	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	38
4.1	Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Hesaplanan Katı – Sıvı Arayüzey Enerjileri.....	38
4.1.1	Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri.....	38
4.1.1.1	Nb İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Hesabı.....	39
4.1.1.2	Mo İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Hesabı.....	41
4.1.1.3	Ta İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Hesabı.....	43
4.1.1.4	W İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerji Hesabı.....	45
4.1.1.5	Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	47
4.1.2	Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Boyuta Bağlı Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri.....	49
4.1.3	Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Çekirdek-Sıvı Arayüzey Enerjileri.....	50
4.2	Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Hesaplanan Katı – Buhar Arayüzey Enerjileri.....	54

4.2.1 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Bulk Katı-Buhar Arayüzey Enerjileri.....	54
4.2.2 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Boyuta Bağlı Katı-Buhar Arayüzey Enerjileri.....	59
4.3 Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Hesaplanan Sıvı – Buhar Arayüzey Enerjileri.....	61
4.3.1 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Bulk Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri.....	62
4.3.2 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Boyuta Bağlı Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri.....	65
4.4 Sonuç.....	67
KAYNAKLAR.....	68

## SEMBOLLER

$a$	Örgü sabiti
$A_s$	İki boyutta katı birim hücre alanı
$D$	Çap
$D_0$	Katı ve sıvı arasında kritik çap
$E_b$	Bulk bağlanma enerjisi
$g_l(r)$	Sıvı radyal dağılım fonksiyonu
$\Delta G$	Gibbs serbest enerji değişimi
$H_m$	g-atom erime entalpisi
$H_v$	$T_b$ veya $T_m$ de buharlaşma sıcaklığı
$H' v$	$T=0$ K de buharlaşma sıcaklığı
$Na$	Avagadro sabiti
$R$	İdeal gaz sabiti
$S$	Yüzey entropisi
$S_m$	Erime entropisi
$S_{vib}$	Titreşim entropisi
$T_m$	Erime sıcaklığı
$V_s$	kristalin g-atom hacmi
$Z_B$	İç atomlarının en yakın CN sayısı
$Z_S$	Yüzey atomlarının en yakın CN sayısı
$\gamma_{ks0}$	Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi
$\gamma_{ks}(D)$	Boyuta Bağlı Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi
$\gamma_{kk0}$	Bulk Katı-Katı Arayüzey Enerjisi
$\gamma_{kk}(D)$	Boyuta Bağlı Katı-katı Arayüzey Enerjisi
$\gamma_{kb}$	Bulk Katı-Buhar Arayüzey Enerjisi
$\gamma_{kb}(D)$	Boyuta Bağlı Katı-Buhar Arayüzey Enerjisi
$\gamma_{sb0}$	Bulk Sıvı - Buhar Arayüzey Enerjisi
$\eta$	Sıkıştırma yoğunluğu
$\emptyset$	Geometrik faktor

## KISALTMALAR

bcc	Cisim merkezli kübik yapı
KS	Koordinasyon sayısı
KÇT	Klasik çekirdeklenme teorisi
fcc	Yüzey merkezli kübik yapı
hcp	Sıkı paketli hegzogonal yapı
sc	Basit kübik yapı
KA	Kontak aıllar
DA	Dihedrel aıllar
DEN	Erime noktalarının düşürülmesi

## TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1: Farklı kristal yapı ve yüzeyler için $A_S$ , $Z_S$ ve $Z_B$ değerleri.....	31
Tablo 2: Tezde kullanılan BCC metallerin katı-buhar arayüzey enerjileri ve $\gamma_{kb0}$ , $\gamma'_{kb0}$ , $\gamma''_{kb0}$ değerlerinin bcc metaller için gösterimi.....	31
Tablo 3: Sıvı metaller için $\gamma_{sb0}(T_m)$ , $\gamma_{sb0}^{den}(T_m)$ ve $\gamma'_{sb0}(T_m)$ 'nin $\gamma_{sb0}^{den}(T_m)$ [64,65,66,68] karşılaştırılması.....	36
Tablo 4: Nb, Mo, Ta, W nanometaryeli hesaplamalarında kullanılan fiziksel giriş parametreleri.....	38
Tablo 5: Nb, Mo, Ta, W Elementleri İçin Katı–Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	47
Tablo 6: Nb nanometaryeli için katı-buhar arayüz hesaplamalarında kullanılan fiziksel giriş parametreleri.....	55
Tablo 7: Nb, Mo, Ta, W Elementleri İçin Katı –Buhar Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	58
Tablo 8: Nb, Mo, Ta ve W nanomateryali hesaplamalarında kullanılan fiziksel giriş parametreleri.....	62
Tablo 9: Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Sıvı – Buhar Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	65

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

- Şekil 4.1: Nb, Mo, Ta ve W için katı – sıvı arayüzey enerjilerinin  $\gamma_{ks}$  ( $\gamma_2$ ),  
 $0 < T < T_m$  aralığında sıcaklığa göre değişimleri.....48
- Şekil 4.2: Nb, Mo, Ta ve W için katı-sıvı arayüzey enerjilerinin  $\gamma_{ks}(\gamma_1)$ 'nin  
 $0 < T < T_m$  aralığında sıcaklığa göre değişimi.....49
- Şekil 4.3: Nb, Mo, Ta ve W için  $\gamma_{ks}(D) / \gamma_{ks0}$  nin  $D_0 / D$  ye göre değişimi.....50
- Şekil 4.4: Nb, Mo, Ta ve W için  $\gamma_{ks}(D) / \gamma_{ks0}$  'nin T nin bir fonksiyonu olarak  
değişimi.....51
- Şekil 4.5: Nb için  $\gamma_{ks}(D, T) / \gamma_{ks0}(T_m)$  'nin T nin bir fonksiyonu olarak  
değişimi.....52
- Şekil 4.6: Nb, Mo, Ta ve W için  $\gamma_{ks}(D'_n, T'_n)$  nin  $\theta'$ ya göre değişimi.....54
- Şekil 4.7: Nb için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1 / D$  ile üç yüzeydeki değişimi.....59
- Şekil 4.8: Mo için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1 / D$  ile üç yüzeydeki değişimi.....60
- Şekil 4.9: Ta için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1 / D$  ile üç yüzeydeki değişimi.....60
- Şekil 4.10: W için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1 / D$  ile üç yüzeydeki değişimi.....61
- Şekil 4.11: Nb, Mo, Ta ve W için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1 / D$  ile üç yüzeydeki değişimi.....66

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Arayüzey enerjileri, sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde katı-sıvı arayüzeyi, katı-buhar arayüzeyi veya sıvı buhar arayüzeyinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tarif edilmektedir. Arayüzey enerjileri, maddelerin yoğunluk, öz direnç, erime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik vb. gibi temel fiziksel sabitlerden birisidir. Arayüzey enerjileri, katı-sıvı, katı-buhar, sıvı-buhar faz geçişlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde vs. önemli rol oynamaktadır.

Son yıllarda nanoteknoloji ve nanomühendislik, mühendislik ve malzeme bilimi araştırmalarıyla hızla gelişmektedir. Malzemenin boyutu, nanometre düzeyine düştüğü için arayüzey/hacim oranı artmakta ve böylece malzeme üzerindeki arayüzey etkisi açık olmaktadır. Örnek model boyutları (zerre, etkinlik alanı) özel fiziksel uzunluk ölçütüyle karşılaştırılabilir olduğunda, ortalama serbest yol ferromagnetik veya ferroelektrik alan büyüklüğü, fonon uzunluk uyumu veya superiletken olarak bir kollektif temel durumunun uzunlukla ilişkisi gibi fiziksel olgulara uyan etkiler olacaktır [1] ayrıca kuantum etkisi de mevcuttur.

En az bir boyuttaki nanometre aralığında arayüzey büyüklüğüne sahip maddelerin özelliklerini açıklayan 'klasik' atomik veya katı çözüm teorisine dayandırılarak kolayca açıklanamaz ve var olan boşluklar mevcut deneysel tekniklerin kapsamından uzaktaydılar. Bilim bu olağanüstülükleri açıklamak için maddenin doğasını iki uç sınıra, teoriksel ve deneysel, dayandırdı; moleküllerde, atomik ve atomaltı seviyelerde, bulk malzeme alanlarında, onların fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri kapsamında, iki uç değer arasında nanometre dizi alanları vardır ve bu yüzden bu mesoölçek olarak adlandırılır.

Arayüzey etkileşimi, bir fazdan başka bir faza geçişin sağlandığı dar bir bölgede, bir faz (katı veya sıvı) ve diğeri arasındaki (katı, sıvı, gaz veya vakum) arasındaki etkileşim

olarak tanımlanabilir. Çabucak görüldüğünde olayın iki fazı ile dolaylı olarak ilgilidir ve genelde ayrılmazlar.

Teorik ve pratik bilgilerin uygulanması ve gelişmesi sayesinde kimyasal ya da fiziksel bir fazdan diğerine giderek oluşan geçişler yâda değişiklikler ve faz bölgesinin doğasını anlamamız tarihsel olarak diğer birçok bilimsel alanların gerisinde kalmıştır. 19. yy. sonlarında ve 20. yy. başlarında termodinamik çalışma alanında arayüzdeki etkileşimlerin teorik olarak anlaşılmasında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir [1]. Son yirmi yılda mevcut modern analitiksel ve sayısal teknikler ve bilgisayarların hesap yeteneklerinin hızla artmasından dolayı arayüzey etkileşimlerinin ve arayüzeylerin eşsiz doğasının anlaşılmasında önemli gelişmelere yol açmıştır [2]. Malzeme bilimi arayüzey özelliklerini hesaplamada kullanılan üç farklı yolu aşağıdaki şekilde ifade etmektedir [2]. Bunlara göre arayüzey hesaplamaları;

- (1) Çok sayıda molekülün bir çok etkileşim davranışını dikkatle birlikte değerlendiren ilk ilkelere dayalı atomik ölçek temelli ab initio hesaplamasına dayandırılır.
- (2) Nano büyüklükteki birkaç binden birkaç milyona kadar olan moleküllerin birçok etkileşim davranışı üzerinde çalışan Monte Carlo ve Moleküler Dinamik metotları.
- (3) Geniş boyut yapı problemlerinin yâda ortalamayı tutturana temel kanunların arayüzey mikro yapıları birleştirmek için kullanıldığı sınırlı element metotlarını kullanan büyük maddelerin mühendislik yaklaşımları.

Bununla birlikte, arayüzeylerin olağan olmayan ve karmaşık olan karakterinden dolayı, teorik modellemeler arayüzeyler ile ilgili gizemlere açıklık getirememiştir. Arayüzeyle ilgili pek çok alanda halen tartışılan konular vardır. Aynı zamanda klasik termodinamik, bilgisayar simülasyon tekniklerinin ortaya çıkmasından sonra modern bilimdeki arayüzey fenomenini açıklamada halen kullanılmaktadır. Arayüzey teori ve deneyleri üzerine yapılan birçok tartışmalar daha sonraki çalışmalara temel olmasına karşın temel araştırmaların sonuçlarını uygulamak isteyenler için bu belirsizlikler, arayüzey ile ilgili pratiksel problemleri çözme denemeleri bazen içinden çıkılmaz hale getirebilir [3].

Malzemelerin davranışlarını etkileyen arayüzey etkisi, doğada materyallerin hacim içindekilerine nispeten arayüzeydeki moleküllerin enerji durumundaki farklılıklar tarafından üretilir. Arayüzeydeki moleküler etkileşimler ile faz içerisindekiler farklılıklar gösterdiği için, arayüzey enerjisi veya molekül yada atom başına fazladan (excess) Gibbs serbest enerjisi veya arayüzeydeki birim alan başına düşen moleküllerin arayüzey enerjisi:



birim alan başına arayüzdeki moleküllerinin toplam Gibbs serbest enerjisi ile faz içerisindekilerin farkına eşittir. Arayüzey ve arayüze karşılık gelen arayüzey enerjisi bazen farklı isimlendirilmiştir. Örneğin, arayüzey aynı katılardan oluştuğu zaman, arayüzey sınırı olarak isimlendirilir ve buna karşılık arayüzey enerjisi sınırı enerjisi olarak verilir. Katı-buhar arayüzey enerjisi ve sıvı-buhar arayüzey enerjisi genellikle katı-vakum arayüzey enerjisinin büyüklüğüyle aynı olduğu öne sürülmektedir ve sıvı-vakum arayüzey enerjisi ve katı-vakum arayüzey enerjisi, yüzey enerjisi olarak adlandırılır, sıvı-buhar arayüzey enerjisi yüzey gerilimi olarak hesaplanmıştır [4].

Sıvı-buhar arayüzey enerjisi ile sıvı-buhar arayüzey gerilimi aynı büyüklük ve anlama gelmesine rağmen bu tanımlama katılar için farklıdır [5].

Arayüzey enerjisindeki tüm değerler, malzemenin boyutu olarak değiştirilmiş ve simetri farkı da değiştirilmiştir. Sistemleri boyutsal olarak tartışırken bir uzunluk skalasıyla karşılaştırılır. Bir boyuttaki modeller bu uzunluk parametrelerinden daha küçük parametrelerle ifade edilmesi istenilir ama nesnelere iki boyutludur. Bir boyutlular ve sıfır boyutlular için yakın tanımlar yapılabilmektedir. Birde düzensiz bir şekle sahip bir arayüzey olduğunda boyutun parçalanması gerekmiştir.

Atomik kuvvet mikroskopunda olduğu gibi modern deneysel tekniklerin bazılarının içeriğindeki nanosistemlerin deneysel olarak incelemesinin, deneysel ve teoriksel olarak tanımlanması umut verici aynı derecede de dikkate değerdir. Aslında çoğu durumda, nanoparçacık özelliklerin deneysel verileri oldukça yetersiz ve tutarsızdır, deneysel çalışmalarda parçacıklar tam olarak sert olmadığı zaman, ölçülen sonuçları etkilediği için yetersiz ve tutarsızdır. Bu nedenle nano ölçekteki termodinamik ifadeler, nanoteknoloji ve nanobilimin gelişme gereksiniminden dolayı kaçınılmaz bir görev olmaktadır. Bu bağlamda boyuta bağlı arayüzey enerjilerinin teorik olarak incelenmesi, deney yapılmasına olanak verilmeyen durumlardaki nanoteknoloji ve malzeme bilimi uygulamaları için oldukça önemlidir.

Tezde malzeme teknolojisinde önemli yere sahip BCC metallere Nb, Mo, Ta ve W elementlerinin hacimsel(bulk) arayüzey enerjileri ile boyuta bağlı arayüzey enerjileri ele alınmıştır. Katı-sıvı, çekirdek-sıvı, katı-buhar, sıvı-buhar arayüzey enerjileri literatürde var olan üç farklı teorik model ile hesaplanmıştır. Miedema ve den Broeder [6], Granasy ve Tezge [7,8] ile Jiang vd [9] sunduğu yaklaşımlar çerçevesinde arayüzey enerjileri hesaplanmıştır. Boyuta bağlı arayüzey enerjileri ise Jiang vd. verdiği modelleme

kapsamında nanoparçacıklar için ele alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kendi aralarında karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Tezin, 2. Bölümünde çalışılan sistemlerin Mo,Nb,Ta ve W elementlerinin yapıları ve fiziksel özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir. Tezin 3. Bölümünde arayüzey enerjisi ve arayüzey enerji hesaplamalarında kullanılan teorik modeller sunulmaktadır. Aynı bölümde arayüzey enerjilerinin boyuta bağlılığı da verilmektedir. 4. Bölüm sonuçlar ve tartışmaya ayrılmıştır. 3. Bölümde verilen teorik modeller çerçevesinde Nb, Mo, Ta ve W elementleri için hesaplanan arayüzey enerjileri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Aynı elementler için arayüzey enerjilerinin boyuta bağlılığı tartışılmıştır.

## BÖLÜM 2

### ARAYÜZEY ENERJİLERİ HESAPLANAN BCC ELEMENTLERİ

#### 2.1. Niyobyum Elementi

Niyobyum, sembolü Nb, atom numarası 41 olan kimyasal elementtir.

Atom ağırlığı 92.90638 g/mol, rengi oda koşullarında metalik gridir. Oda koşullarında katı halde bulunur. D-blok elementi olup, bir metaldir.

Niyobyum (Nb) metali 1801 yılında İngiliz kimyager Charles Hatchett tarafından keşfedilmiştir. İngiliz kimyacı Charles Hatchett niyobyum elementini ilk olarak ABD’de New England’dan elde edilen bir mineralde buldu ve elemente kolombiyum adını verdi. Alman kimyacı Heinrich Ropse bu elementi 1844’de yeniden buldu ve niyobyum olarak adlandırdı. Yaklaşık 1950’lerde kimyacılar uluslararası bir anlaşmaya vararak niyobyum adını kabul ettiler. Doğada nadir bulunan bu element, nükleer reaktörlerde, yüksek ısılara dayanıklı malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Doğada yaygın olarak, niobit [(Fe, Mn)(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], niobit tantalit [(Fe, Mn)(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], mineralleri içerisinde bulunur.

Minerallerinde aynı zamanda bulunan tantal ve niyobyumun kimyasal özellikleri birbirine çok benzediği için ayrışması zordur. Niyobyum mineralinden önce alkali çözelti ile sonra da hidroflorik asit yarımı ile ekstrakte edilir. Çözeltideki tantal sıvı-sıvı ekstraksiyonu yardımı ile ayrılır. Bu uygulamada tantal tuzu MIBK (metil isobütil ketone, 4-metil pentan-2-on) ile ekstrakte edilir. Niyobyum çözeltide kalır. HF’li çözeltinin MIBK çözeltisi ile ekstraksiyonu ile organik çözelti niyobyum içerir. Daha sonra bu çözeltide ki niobyum oksidine dönüştürülür. Karbon veya sodyum ile indirgenerek saf metalik niyobyum elde edilir.

Katıksız haldeyken yumuşak ve sünek bir metal olan niyobyumun görünümü çeliğe benzer parlatıldığında da platini andırır. Yenime karşı çok dayanıklı olmakla birlikte 400° nin üstündeki sıcaklıklarda yükseltgenir. Demirle tümüyle karışabildiğinden kaynak ve

ısıtma sırasında kararlı olmalarını sağlamak için bazı paslanmaz çeliklere niyobyum şeklinde katılır. Niyobyum nikel temelli yüksek sıcaklıklı alaşımların başlıca alaşımlama elementidir. Yüksek dayanımlı yapı çeliklerine de az miktarda katkı madde olarak eklenir. Niyobyum eriyik haldeki alkali metal soğutucuların yenim etkisine karşı dayanıklılığı ve ısıl nötron tepkime kesitinin düşüklüğü bakımından uranyuma benzer. Bu özellikleri nedeniyle nükleer reaktör çekirdeklerinde kullanılır. Sıcak baskı kalıplarının yapımında kullanılan katılanmış karbürle niyobyum katıldığında daha da sertleşir, darbelere ve ısınmaya karşı daha dayanıklı hale gelir.

### **Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:**

#### **Temel özellikleri:**

Simgesi : Nb  
Renk : Gri metalik  
Atom numarası : 41  
Element serisi : Geçiş metalleri  
Grup, periyod, blok : 5, 5, d

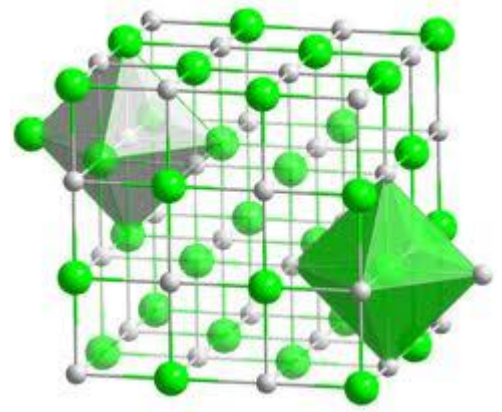
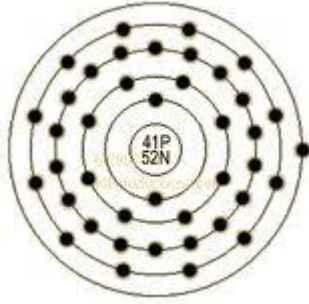
#### **Atom özellikleri:**

Atomik kütle : 92.90638 u  
Atom yarıçapı (hesaplanan) : 145 am  
Kovalent yarıçap : 137 pm  
Elektron dizilimi : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>4</sup> 5s<sup>1</sup>  
İlk iyonizasyon : 652.1 kJ/mol  
İkinci iyonizasyon : 1380 kJ/mol

#### **Fiziksel özellikleri:**

Fiziksel durum : katı  
Kristal yapısı : gövde merkezli kübik  
Yoğunluk : 8.57 g/cm<sup>3</sup> (20 C'de)  
Brinell sertliği : 736 MPa  
Mohs sertliği : 6.0  
Vickers sertliği : 1320 MPa  
Magnetizma : paramanyetik ( $X_m=2.3 \cdot 10^{-4}$ )  
Ergime noktası : 2750 K, 2477 C

Kaynama noktası	: 5017 K, 4744 C
Molar hacmi	: $10.83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Buharlaşma ısısı	: 690 kJ/mol
Ergime ısısı	: 26.8 kJ/mol
Ses hızı	: 293.15 K olarak 3480 m/s
Elektrik iletkenliği	: $6.58 \cdot 10^6 \text{ A}/(\text{V} \cdot \text{m})$
Isı iletkenliği	: 54 W/(m.K)



## 2.2. Molibden Elementi

Molibden geçiş metallereinden olup saf halde gümüşümsü beyaz renkli ve çok serttir. Ergime sıcaklığı oldukça yüksektir. Az miktarda ilavesiyle çeliğin daha da sertleştirilmesi sağlanabilir. Molibden bitkilerin beslenmesinde de önemli olup bazı enzimlerde yer alır.

İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Scheele 1778'de, o döneme değin bir kurşun cevheri ya da grafit olduğu sanılan mineralin (molibdenit) bilinmeyen bir metalin sülfür bileşiği olduğunu gösterdi. İsveçli kimyacı Peter Jacob Hjelm de 1782'de molibdeni metal halinde ayırdı ve Yunanca "kurşuna benzer" anlamına gelen *molybdos* sözcüğünden esinlenerek adlandırdı.

Molibden, wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ ) veya powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) gibi minerallerde bulunursa da, asıl ticari molibden kaynağı molibdenittir ( $\text{MoS}_2$ ). Molibden doğrudan madencilik yoluyla ve bakır madenciliği sırasında yan ürün olarak ta elde edilebilir. Molibden, cevherlerinde %0.01 den %0.5 e değişen miktarlarda bulunur. Dünya molibden madenciliğinin yaklaşık yarısı ABD'de (Phelps Dodge Corporation) yapılmaktadır.

Kimyasal özellikleri bakımından krom ve wolfram ile benzerlik gösteren molibden; yüksek ergime ve kaynama noktası, yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genleşme gibi üstün özelliklere sahiptir. Molibden 2623 °C de ergir. Bu özelliği ile metaller arasında altıncı sırayı alır. 4639 °C de kaynayan molibden, soğukta havadan etkilenmez, akkor halindeyken oksitlenir, nitrik ve sülfürik asitlerden etkilenir, yüksek sıcaklıkta su buharını ayırıştırır. Molibden'in yoğunluğu 10,28 gr/cm<sup>3</sup> tür.

Molibden Sülfür madeninde kullanılmak üzere iş makineleri ve taşıyıcı kamyonlar ihale usulü alınmıştır. tedarikçi firma ihaleyi kazanabilmek en azından sarf malzemesinden geri dönüşümünü kazanıp kar etmek için araçları kar etmeden verir. araçlar standart bakımları haricinde 10 sene hiçbir arıza çıkarmadan madende çalışmıştır. tedarikçi firma durumun akibetini öğrenmek üzere madene gider ve araçları bakıma aldırır. hava filtresinden giren toz formundaki molibden sülfür sayesinde araçların hiç birinde arıza oluşmamıştır. o günden sonra molibden sülfür motor yağı katkıları olarak geliştirilip araçlarda kullanılmaktadır.

### **Kullanım Alanları**

Üretilen molibdenin üçte ikisinden fazlası alaşımlarda kullanılır. Bu alaşımlardan en önemlileri; yüksek mukavemetli alaşımlar ve yüksek sıcaklık çelikleridir. Hastelloy gibi bazı molibden içeren alaşımlar, ısı ve korozyon dayanımı yüksek alaşımlardır. Molibden, uçak ve füze parçalarının yapımında ve ayrıca filamanlarda kullanılır. Petrol endüstrisinde, petrol ürünlerinden organik sülfürün uzaklaştırılmasında, katalizör olarak kullanılır. Mo-99 nükleer izotop endüstrisinde kullanılır. Molibden sarısı olarak bilinen pigment, kırmızımsı sarıdan parlak kırmızıya değişik renkler vermekte olup boya, mürekkep, plastik ve kauçuk bileşenlerinde kullanılır. Molibden sülfür (MoS<sub>2</sub>) özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi bir yağlayıcıdır. Molibden ayrıca, ince film transistörlerin iletken metal tabakaları gibi bazı elektronik uygulamalarda da kullanılır.

Saf metal halindeki molibden, tel, şerit, çubuk veya levha şekline getirilerek, dirençli ısıtma elemanlarının hazırlanmasında veya karbon ve oksijen etkisiyle bozulduğu için koruyucu bir atmosfer altında, ateşe dayanıklı fırın parçalarının yapımında kullanılır. Bu parçalar 1700 °C ye kadar çıkabilirler. Elektrik ve elektronik sanayiinde, filaman elektrot lamba yuvaları, valflar ve redresör lambaları yapımında tüketilir. Molibdenli özel çeliklerde ise bu metal, nikel, krom ve vanadyumun dışında mekanik özellikleri (çeliğin sertliğinin ve çekme direncinin artması, kırılma dayanımının azalması) arttırmak ve yapılacak ısı

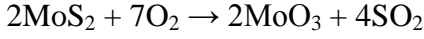
işlemleri kolaylaştırmak için kullanılır. %3 Ni ve %0.7-1 Cr içeren çeliklere %0.3 oranında molibden katılması, su verildikten sonra 500 °C de menevişleme sırasında, bu çeliklerin kırılmalıklarını azaltır. Molibden, bazı çeliklerde nikel, wolfram gibi pahalı veya ender bulunan elementlerin yerini alır. Hızlı takım çeliklerinde normal olarak %18 oranında bulunan wolfram yerine, tamamen veya kısmen, %7 oranında molibden kullanılır. Özel dökme demirlere mekanik direncin artırılması ve bileşimdeki grafit parçacıklarının giderilmesi için genellikle %0.3 oranında (en çok %2) molibden katılır. Molibden, değişik niteliklerdeki birçok alaşımda da önemli oranlarda bulunur: gaz türbinlerinde kullanılan ateşe dayanıklı alaşımlarda (Hastelloy) %4 ile %30; manyetik geçirgenliği yüksek olan ferronikelerde %5 e kadar ve kalıcı mıknatıs yapımında kullanılan alaşımlarda %20 ye kadar. Molibden ayrıca, bisülfür halinde, 400-500 °C lere kadar katı yağlayıcı madde olarak ya da greslerde, yağlarda katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca dental implant materyalleri içinde Co-Cr-Mo alaşımları olarak kullanılır.Co-Cr-Mo alaşımlarındaki (Mo)molibden dayanıklılık ve korozyon rezistansı sağlar.

Canlı hücrelerinde eser miktarda bulunan molibden, bitkiler için gerekli olan bir elementtir. Ayrıca baklagillerde bakterilerin azot bağlama sürecinde katalizör işlevi görür. Molibden trioksit ve sodyum molibdat ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) bitkilerin beslenmesinde eser miktarda kullanılır. Molibdenin biyolojik fonksiyonları genelde bakır metabolizması ile ilişkilidir. Bakır ile ilişkili olmayan fonksiyonlarının en önemlileri şunlardır; ksantin oksidaz, aldehid oksidaz ve sülfid oksidaz enzimlerinin yapısına ayrıca sitokrom C ile ksantin oksidaz reaksiyonuna ve aldehid oksidaz ile sitokrom C'nin indirgenme reaksiyonuna katıldığı kaydedilmektedir. Sülfid oksidaz da sülfidin sülfata dönüşümünü sağlamaktadır. Bunlardan başka; büyüme, hücre sel solunum, pürin ve demir metabolizmasına da katıldığı belirtilmektedir. Genel olarak kullanım alanları şöyle özetlenebilir:

- Çeliğin yüksek sıcaklıklarda dayanımını arttırmada,
- Hava taşıtları ve uzay araçlarının yapımında,
- Nükleer enerji uygulamalarında,
- Elektrik uygulamalarındaki tellerin yapımında,
- Yüksek sıcaklıklarda yağların yapısı bozulduğu için molibden sülfat kaydırıcı yağ olarak,
- Katalizör olarak,
- Boya endüstrisinde renk verici (pigment) olarak.

## **Önemli bileşikleri**

Serbest halde bulunmayan molibden, yerkabuğunda wolfram kadar bol, fakat dağınık olarak bulunur. Çoğunlukla molibdenit minerali içeren cevherlerden üretilir. Mineralin zenginleştirildikten sonra bol hava bulunan bir ortamda kavrulmasıyla molibden trioksit ( $\text{MoO}_3$ ) elde edilir:



Daha sonra uygulanan işlemler molibdenin son kullanım alanına göre değişir. %50-75 molibden içeren ferromolibden, termik ya da elektrik fırınında ergitme yoluyla üretilir.

Akkorlu lambaların ve özel elektrotların yapımında kullanılan molibdenin çok saf olması gerekir. Bunun için, molibden trioksit; amonyak içinde çözündürülür. Bol miktarda amonyaklandırılan çözelti buharlaştırılınca amonyum polimolibdat kristalleri meydana gelir. Kristalleştirilerek arıtılan bu maddenin kavrulmasıyla, molibden trioksit  $\text{MoO}_3$  elde edilir. Hidrojenle kızıl derecede indirgenen  $\text{MoO}_3$  toz halinde molibden verir. Tozun sıkıştırılması (toz metalurjisi) ve yüksek sıcaklıkta dövülmesi yöntemleriyle çubuk şeklinde (kütük metal) molibden elde edilir.

Doğal molibden, Mo-92(%15,84), Mo-94(%9,04), Mo-95(%15,72), Mo-96(%16,53), Mo-97(%9,46), Mo-98(%23,78), ve Mo-100(%9,13) gibi yedi kararlı izotopun bir karışımı halinde bulunur.

Molibden tozu,  $\text{MoO}_3$  ve suda çözünür molibdatlar gibi molibden bileşikleri, solunduğunda veya ağız yoluyla alındığında hafif derecede zehirleyici olabilirler. Molibdenin zehirleyici özelliği, laboratuvar verilerine göre, ağır metallere oranla daha düşüktür. İnsanlarda molibdenin yaratacağı akut zehirlenme, gerekli doz çok yüksek olduğundan olası değildir. Maden, arıtma ve kimya tesislerinde molibdene maruz kalınmadan dolayı zehirlenme potansiyeli varsa da bugüne dek herhangi bir vakaya rastlanmamıştır.

Amerikan "İşyeri Güvenliği ve Sağlığı Dairesi"nin (Occupational Safety and Health Administration) (OSHA) belirttiğine göre: 8 saatlik bir çalışma periyodunda maruz kalınabilecek en yüksek molibden değeri solunan havanın metreküpünde 15 miligramı geçmemelidir.

## **Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:**



**Temel Özellikleri:**

Simgesi	: Mo
Atom numarası	: 42
Renk	: Gümüş rengi-Metalik gri
Element Serisi	: Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	: 6, 5, d
Atom ağırlığı	: 95,94 g/mol
Elektron Dizilimi	: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
Enerji seviyesi başına düşen elektronlar	: 2,8,18,13,1

**Fiziksel özellikleri:**

Maddenin hali	: katı
Yoğunluk	: 10.28 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	: 9.33 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	: 2895 K, 2623 C, 4753 F
Kaynama noktası	: 4909 K, 4639C, 8382 F
Ergime ısısı	: 37.48 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	: 617 kJ/mol
Isı kapasitesi	: 24.06 (25 C) j/(mol-k)

**Atom Özellikleri:**

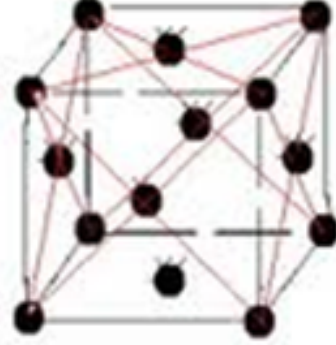
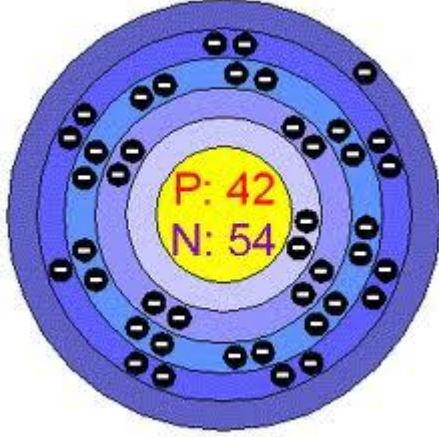
Kristal yapısı	: Hacim merkezli kübik
Yükseltgenme seviyeleri	: 2, 3, 4, 5, 6
Elektronegatifliği	: 2.16 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	: 684.3 kJ/mol
Atom yarıçapı	: 145 pm
Atom yarıçapı (hes.)	: 190 pm
Kovalent yarıçapı	: 145 pm

**Diğer özellikleri:**

Elektrik direnci	: 53.4 nΩ.m (20 C'de)
Isıl iletkenlik	: 138 W/(m.k)
Isıl genleşme	: 4.8μm/(mK) (25 C'de)
Ses hızı	: 5400 m/s (20 C'de)
Mohs sertliği	: 5.5

Vickers sertliği : 1530 MPa

Brinell sertliği : 1500 MPa



### 2.3.Tantal Elementi

Tantal, Atom numarası 73, atom ağırlığı 180,88, yoğunluğu 16,6 olan, 3017 °C'de eriyen ve siyah bir toz durumunda elde edilen bir element. Simgesi Ta. 1802'de İsveç'te keşfedilmiştir. tantal oksit asitte çözünmez, mitolojide tantalos ne zaman içmek için suya eğilse sular çekilir, tantalos'un tantal'a isim babalığı yapma sebebi budur. tantal doğada "başka bir element" ile birlikte bulunmaktadır, çünkü "bu element"in özellikleri tantal'inkine çok yakın/benzerdir. bu durum "diğer element"e -babasının şanımdan hareketle- tantalos'un kızı niobe'nin adı yani niobyum adının verilmesine neden olmuştur. bir çok elektronik alette kullanılan bir cevher. Dünyadaki rezervi son derece kısıtlı bulunmaktadır. Kongo, madagaskar, avustralya, güney afrika ve namibya da bulunmakta. Rezervi bitme noktasına geldiğinden cep telefonu üreticisi bir çok firma kara kara düşünmektedir. Lakin kondansator familyasında bu malzemden yapılmış bireylere sahiptirki bunlar elektronik aletlerin olmasını sağlamaktadırlar.

Periyodik çizelgenin VB grubunda yer alan kimyasal bir elementtir. Cevherlerinde birlikte bulunduğu niobyuma benzer. İlk kez 1802'de Ekeberg tarafından bulunmuş olmasına karşın, 1844'te Rose ve 1866' da Marignac tarafından niyobik ve tantalik asitlerin birbirinden değişik asitler olduğunun gösterilmesine kadar bu iki elementi birçok kimyacı aynı element olarak kabul etti. Arı tantalın elde edilmesi ancak 1903'te Bolton tarafından başarıldı.

Gümüş renginde ağır ve çok sert bir metaldir. Arı durumdayken işlenebilir. 150°C'ın altındaki hemen tüm kimyasal tepkimelere karşı dayanıklı olup, yalnızca hidroflorik asitten, florür iyonu içeren asitli çözeltilerden ve serbest kükürt trioksitten etkilenir. Bu derecenin üstündeki sıcaklıklarda ise daha etkindir.

Tantalın bilinen 16 izotopu vardır. Ancak doğal tantal yalnızca iki izotoptan oluşur. Bunlardan Ta-180 son derece az bulunan ve yarılanma süresi 1013 yıldan uzun olan, çok uzun ömürlü ve kararsız bir izotopdur. Tantali niyobudan ayırmak için bir dizi karmaşık işlem uygulanması gerekir. Metalik tantal, ergime noktası yüksek dayanıklı ve işlenmesi kolay olduğundan elektronik kondansatörlerin ve vakum fırınlarının parçalarının yapımında, kimya fabrikalarının donanımlarında nükleer reaktörlerde, uçak ve roket parçalarının yapımında, kimya fabrikalarının donanımlarında nükleer reaktörlerde, uçak ve roket parçalarının yapımında kullanılır. Ayrıca bu elementten vücut sıvılarından etkilenmemesi ve tahriş edici olmaması nedeniyle cerrahi protezlerin yapımında da yararlanır.

Tantal oksitten kamera merceklerinin yapımında kullanılan kırılma indisi yüksek camlara takılır. Bulunduğu başlıca ülkeler: Kongo, Portekiz, Brezilya, Mozambik, Tayland, Nijerya ve Kanada.

Bulunuşu: Volkanik kayaların içinde % 0,00021 oranında mevcuttur. Genellikle niyobyumla birlikte bulunur. Tantal'ın en bilinen minerali tantalit olup, bileşimi demir (II) tantalattır,  $Fe (TaO_3)_2$ . Saf tantal elde etmek, niyotalyumdan ayrılması için tatbik edilen, bir seri reaksiyon ve işleme mümkün olmaktadır. Ayrıca  $K_2TaF_7$  bileşiğinin elektroliziyle de tantal elde edilir (katotta toplanır).

Fizikî ve kimyevî özellikleri: Tantal periyodik tablonun V B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Atom numarası 73, atom ağırlığı 180,948'dir. Elektron düzeni (Xe) 4f14 5d3 6s2 olup, bileşiklerinde 2+, 3+, 4+ ve daha ziyâde 5+ değerliklerini alır. 2996°C gibi yüksek bir erime noktasına sâhiptir. Kaynama noktası 6100°C'dir. Özgül ağırlığı ise 16,6 gr/cm<sup>3</sup>tür. Kolay haddelenen, soğukta bile işlenebilen bir metaldir. 150°C'nin altında, en atıl (inert) metallere dendir. Ancak yüksek sıcaklıklarda kimyevî aktifliği ortaya çıkar.

Kullanılışı: Tantal, kimyevî maddelerin çoğuna dayanıklıdır. HCl, HNO<sub>3</sub>, C<sub>12</sub> ve altın suyu dahi tantala etki etmez. Yalnız HF ve SO<sub>3</sub>'ten etkilenir. Bunun için kimyâ endüstrisinde, özellikle aside dayanıklı cihazların yapımında kullanılır. Kimyâ sanâyiinin

dışında, kondansatörlerde, redresörlerde, elektronik tüplerdeki yapı elemanlarında ve dolmakalem uçlarının yapımında kullanılır.

Tıpta, vücuttaki mevcut doku ve sıvılardan etkilenmeme özelliğiyle vücut içinde bırakılabilecek ekleme parçalarının (protez ve cerrâhî ipliklerin) ve yine cerrâhî âletlerin yapımında faydalı bir metaldir. Tantalyum karbür, TaC, kesici âletlerin yapımında, Li Ta O<sub>3</sub> bileşiği de laser radyasyonunun modülasyonunda kullanılırlar.

### **Temel Özellikleri:**

Sembolü	:Ta
Atom Numarası	:73
Atom Ağırlığı	: 180.94788
Element serisi	: Geçiş Metali
Maddenin Hali	: Katı
Görünümü	: Gri mavimsi metalik
Grup, Periyot, Blok	: 5, 6, d

### **Fiziksel Özellikleri:**

Yoğunluğu	: 16.69 g/cm <sup>3</sup>
Sıvıdaki yoğunluğu	: 15 g/cm <sup>3</sup>
Ergime Noktası	: 3290 K, 3017 °C, 5463 F
Kaynama Noktası	: 5731 K, 5458 °C, 9856 F
Ergime Isısı	: 36,57 kJ / mol
Buharlaşma Isısı	: 732.8 kJ / mol
Isı Kapasitesi	: 25.36 J/ mol-K

### **Atomik Özellikleri:**

Elektronegatifliği	: 1.5 Pauling Ölçeği
1. İyonlaşma Enerjisi	: 761 kJ / mol
2. İyonlaşma Enerjisi	: 1500 kJ / mol
Atom Yarıçapı	: 146 pm
Kovalent Yarıçapı	: 170 ± 8 pm

## 2.4.Volfram Elementi

Volfram (wolfram) (ya da diğ er adıyla Tungsten), atom numarası 74, atom ağırlığı 183,85 olan ve kimyasal simgesi W ile gösterilen (L. wolframium), yoğunluğu 19,3 g/cm<sup>3</sup> olan, 3482 °C'de eriyebilen kimyasal bir element. Çok sert, ağır, çelik gri ya da beyaz renkte geçiş metallereinden biri olan tungsten, wolframite ve scheelite içeren madenlerde bulunur. Tungsten, sağlam fiziksel yapısı ve alaşım olmayan maddeler arasında yüksek erime sıcaklığı olan önemli bir maddedir. Saf haliyle bazı elektronik uygulamalarda kullanılır, ancak çoğunlukla bileşik ya da alaşım olarak, ampullerin lamba tellerinde, X ışını cihazlarında ve uzay teknolojisi yüksek performans alaşımlarında kullanılır.

Adı İsveççe, Danca ve Norveççe'deki anlamı ağır taş olan 'tung sten' kelime grubundan gelse de bu üç ülkede bu element için 'Wolfram' kullanılır. Volfram elektronik uygulamalarda kullanılır. Türkiye'de Bursa-Uludağ'da çıkarılır.

Ayrıca tungsten maddesi vanadium dioksit ile birleşerek evimizde bulunan güneşin sıcaklığını hissetmemizi azaltan cam içindeki ince filmidir.

### Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

#### Temel özellikleri:

Simgesi	: W
Renk	: Parlak grimsi beyaz
Atom numarası	: 74
Element serisi	: Geçiş metalleri
Grup, periyod, blok	: 6, 6, d

#### Atom özellikleri:

Atomik ağırlığı	: 183.85 g/mol
Atom yarıçapı (hesaplanan)	: 193 pm
Kovalent yarıçap	: 146 pm
Elektron dizilimi	: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>
Kristal yapısı	: kübik
Yükseltgenme seviyeleri	: (6+), (5+), (4+), (3+), (2+)
Elektronegatifliği	: 2.36 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	: 770 kJ / mol

**Fiziksel özellikleri:**

Fiziksel durum	: katı
Yoğunluk	: 19.25 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	: 17.6 g/cm <sup>3</sup>
Brinell sertliği	: 2570 MPa
Mohs sertliği	: 7.5
Vickers sertliği	: 3430 MPa
Ergime noktası	: 3683 K, 3410 C, 6192 F
Kaynama noktası	: 5828 K, 5555 C, 10031 F
Buharlaşma ısısı	: 806.7 kJ/mol
Ergime ısısı	: 52.31 kJ/mol
Isı kapasitesi	: 24.27 (25 C) J/(mol·K)
Ses hızı	: 20 C olarak 4620 m/s
Elektrik direnci	: 52.8 nΩ·m (20 C de)
Isı iletkenliği	: 173 W/(m·K)
Isıl genleşme	: 4.5 μm / (m·K) (25 C de)

## BÖLÜM 3

### ARAYÜZEY ENERJİLERİ

Arayüzey enerjileri maddenin temel fiziksel özelliklerinden birisidir ve arayüzey enerjileri, katı-sıvı, katı-buhar, sıvı-buhar faz geçişlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme teorisinde vs. önemli rol oynamaktadır. Arayüzey enerjileri, sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde katı-sıvı arayüzeyi, katı-buhar arayüzeyi veya sıvı buhar arayüzeyinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tarif edilir.

Düşük boyutlu maddelerin hacimlerini azaltmak yüzey/arayüzey atomlarının miktarında şaşırtıcı bir artışa sebep olmaktadır. Bir katının özellikleri temel olarak ilgili yüzey/arayüzey enerjileri sayesinde kontrol edilmektedir. Bu tür değişiklikler, özellikle enerjilerin boyuta-bağımlılığı ve bunların pratik uygulamaları için nanoölçekli yapıların davranışları baskın inanılmasına rağmen analitik olarak modellenmiştir. Bu yazıda, klasik termodinamik güçlü bir geleneksel teorik araç olarak farklı bulk arayüzey enerjileri ve uygun boyutta bağımlılıkları modellemek için kullanılır. Modelleme sırasında nanokristallerin içerisindeki atomların koharent enerjisinin boyuta bağımlılığı sayesinde sebep olunan arayüzey enerjilerinin boyut bağımlılıklarına önem verilmektedir. Farklı boyutlar arasındaki katı-buhar arayüzey enerji oranı boyut bağımsız iken ve boyut değerinin yerini tutana eşit iken nano partiküllerin katı-buhar arayüzey enerjisi, sıvı-buhar arayüzey enerjisi katı-sıvı arayüzey enerjisi ve katı-buhar arayüzey enerjisinin ve ince filmlerin (onların çapları yada kalınlıkları birkaç nanometreye düştüğünde) düştükleri bulunmaktadır. Herhangi boş bir parametre olmadan kurulan analitik modellerin (örneğin, boyut ve sıcaklık) tahminleri, bu dört çeşit arayüzey enerjilerinin bağımlılıkları ve ilgili yüzey gerilimi deneysel ya da başka teorik sonuçlara karşılık gelmektedir. Bahsedilen bu kurulu modeller farklı boyutlarla ve farklı kimyasal bağ doğalarıyla düşük boyutlu modeller için uygun olmaktadır.

### 3.1.KATI-SIVI ARAYÜZEY ENERJİSİ

#### 3.1.1.Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\gamma_{ks0}$

Bir kristal ve onun plastik akışkan olarak bir arada olan sıvısı arasındaki arayüzeyinin birim alanını yaymak yada oluşturmak için gereken tersinir iş olarak tanımlanan bulk katı-sıvı arayüzey serbest enerjisi maddelerin temel özelliklerinden bir tanesidir [10,11]. Bu pratik olarak önemli olan yüzey sertleşmesi, yüzey erimesi, erimeden olan kristal büyümeye ve homojen çekirdekleşme gibi önemli birçok fiziksel süreçlerde anahtar bir rol oynar. Bu nedenle bir  $\gamma_{ks0}$  in sayısal olarak karşılığı bilinmelidir. Fakat  $\gamma_{ks0}$  nin elementler için direk ölçülmesi bulk sıvı-buhar  $\gamma_{sb0}$  arayüzey enerji durumunun tersine kolay değildir [12,13,14]. Maksimum soğutma [10,12], dihedrel açılar (DA) [7,15], kontak açılar (KA) [15], küçük kristallerin erime noktalarının düşürülmesi (DEN) [13,15], grain-boundary-grooves in şekli (GBG) [11] ve moleküler dinamik simülasyonları [16,17] gibi deneysel verilerden yararlanarak  $\gamma_{ks0}$  yi ölçmek için çeşitli tekniklere başvurulur. Bütün çabalara rağmen elde edilen değerler farklılıklar gösterir. Bu yüzden,  $\gamma_{ks0}$  nin teoriksel belirlenebilmesi çok önemlidir.

$\gamma_{ks0}$  yi bulabilmek için bazı teoriksel denemeler yapılmıştır[7,8,9,10,17,18]. Çekirdeklenme deneyleri ve klasik çekirdeklenme teorisi (KÇT) temel alınmıştır.

Turnbull  $H_m$  erime entalpisi ile  $\gamma_{ks0}$  arasında orantılı bir deneysel ilişkiyi önermiştir [12],

$$\gamma_{CNT} = \tau H_m / (V_s^2 N_a)^{1/3} \quad (3.1)$$

Burada Turnbull katsayısı  $\tau$ ,  $T_m$  erime noktası yaklaşık 20% soğutulduğunda metaller (özellikle sıkı paketli metaller) için 0.45 olur ve metal olmayanlar için 0.34 tür,  $V_s$  ise kristalin g-atom hacmidir ve  $N_a$  Avogadro sabitidir. Turnbull tarafından ölçülen  $\gamma_{CNT}$  değeri metaller için  $\gamma_{ks0}$  nin gerçek değerinden daha düşüktür [8,19]. Eustathopoulos ve Kelton nun raporlarına  $\tau$  katsayısı metaller için bakıldığında  $\tau = 0.55 \pm 0.08$  [20] ve  $\tau = 0.49 \pm 0.08$  [21], metaller için ise  $\tau$  katsayısı daha da asimetric [18] olan moleküller için fark edilebilir bir şekilde artmaktadır.  $\tau$  uygun bir sayıda olduğu zaman bu deneysel (empirik) yasanın teoriksel anlamı azalır. Ayrıca denklem (3.1)



fiziğin önemli bazı yerlerinde göz ardı edilmektedir ve tabii ki daha sonra fark edilecektir.

Denklem (3.1),  $\gamma_{ks}$  değerlerini göz ardı etmesine rağmen, denklem (3.1) in formu arayüzey bağ modelleri [7,8,19] açısından anlaşılır hale getirilmiştir. Ewings tarafından geliştirilen formülleme [19],

$$\gamma_{ks} = hH_m / (4V_s) + (N_a b' k / V_1) \int_0^{b'} g_l(r) \ln g(r) dr \quad (3.2)$$

şeklindedir.

Bu formülde  $h$  kristallerdeki atomik çaptır.  $g(r)$  sıvı radyal dağılım fonksiyonu,  $b'$  kesim mesafesi (cut-off) uzaklığıdır ve  $g(r)$  bu uzaklıktan sonrasında hiçbir anlamlı sapma göstermez,  $k$  Boltzman sabiti ve  $V_s$  sıvının  $g$ -atom hacmidir. Miedema yaklaşımı ve den Broeder sonuçları, [6]

$$\gamma_{ks} = 0.211 H_m / (V_s^2 N_a)^{1/3} + 0.52 \times 10^{-7} T / V_s^{2/3} \quad (3.3)$$

olmasına karşı Granasy ve Tegze sonuçları [7,8],

$$\gamma_{ks} = \theta (H_m + TS_m) / [2(V_s^2 N_a)^{1/3}] \quad (3.4)$$

şeklindedir.

Denklem (3.4) de,  $S_m$  erime entropisidir ve  $\theta$  arayüzey yönüne bağlı olan hcp yapısı veya kübik için 0,29 ve 0,63 arasında değişen geometrik bir faktördür.

Teoriksel olarak tahmin edilen  $\gamma_{ks}$  için mevcut en güçlü metodun, küresel bir biçimdeki küçük katı çekirdek ve onun sıvısının sayısız miktarı arasındaki dengeyi tanımlayan (Kelvin denklemi olarak da bilinen) [13] Gibbs-Thomson denklemi olduğu bilinmektedir.

$$\gamma_{ks} = D_n H_m (T_n) (1 - T_n / T_m) / (4V_s) \quad (3.5)$$

Burada  $D_n$  ve  $T_n$  katı çekirdek'in kritik çapı ve çekirdeklenme sıcaklığıdır.

Denklem (3.5) katı fazın boyutunun sınırlı pozitif bir değere sahip olduğu  $T < T_m$  değerinde mevcuttur. Denklem (3.5) in fiziksel anlamı şudur: katı fazın büyüklüğü,  $T_n$  deki  $D_n$  den daha geniş olan  $D$  boyutlu katı çekirdek için çözünmesindense, termodinamiksel olarak daha yararlıdır. Bu sayede denklem (3.5) de  $T_n$  deki  $D_n$  değeri bilindikçe  $\gamma_{ks}$  belirlenebilmektedir.

Birleştiren denklem (3.5) ve boyuta bağlı erime sıcaklığına için bir model sayesinde  $\gamma_{ks0}$  aşağıdaki gibi yazılır [18],

$$\gamma_{ks0} = 2hS_{vib}H_m / (3RV_s) \quad (3.6)$$

Burada  $R$  ideal gaz sabiti ve  $S_{vib}$  ise erime entropisi  $S_m$  'in titreşim parçalarının tümüdür.

Son zamanlarda KÇT boyuta bağlı tanımı  $\gamma_{ks}$  sayesinde yeniden incelenmiştir, burada çekirdekten oluşmuş metalik topluluğun Gibbs serbest enerji değişimi  $\Delta G(D, T)$  ve akışkanın geri kalanı aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [22],

$$\frac{\Delta G(D, T)}{\pi h^3 H_m / (3V_s)} = \left[ \frac{1 - 3h/D}{D/(2h)} \frac{7T}{T_m + 6T} \frac{S_{vib}}{R} - \frac{T_m - T}{2T_m} \right] x \frac{7T}{T_m + 6T} (D/h)^3 \quad (3.7)$$

Açıkçası,  $D_n$  ifadesi denklem (3.7) tarafından  $\partial \Delta G(D, T) / \partial D = 0$ 'ı sağlama yoluyla belirlenebilmektedir.

Aşırı soğutma miktarı  $\Delta T = T_m - T_n$  ile belirtilerek  $\theta = \Delta T / T_m$  ve tablo 1 [22] referansıya metaller için  $S_{vib}/R = 0.95$  ile aşırı soğutma miktarı normalleştirilir. Bulunanlarla birlikte Denklem (3.7) aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$D_n \theta / h \approx 2.1 \quad (3.8)$$

Herhangi bir saf, izotropik, küresel, yoğunlaştırılmış materyal için, denklem (3.8) de  $h$ , kati kristalin sıkıştırma yoğunluğu ve  $V_s$  değerinin bilinmesinden tahmin

edilebilmektedir.

$$h = [6\eta V_s / \pi N_a]^{1/3} \quad (3.9)$$

Denklem (3.9) tarafından açıklanan  $V^{1/3}$  ün alınıp ve denklem (3.5) in içine denklem (3.8) yerleştirirsek,

$$\gamma_{ks}(T) = \alpha H_m(T) / (V_s^2 / N_a)^{1/3} \quad (3.10)$$

$$\alpha \approx [27\eta / (32\pi)]^{1/3}$$

Helmholtz fonksiyonuna terimleri  $H_m(T) = g_m(T) - T \frac{dg_m(T)}{dT}$ , burada  $g_m(T)$  sıvı ve buna karşılık gelen bulk daki kristal arasındaki sıcaklığa bağlı Gibbs serbest enerji farkıdır, ki metaller ve yarı iletkenler için formu aşağıdaki gibidir [23,24],

$$g_m(T) = 7H_m T(T_m - T) / [T_m(T_m + 6T)] \quad (3.11a)$$

$$g_m(T) = H_m T(T_m - T) / T_m^2 \quad (3.11b)$$

Böylece, yarıiletken ve metaller için  $H_m(T)$  aşağıdaki gibi yazılabilmektedir,

$$H_m(T) = 49H_m T^2 / (T_m + 6T)^2 \quad (3.12a)$$

$$H_m(T) = H_m (T / T_m)^2 \quad (3.12b)$$

$T$  ideal cam geçiş sıcaklığı veya metaller için Kauzmann sıcaklığı  $T_k \approx 0.27T_m$  dir fakat yarı iletkenler için  $T_k \approx 0.5T_m$  sıcaklığına düşürüldüğünde  $g_m(T)$  maksimum değere ulaşılmaktadır[23], ki  $\frac{dg_m(T)}{dT} = 0$  sağlayarak

belirlenebilmektedir.  $T_k$ 'nın altında cam ve kristal arasındaki özgül ısı farkı sıfıra yaklaştırıldığında, sıvı cama dönüşmesi gerekmektedir.  $H_m(T)$  özgül ısı farklılığından oluşturulduğu için  $H_m(0 < T < T_k) \approx H_m(T_k)$  olarak isimlendirilen  $T < T_k$  daki  $H_m(T)$  sabit kalacaktır.

Denklem (3.10) ve (3.12) birleştirildiğinde metaller için  $\gamma_{ks}(T)$ ,

$$\gamma_{ks}(T) = \alpha \Delta H_m [7T / (T_m + 6T)]^2 / (V_s^2 / N_a)^{1/3} \quad (3.13)$$

olur.

### 3.1.2. Boyuta Bağlı Katı-Sıvı Arayüzey Enerjisi $\gamma_{ks}(D)$

Bölüm 3.1 de belirtildiği gibi, denklem (3.1) de metaller için elde edilen  $\gamma_{ks}$  değerleri gerçek değerlerinden daha düşük olduğu artık kabul edilmiştir [6,19,25], KÇT'nin iki yakın sonucu olabilir ki;

(i) katı ve sıvı arasındaki özgül ısı farkı  $\Delta C_p$  olarak kabul edilmiştir. Şöyle ki,  $\Delta C_p$ 'nin etkisi ihmal edilirse, ki bunların sıcaklıktan bağımsızlığı  $H_m(T)$  ile sonuçlanır;

(ii) çekirdek-sıvı arayüzey enerjisi  $\gamma_{ks}(D_n, T_n)$  bir sıcaklıktan bağımsız düzlemsel arayüzey  $\gamma_{ks}$  için değer olarak kabul edilmektedir, örneğin kapilarite yaklaşımı [12].

Katılaşma sırasında herhangi bir çekirdek nanometre boyutlu aralığında iken denklem (3.1) deki başlangıçta çekirdek-sıvı arayüzeyi için elde edildiğinden beri,  $\gamma_{ks}(D)$ ,  $\gamma_{ks0}$  değil, gerçek çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinin teorik tahmini için göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

$\gamma_{ks}(D)$  fonksiyonu belirlemek için, sıkıştırılabilir bir küresel parçacık düşünün, ve buna karşılık gelen bulk sıvıya batırın. Laplace-Young denklemine göre [26],

$$\Delta P = 2fA / (3V_s) = 4f / D \quad (3.14)$$

Burada  $A$  parçacığın yüzey alanı,  $\Delta P$  parçacığın iç ve dış basınç farkıdır ve  $f$  ise yüzey gerilmesidir. Küçük bir baskı altında sıkıştırılabilirliğin tanımını kullanarak,

$$\mathcal{K} = -\Delta / (VP), \quad \varepsilon = \Delta D / D = \Delta A / (2A) = \Delta V / (3V)$$

$A/V=6/D$  burada  $\Delta$  farkı temsil eder,

$$\varepsilon = -4 \kappa f / (3D) \quad (3.15)$$

F nin skaler bir tanımı cinsinden [27,28],

$$\begin{aligned} f &= \partial G_s / \partial A = \partial(\gamma_{ks}A) / \partial A \\ &= \gamma_{ks} + A \partial \gamma_{ks} / \partial A \approx \gamma_{ks} + A \Delta \gamma_{ks} / \Delta A \end{aligned} \quad (3.16)$$

Burada  $G_s = \gamma_{ks}A$  ifadesi toplam Gibbs serbest yüzey enerjisini temsil eder ve;

$$\gamma_{ks} = (\Delta A / A) (f - \gamma_{ks}) \text{ dır.}$$

f ve  $\gamma_{ks}$  veya  $\gamma_{ks}(D)$  nin matematiksel çözümlerini bulmak için,  $\gamma_{ks}(D)$  nin iki sınır şartına ihtiyacı vardır. Anlaşılabilir bir asimtotik olduğundan  $D \rightarrow \infty$ ,  $\gamma_{ks}(D) \rightarrow \gamma_{ks0}$ .  $D \rightarrow \infty$  olduğu zaman

$$\Delta \gamma_{ks} = \gamma_{ks}(D) - \gamma_{ks0} \quad (3.17)$$

Denklem (3.17) denklem (3.16) nin içine konulduğunda ve  $V/A = D/6$  ve  $\Delta A/A = 2\varepsilon = -8\kappa f / (3D)$  ifadelerini göz önünde bulundurulduğunda denklem (3.15) son olarak [29];

$$\gamma_{ks}(D) / \gamma_{ks0} = [1 - 8\kappa f^2 / (3 \gamma_{ks0} D)] / [1 - 8\kappa f / (3D)] \quad (3.18)$$

Denklem (3.18) partiküller için kuantum kimyası ve termodinamiğin genel hesaplamaları için tutarlı olmaktadır[16,30,31,32].

Kristali ayırt edilemez bir şekilde çevreleyen ve akışkan yüzey üzerine

daldırılmış olan düşük boyutlu kristaller deki hemen hemen tüm atomlar için  $\gamma_{ks}(D)$  nin bir diğer sınır koşulu, en küçük  $D_0$  boyutu için  $\gamma_{ks}$  değerindedir. Böylece, katı-sıvı arayüzey ki burada kristal bir bütün olarak dağılan ve sıvı enerjik bir dalgalanma tarafından üretilen bir kümeye benzemektedir.

Sonuç olarak,  $\gamma_{ks}(D_0) \rightarrow 0$  iken  $hA / V = 1 - V_i / V = 1 - [D_0 - 2h/D_0]^{3-d} = 1$  [29] ile birlikte  $V_i$  kristalin iç hacmi ve  $d$  ise kristalin boyutu olmaktadır.  $D_0$  eğriliğin varlığına bağlıdır[33]. Burada bir kristal düzlem bir yüzeye sahiptir, örneğin filmler gibi,  $D_0 = 2h$ . Eğimli yüzeylere sahip kristaller için, teller veya bu gibi parçacıklar,  $D_0 > 2h$  dır. Birinci dereceden bir yaklaşım olarak,  $D_0 \approx 3h$  ile küresel bir parçacık için  $hA / V = 26 / 27$  dir. Özet olarak;

$$D_0 \approx 3h \quad (3.19a)$$

$$D_0 = 2h \quad (3.19b)$$

Burada Denklem (2.19a) teller ve parçacıklar için ve denklem (2.19b) filmler için olmaktadır. Böylece denklem (3.18) aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir,

$$\gamma_{ks}(D) / \gamma_{ks0} = [1 - D_0 / D] / [1 - \gamma_{ks0}(D_0) / (f D)] \quad (3.20)$$

Burada  $8\kappa f^2 / (3 \gamma_{ks0}) = D_0$  veya  $f = \pm [(3 \gamma_{ks0} D_0) / (8\kappa)]^{1/2}$  dir.  $f$  yüzey geriliminin farklı işaretlerinin karşılığı olarak (+) gerilme (-) yüzeyde sıkışmadır baskısıdır.  $f$  nin negatif ve pozitif olmasının arkasındaki fiziksel anlam aşağıdaki mekanizmaya dayandırılarak izah edilebilmektedir: Arayüzdeki atomlar atomun bağlanma enerjisinin arttırılmasına sebep olan ve bu yüzden gerilme baskısına ya da  $f > 0$  a neden olan koordinasyon sayısının (KS) azalmasından ve kendiliğinden bağ contractlarından etkilenmektedir. Bu serbest nanoparçacıkların durumudur. Alaşım ya da bileşik oluşumunda olduğu gibi farklı elementlerin arayüzey atomları karıştığı zaman KS ya da bağ gücü artabilmektedir. Alaşım ve kimyasal reaksiyon iyonlar yâda

elektronik değişiklikler arasındaki itici baskıyı taşıyacak olan atomik değerlilikleri değiştirebilmektedir.

Katı-vakum  $f_{kv}$  yüzey geriliminden farklı olan katı-sıvı  $f_{ks}$  yüzey gerilimi aslında  $f$  nin üst sonucudur. Bu  $f \approx f_{ks}(T_m) \approx f_{kv}$  varsayılmaktadır çünkü vakum katı yüzey üzerinde sıvı tarafından ikame edildiğinde, burada sıvı katının az elastik deformasyonunu etkiler ve bir katı elastik deformasyon tarafından indüklenen arayüzey gerilme hemen hemen sabit kalmaktadır. Birçok elementler için,  $f$   $\gamma_{ks}$  den daha fazla büyük düzendedir[34-35]. Böylece  $f > 10 \gamma_{ks0}$  olması dikkate alındığında, denklem (3.20) basitleştirilmiş birinci mertebeden bir yaklaşım olarak aşağıdaki gibi yazılabilmektedir.

$$\gamma_{ks}(D) / \gamma_{ks0} \approx 1 - D_0 / D \quad (3.21)$$

Denklem (3.21) yüzey / hacim oranı  $1/D$  ile orantılı olduğu için  $\gamma_{ks0}$  giderek azalma gösterir. Denklem (3.21) ve  $\gamma_{ks}(D) / \gamma_{ks0}$  [16] için bilgisayar simülasyon sonuçları karşılaştırıldığında aynı sonucu verir. Burada  $\gamma_{ks}(D)$  değeri  $D$  azaldıkça azalır. Model tahmini bilgisayar simülasyon sonucu ile tutarlıdır. Şekil 2 de fcc diye bahsedilen kristal idiographic bir madde vermediği için [16], denklem (3.21) diye isimlendirilen denklem (3.20) in basit formülü kullanılmaktadır.

Beş organik nanokristalin  $\gamma_{ks}$  değerleri aynı zamanda (3.20) denklemi açısından da hesaplanmaktadır. Tahminler nanokristallerin bir boyut dağılımının var olduğu gerçeği deneysel gözlem ile tutarlıdır.  $D$  azaldığı zaman  $\gamma_{ks}(D)$  değeri düşmektedir.

### 3.1.3. Çekirdek – Sıvı Arayüzey Enerjisi $\gamma_{ks}(D,T)$

Denklem (3.6), (3.7), (3.12) ve (3.21) birleştirilerek, sıcaklık ve boyuta bağlı arayüzey enerjisinin tespiti aşağıdaki gibidir,

$$\gamma_{ks}(D,T) / \gamma_{ks0}(T_m) = \left(1 - \frac{3h}{D}\right) \left(\frac{7T}{T_m + 6T}\right)^2 \quad (3.22)$$

$$\gamma_{ks}(D,T) / \gamma_{ks0}(T_m) = \left(1 - \frac{3h}{D}\right) \left(\frac{T}{T_m}\right)^2 \quad (3.23)$$

Denklem (3.22) denklem (3.7) nin içine konulduğunda,  $\Delta G(D,T) / \partial D=0$  sağlanarak  $D_n$  belirlenebilir[36],

$$D_n \theta / h = 2 (B + \sqrt{B^2 - 3B\theta/2}) \quad (3.24a)$$

$$D_n \theta / h = 2 (B' + \sqrt{B'^2 - 3B'\theta/2}) \quad (3.24b)$$

Burada;

$$\theta = \frac{T_m - T}{T_m}, \quad B = \frac{14S_{vib}}{3R} \frac{1 - \theta}{7 - 6\theta}, \quad \text{ve } B' = \frac{2S_{vib}}{3R} \frac{1 - \theta}{\theta} \text{ 'dır.}$$

Denklem (3.24), denklem (3.22) ün içine konulduğunda  $\theta$  değerinin sonucu deneysel olarak belirlenebilmektedir ve  $\gamma_{ks}(r_n, T_n)$  çekirdek – sıvı arayüzeyinin sayısal değeri belirlenebilmektedir.

Önceki çalışmalar birleştirildiğinde[37], hem  $\gamma_{ks}(D_n, T_n)$  nin ifadelerinin hem de  $g_m(T)$  fonksiyonlarının CNT dekilerden farklı olmasına rağmen hem  $T_n$  için hem de  $\gamma_{ks}(D,T)$  için olan örnek tahminler aşırı soğutan deneysel sonuçlara güzel bir şekilde karşılık geliyor. Olası sebep  $\gamma_{ks}(D,T)$  ve  $g_m(T)$  fonksiyonları arasındaki karşılıklı telafi olabilir. Buna rağmen CNT( $D_n \approx 8h$ ) ve varolan örnek arasında ki  $D_n$  değerinde yaklaşık olarak %40 lık fark var. Ayrıca Denklem (3.24) de göre  $D_n$  boyutu  $\gamma_{ks}(D,T)$  fonksiyonu getirilmesi yüzünden  $S_{vib}$  ve  $\theta$  tarafından kararlaştırılır ve  $S_{vib}$  deki artışla ya da  $\theta$  daki azalışla artar. Çünkü farklı bağ doğaları olan elementler için  $S_{vib}$  ve  $\theta$  değerleri benzerdir.  $D_n$  aslında elemental türlerde bağımsızdır. Bu yüzden buradaki bütün ilgili elementler için  $D_n \approx 11h$  makuldür.

$h$ 'ın boyutunun aynı zamanda  $\gamma_{CNT}$  değerini etkilediği denklem (3.1)



sayesinde açıkça görülmektedir.  $h$ 'ın etkisini doğru bir şekilde tahmin etmek için, bütün elementlerin  $h$ 'ının 12'nin aynı koordinasyon numarası (KN) olan farklı yapıları elementlerin bulunduğu  $h'$  ne birleştirilmesi gerekmektedir. Örgü kontraksiyonu [38] için Goldschmidt önerisine göre, atomun KN si sırasıyla 12 den 8, 6 ve 4 e azalırsa  $(1 - h / h') \%$  3, % 4 ve % 12 olacaktır. CN si 4, 6 yada 8 olmayan elementler için  $h$  ve  $h'$  arasındaki bağıntı Ref. [39] ' da bulunabilmektedir.  $h$  ve  $h'$  nü birleştirirsek, Denklem(3.1) basitleştirilebilir.

$$\gamma(\text{CNT}) = \tau_2 H_m / V_s \quad (3.25a)$$

ile  $\tau_2 \approx 0.11 \pm \% 10$  nm olduğu Pb, Sn ve Ga yarı-metalleri hariç te gösterilir.

Denklem (3.6) aynı şekilde basitleştirilirse,

$$\gamma_{\text{ks0}}(T_m) = \tau_3 H_m / V_s \quad (3.25b)$$

ile  $U_3 = 2 S_{\text{vib}} h' / (3R) \approx 0.18 \pm \% 15$  nm olur (Fe, Al ve Ga hariç).

Denklem (2.25) elementlerin farklı doğaları yüzünden denklem (2.1) e göre olan iki farklı  $\tau$  değerinden ise  $\gamma(\text{KÇT})$  yada tek bir  $\tau_2$  yada  $\tau_3$  lü  $\gamma_{\text{ks0}}(T_m)$  yi temsil edebilmektedir.

Denklem (3.24) ü denklem (3.22) nin içine koyarsak ve fonksiyonunu çizersek oluşan eğri  $\theta$ 'nın bir fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durumda

$$\gamma_{\text{ks}}(D'_n, T'_n) \approx (1.78 - 3.83\theta) \times 10^{-10} \times H_m / V_s \quad (3.26)$$

elde edilir. Burada  $T'_n$  çekirdeklenme sıcaklığını,  $D'_n$  ise çekirdeğin çapıdır. Denklem (3.26) gösterir ki; (3.25a) ve (3.25b) denklemleri sırasıyla  $\theta = \theta_n$  ve  $\theta = 0$  olan iki zıt aşırı durumu(extreme durumu) gösterir (elementlerin çoğu için aşırı soğumanın max. Derecesi neredeyse sabittir.  $0.18 \pm 0.02$  ).

$\gamma_{\text{ks0}}$  yüzey atomları ve bir kristalin iç atomları arasındaki bağın enerji

farkını gösterirken,  $H_m$  kristalin atomlarının bağ enerjisi ile ilgilidir. Çünkü  $\gamma_{ks} \propto \gamma_{kb} \propto E_b$  [36],  $\gamma_{ks} \propto E_b$  dir. Boyuta bağlı  $E_b$ , aşağıdaki belirtilmiştir [39].

$$E(D) / E_b = \left[ 1 - \frac{1}{2D/h-1} \right] \exp \left( -\frac{2S_b}{3R} \frac{1}{2D/h-1} \right) \quad (3.27)$$

Burada  $S_b = E_b / T_b$  kristallerin bulk katı-buhar geçiş entropisi iken,  $T_b$  ise bulk katı-buhar geçiş sıcaklığıdır.

## 3.2. Katı – Buhar Arayüzey Enerjisi

### 3.2.1 Bulk Katı – Buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{kb0}$

Katı-buhar arayüzey enerjisi  $\gamma_{kb0}$ , genellikle içerdeki ve yüzeydeki atomların serbest enerji farkı olarak tanımlanırken, yüzey yapıların ve olguların anlaşılması için temel niceliklerden birisi olarak tanımlanmaktadır[40]. Önemli olmasına rağmen  $\gamma_{kb0}$  değerinin deneysel olarak belirlenmesi zordur. Çoğu deneyler sıfır Kelvin olarak tahmin edildiği, sıvının  $\gamma_{kb0}$  sıvı-buhar arayüzey enerjisi olarak ölçüldüğü yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu çeşit deneylerde izotropik bir kristal sadece  $\gamma_{kb0}$  değerine karşılık gelir ve tahmin edilemeyen büyüklükte belirsizlikler içermektedir[41-42]. Ayrıca kabuk testlerine göre yada metal damlacıkların temas açısına göre kararlı olan çoğu yayınlanmış veri birbiriyle uyuşmamaktadır. Buna ek olarak bilgi için In, Pb ve Au üzerine klasik ölçümler dışında açık yüzeyler üzerine deneysel veriler hemen hemen hiç yoktur[43,44]. Bu nedenle, özellikle açık yüzey için  $\gamma_{kb0}$  değerlerinin teoriksel olarak belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Son yıllarda *ab initio* teknikleri kullanılarak metallerin  $\gamma_{kb0}$  değerlerini hesaplamak için çeşitli girişimleri olmuştur[45-46].  $\gamma_{kb0}$  değerleri, bcc ve fcc 4d geçiş metallere bütünü serisinin rahatlatma ve çalışma fonksiyonları öncelikle yerel-spin yoğunluğu yaklaşımı ile birlikte tam potansiyeli (TP) lineer muffin-tin orbital (LMTO) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlarda TP metotlarında 4d geçiş metalleri için 10 civarında bir sapma meydana gelir [47].

Diğer taraftan, geleneksel bozuk-bağ modeli yine farklı bir yönü ile  $\gamma_{kb0}$  geçiş metallere değerleri ve soy metallere tahmin edilmesi için önerilmektedir [43,48,49].  $T = 0$  K de  $\gamma_{kb0}$  değerine kaba bir tahmin almak için en basit yaklaşım, bir Miller indeksi (hkl) ile belirli bir kristalografik düzlemi boyunca bir kristal kesilerek bir yüzey alanı oluşturmak için kırık bağ sayısı  $Z_{hkl}$  belirlemektir.  $Z_{hkl} = Z_B - Z_k$ , burada  $Z_k$  ve  $Z_B$  sırasıyla iç ve dış yüzey atomlarının koordinasyon sayılarıdır(CN). 0 K'de spinsiz – polarize atomlar için  $E_b / Z_B$  bağ başına düşen kohezyon enerjisi ile bu sayı çarpılarak,  $\gamma_{kb0}$  belirlenirse[50];

$$\gamma_{kb0} = (1 - k_1) E_b / (N_a A_S) \quad (3.28)$$

Burada  $k_1 = Z_k / Z_B$  ve  $A_S$  katının birim hücresinin iki boyuttaki alanını belirtmektedir.

Sıkı-bağ kuralı  $E_b$  nin elektronik yapısı hakkındaki temel bilgiler çelişiyor gibi görünse de, genel olarak,  $Z_k$  ile doğrusal bir ölçeklendirmeyi değil, yukarıdaki tahmini  $\gamma_{kb0}$  büyüklük sırası sağlar ve  $\gamma_{kb0}$  ve atomun bağlanma gücü arasındaki olası bir ilişkiyi göstermektedir.

Daha küçük bir CN'e sahip atomlar için bağ kuvveti arttığından, bu CN – bağ – kuvveti ilişkisi tightbinding yaklaşımı kullanılarak ölçülebilmektedir. İkinci andaki sıkı bağlanma yaklaşımı,  $Z_k$  sayısında bir atomun hal yoğunluğunun genişlemesi ve dolu hallerin azalmasından dolayı  $Z_k$ 'nin kareköküyle orantılı olduğu bir enerji kazancına yol açar[49]. Gereksiz terimler ihmal edildiğinde  $E_b / Z_B \propto Z_k^{1/2}$  elde edilmektedir. Bir atom için bu  $E_b$  bütün bağların toplam katkısı varsayıldığında,  $\gamma_{kb0}$  aşağıdaki gibi öne sürülürse[48],

$$\gamma_{kb0} = (1 - k_1^{1/2}) E_b / (N_a A_S) \quad (3.29)$$

Denklem (3.29) gereksiz potansiyelleri ihmal ederken, denklem (3.28) CN ile bağ kuvvetinin değişimini dikkate almamaktadır [48], bu nedenle her ikisi içinde düzeltmeler gerekmektedir. Yani, sonraki, denklem (3.29) özellikle soy metaller için uygun iken, denklem (3.28) in güçlü bir şekilde kovalent kristaller için kabul edilebilir

bir kavram olabileceğini ortaya çıkaran  $\gamma_{kb0}$  [51] deki rahatlamamanın etkisini dikkate alırken önceki ihmal etmektedir. Denklem (3.28) veya denklem (3.29) doğrudan kullanımı makul olmasına rağmen, bunlardan biri tek başına deneysel ve teorik sonuçlar [43] ile karşılaştırıldığında  $\gamma_{kb0}$  değerleri için tatmin edici değerler vermemektedir. Daha genel bir formül elde etmek için, (3.28) ve (3.29) denklemlerinin her iki formüle olan aynı ağırlık ile birlikte bir birlerine eksiklik oluşturmuş olabileceklerini tahmin etmekteyiz. Böylece,  $\gamma_{kb0}$  değerleri rahatlama enerjisindeki ayrıntılı tahmin olmadan onların ortalama etkisi sayesinde belirlenebilmektedir [51].

$$\gamma_{kb0} = (2 - k_1 - k_1^{1/2}) E_b / (2 N_a A_s) \quad (3.30)$$

Denklem (3.30)  $Z_S$  ve  $Z_k^{1/2}$  arasında ölçeklendirilmesine rağmen hala bağ-kırık kuralına bağlı olduğunu ifade eder. Denklem (3.30) da,  $Z_k$  geometrik açıdan düşünüldüğünde  $Z_{hkl}$  ye karşılık gelen kristal yapı sayesinde belirlenir. fcc ve hcp yapıları için  $Z_B = 12$ , bir bcc kafes yapı için, en yakın komşu bağ uzunluğu ile sonraki en yakın komşu bağ uzunluğu arasındaki fark az olduğu için bazı yazarlar açısından (muhtemelen çoğu açısından) en yakın komşu tanımına göre  $Z_B = 8$  alınmasına rağmen diğerleri  $Z_B = 14$  ü kabul etmeyi tercih etmektedirler. Burada, bir sonraki-yakın komşu bağ uzunluğunun sadece en yakın komşu bağ uzunluğunun bir fraksiyonu olarak kabul edilmiş olmasına rağmen, burada ikinci kabul edilmektedir.

$$\gamma_{kb0} = [(2 - k_1 - k_1^{1/2}) + \varphi(2 - k_1' - k_1'^{1/2})] E_b / [(2 + 2\varphi) N_a A_s] \quad (3.31)$$

$\varphi$  oranı fcc ve hcp yapıları için 1/8 iken bcc yapıları için 1/2 'dir. Denklem (3.31)'i tekrar yazarsak;

$$\gamma_{kb0} = [3 - k_1 - k_1^{1/2} - k_1'/2 - (k_1'/4)^{1/2}] E_b / (3 N_a A_s) \quad (3.32)$$

Üst simge ' işareti bir arayüzeydeki sonraki en yakın KS yi ifade eder ve sonraki en yakın komşu ve en yakın komşu arasındaki toplam bağ güç oranını gösterir.

**Tablo 1.** BCC kristal yapısı ve yüzeyler için  $A_S$ ,  $Z_S$  ve  $Z_B$  değerlerinin gösteri [39].

Yapı	Yüzey	$A_S$	$Z_S$	$Z'_S$	$Z_B$	$Z'_B$
BCC	(110)	$a^2\sqrt{2}/2$	6	4	8	6
	(100)	$a^2$	4	4	8	6
	(111)	$a^2\sqrt{3}$	2	0	8	6

**Tablo 2.** Tezde kullanılan BCC metallerin katı-buhar arayüzey enerjileri ve  $\gamma_{kbo}$ ,  $\gamma'_{kbo}$ ,  $\gamma''_{kbo}$  değerlerinin bcc metaller için gösterimi[39]

	E	a	(hkl)	$\gamma_{kbo}$	$\gamma'_{kbo}$	$\gamma''_{kbo}$
Nb	730	0.376	(110)	2.58	2.69	2.66-2.70
			(100)	2.99	2.86	
			(111)	3.72	3.05	
Mo	658	0.317	(110)	3.20	3.45	2.91-3.00
			(100)	3.81	3.84	
			(111)	4.62	3.74	
Ta	782	0.335	(110)	3.40	3.08	2.90-3.15
			(100)	4.05	3.10	
			(111)	5.01	3.46	
W	859	0.358	(110)	3.36	4.01	3.27-3.68
			(100)	3.90	4.64	
			(111)	4.84	4.45	

### 3.2.2. Boyuta Bağlı Katı – Buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{kb}(D)$

Nanokristallerin termodinamik davranışları  $\gamma_{kb}(D)$  A'nın ilave enerjik terimi yüzünden buna karşılık gelen bulk materyallerinden temel olarak farklıdır. Bu terim  $A / V \propto 1 / D$  [52,53] ya da nanokristallerin geniş yüzey / hacim oranı yüzünden nanokristallerin termal dengesini önemli ölçüde değiştirmektedir. Aynı materyalin polimorflarının arayüzeyleri farklı yüzey serbest enerjilerine sahip iken faz dengesindeki bir değişiklik D yi azaltarak oluşabilir [54].  $\gamma_{kb}(D)$  ın önemine rağmen  $\gamma_{kb}(D)$  daki nanokristallerin çevirisi ve boyutun etkileri yalnızca biraz çalışılırken [29, 54,55,57] birkaç güvenilir deneysel ya da teorik değerler mevcuttur [40-58].

$$\gamma_{kb}(D) / \gamma_{kb0} = 1 - 4\delta / D + \dots \quad (3.32)$$

Burada  $\delta$  ifadesi bölünen yüzeyin, yüzey geriliminde düşey uzaklığını temsil etmektedir. Denklem (3.32)'i desteklemek için doğrudan hiçbir deneysel kanıt olmamakla beraber birinci dereceden bir yaklaşım olarak, Denklem (3.32), aynı zamanda, katı ve buhar arasında veya sıvı ve buhar arasındaki ile karşılaştırıldığında son derece küçük olduğu, katı ve sıvı arasındaki yapısal farklılıktan dolayı  $\gamma_{kb}(D)$  tahmin için uygulanabilir olmaktadır. Ayrıca, denklem (3.32) için D mikron boyutundan nanometre boyutuna kadar uzatılabileceği bilinmemektedir. Bu nedenle,  $\gamma_{kb}(D)$  için bir teorik belirlenmesi anlamlıdır.

Denklem (3.32)'in farklı bir gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$\gamma_{kb} = \nu E_b / (N_a A_S) \quad (3.33)$$

$\nu < 1$  CN'in bir fonksiyonudur.

Nanokristallere karşılık gelen bulk aynı yapıya sahip olursa,  $\nu$  boyutu bağımsızdır. Bu nedenle, Denklem (3.33) aşağıdaki gibi nanometre boyutuna uzatılabilmektedir[56],

$$\gamma_{kb}(D) = \nu E_b(D) / (N_a A_S) \quad (3.34)$$

Denklem (3.27) ile denklem (3.34) birleştirilirse, aşağıdaki gibi yazılır[56]

$$\gamma_{kb}(D) / \gamma_{kb0} = \left[ 1 - \frac{1}{2D/h-1} \right] \exp\left( -\frac{2S_b}{3R} \frac{1}{2D/h-1} \right) \quad (3.35)$$

$\exp(-x) \approx 1 - x$  matematiksel ifadesi göz önüne alındığında  $x$  yeterince küçük olduğu düşünülüp denklem (3.35) yeniden yazılırsa;

$$\gamma_{kb}(D) / \gamma_{kb0} = 1 - S_b h / (3RD) \quad (3.36)$$

Denklem (3.36) genel değerlendirmeye karşılık gelen herhangi bir boyuta bağımlı termodinamik büyüklüğün azaltılması  $1 / D$  ile orantılıdır [22]. Eğer Denklem (3.36) için  $\gamma_{kb}(D)$  fonksiyonu ve denklem (3.32) için  $\gamma_{kb}(D)$  fonksiyonu aynı boyuta bağlı ise  $\delta = S_b h / (12 R) \approx h$  olur ve  $S_b = 12R$  şeklinde yazılabilmektedir. Şöyle ki, bir katı faz ve bir buhar fazı ayıran bir geçiş bölgesi, sadece tek bir atom tabaka olduğu sonucu anlaşılmaktadır. Böylece denklem (3.32) aşağıdaki gibi yazılırsa;

$$\gamma_{sb}(D) / \gamma_{sb0} \approx \gamma_{kb}(D) / \gamma_{kb0} \approx 1 - 4h / D \quad (3.37)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir.

### 3.3 Sıvı – Buhar Arayüzey Enerjisi

#### 3.3.1 Bulk Sıvı – Buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{sb0}$

Sıcaklığa bağlı  $\gamma_{kb0}$  fonksiyonu malzemelerin gelişmesindeki teorik ve pratikteki (Örneğin kristalin gelişmesi, kaynak yapılması ve katılaşması) en önemli ve en temel özelliklerinden birisi olarak bilinmektedir. Sıcaklık ya da ısı katsayısı  $\gamma'_{sb0}(T) = d\gamma_{sb0}(T) / dT$  iletilen miktarın yüzeyindeki iyi bilinen ya da bildiğimiz marangoni ısı iletimini etkilemektedir. Sıvı yüzeyinin birkaç özelliği vardır. İlk olarak, sıvı yüzey genellikle sıvı moleküllerinin yüksek hareketliliği yüzünden minimum enerjili bir denge yapılandırma halini almaktadır. İkinci olarak, yüzey çekilme

hesaba alınmadığında  $\gamma_{sb0}(T)$  yüzey gerilimine eşit olmaktadır, çünkü sıvı elastik deformasyon direnci açısından düşmektedir [5].  $\gamma_{sb0}(T)$  ölçümünün önceki metotları yeterli oranda hassas olmasına rağmen, onun kesin değerlerini düşünecek olursak ve asıl,  $\gamma'_{sb0}(T)$  fonksiyonunu ölçülen sonuçları ciddi bir şekilde değiştiren safsızlıkların etkisini dikkate alırsak hala belirsizlik olmaktadır. Bu yüzden, önemli çabalar son zamanlarda  $\gamma_{sb0}(T)$  ve  $\gamma'_{sb0}(T)$  nin deneysel tespitlerine doğru yönlendirilmiş ve ilerleme kaydedilmiştir[59,60]. Bununla birlikte, bu tür bir deneyde genelde elde frekans spektrumları yorumlanması belirsizlikler uğrar.

$\gamma_{sb0}(T_m)$  değerlerinin kararlılığının aksine  $\gamma'_{sb0}(T_m)$  değerleri elementer metalik sıvılar için bile deneysel olarak iyi bilinmemektedir. Monte Carlo ile ya da moleküler metotlar ile bilgisayar simülasyonlarının güvenilir metotlardan birisi olduğu düşünülmektedir[61], bu metotlarla birlikte  $\gamma_{sb0}(T_m)$  yüzey gerilimi veya mekanik ifade bakış açısından ise  $\gamma_{kb0}(T_m)$  hesaplanabilmektedir. Ne yazık ki, eski yaklaşım oldukça yüksek dalgalanma ve istatistiksel belirsizlikten muzdarip olmaktadır. Bu yüzden gelişen güvenilir tahmin metotlarının talebi asla reddedilmiyor.

Yüzey ve bulk termodinamik özellikleri arasındaki korelasyona dayalı yarı-deneysel tahminler daima aktiftir[62-63]. Stephan öncelikle  $\gamma_{sb0}(T_m)$  yi  $T = 0K$  deki  $H'_0$  ısısına bağlar[62],

$$\gamma_{sb0}(T_m) = c'H' / V_1^{2/3} \quad (3.38)$$

Burada  $c'$  bir sabittir. Denklem (3.38) yalnızca geçiş metalleri için uygun gibi görünmektedir.

$T_m$  ve  $T_b$  arasındaki  $\gamma_{sb0}(T)$  karşılaştırılmak istenirse[64],

$$\gamma_{sb0}(T) = \left[ \frac{mH_v - TS}{\gamma N_a^{1/3}} \right] \left( \frac{P_L(T)}{M} \right)^{2/3} \quad (3.39a)$$

$$\frac{\gamma_{sb0}(T)}{\gamma_{sb0}(T_m)} = \left( 1 + p - p \frac{T}{T_m} \right) \left( 1 - q + q \frac{T}{T_m} \right)^{2/3} \quad (3.39b)$$



Burada  $p=1/[mH_v/TS - 1]$  ve  $q = (dp_L/dT)[T_m/p_L(T_m)]$  belirli metaller için süreklidir.

T ile ilgili olan denklem (3.39a) nın türevi alınırsa,

$$- \gamma'_{sb0}(T) = \frac{\gamma_{sb0}(T)}{T} \left[ \frac{1}{mH_v/(TS)-1} - \frac{2}{3} \frac{T}{p_L(T)} \frac{dp_L}{dT} \right] \quad (3.40)$$

### $\gamma_{sb0}(T_m)$ Değerlerinin Tayini

Tablo 5 deneysel  $\gamma_{sb0}(T_m)$  sonuçlarının mevcut orta değerlerini ve denklem (3.39) açısından 48 sıvı metali için tahmin edilen  $\gamma_{sb0}^e(T_m)$  değerlerini karıştırmaktadır[61,65,66].

Denklem (3.39a) ve (3.38) in arasındaki benzerliği bulmak için denklem (3.38) deki alt faktör  $c'$ ,  $T=T_m$  de denklem (3.39a) yı tekrar düzenlersek;

$$\gamma_{sb0}(T_m) = cH_v / V_s^{2/3} \quad (3.41)$$

$$c = (m - T_m S / H_v) / (\lambda N_a^{1/3}) \quad (3.42)$$

Denklem (3.41)  $H_v$  ve  $H'_v$  nin yada  $c=c'H'_v/H_v$  nin farkı yüzünden denklem (3.38) den biraz farklı olmasına rağmen denklem (3.42) denklem (3.38) deki  $c'$  değerini belirlemektedir.

**Tablo 3.** Sıvı Nb, Mo, Ta ve W metalleri için  $\gamma_{sb0}(T_m)$ ,  $\gamma_{sb0}^e(T_m)$  ve  $\gamma_{sb0}'(T_m)$ 'nin  $\gamma_{sb0}^e(T_m)$  [61,64,65,66] karşılaştırılması.

	$\gamma_{sb0}$	$\gamma_{sb0}^e$	$-\gamma_{sb0}'$	$-\gamma_{sb0}^e$	$H_v$	$\rho_L$	$d\rho_L/dT$
Nb	2335	2040 - 1840	0.27	0.24 - 0.18	690	7830	-0.8
Mo	2110	2250 - 1915	0.21	0.20 - 0.30	600	9340	-0.743
Ta	2467	2180 - 2010	0.22	0.25 - 0.20	735	15000	-1.147
W	2676	2500 - 2310	0.23	0.29 - 0.21	800	16200	-1.250

$H_v$ :kj/g-atom [69],  $\rho_L$ :kg/m<sup>3</sup>[64,67,68],  $d\rho_L/dT$ :kg/m<sup>3</sup>K [64],  $S=530$  J/mol K [63],  $m \approx 0.1$

Tablo 5 aynı zamanda denklem (3.40) açısından  $\gamma_{sb0}'(T_m)$  değerleri ve mevcut deneysel yada  $\gamma_{sb0}^e(T_m)$  için tahmin edilen sonuçlar arasındaki karşılaştırmayı gösterir[64, 65, 66, 68].  $\gamma_{sb0}'(T_m)$  için tahmin edici bir tanım sağlayan denklem (3.40) deki  $T = T_m$  aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$-\gamma_{sb0}'(T_m) = (p - 2q/3) \gamma_{sb0}(T_m)/T_m \quad (3.43)$$

### 3.3.2 Boyuta bağlı sıvı-buhar sıvı-buhar arayüzey enerjisi $\gamma_{sb}(D)$

Gibbs  $\gamma_{sb}$  nin  $\gamma_{sb0}$  nin belirli bir bulk değeriyle basınç P,T ye ve arada bulunan iki bulk fazının bileşimine bağlı olduğunu belirler[70]. Bununla birlikte sıvı-buhar arayüzeyi eğik olduğunda  $\gamma_{sb}$ ,  $\gamma_{sb}(D)$  olan damlacık D'nin bir fonksiyonudur. Guggenheim istatistiksel mekanik değerlendirmelere dayalı olarak D 100 nm nin altına düştüğü zaman  $\gamma_{sb}(D)$  nin değişeceğini düşünmektedir[71].

Yarım yüzyıl önce Tolman gibbs'in düşüncesini daha da açtı ve şunu gösterdi, eğer damlacığın yüzeyinin  $R_s$  yarıçapı eşit molar yarıçap  $R_e$  ile denk olmaz ise  $\gamma_{sb}$  boyutu değişmek zorundadır[58]. Ayrıca Tolman iki yüzeyin genel olarak birbirinden farklı olması gerektiğini ileri sürmektedir. Tolman yüzey gerilimi

$\delta = R_e - R_s$  ve eşit molar yüzey arasındaki ayrımı yada Tolman'ın uzunluğunu  $\delta$  tahmin etmiştir[72]. Tolman  $\delta$  nm bölgesinde bir sabit olabileceğini varsaymakta ve aşağıdaki denklemi elde etmektedir[58].

$$\gamma_{sb}(D) / \gamma_{sb0} = 1 / (1 + 4\delta/D) \quad (3.44)$$

Kirkwood ve Buff arayüz fenomeni için istatistiksel mekaniklere dayalı genel bir teori geliştirdiler ve Tolman'ın yaklaşımının geçerliliğini teyit etmektedirler[73]. Yeterli oranda büyük bir damlacık için denklem (3.44) güç serilerine genişletilebilir. Sıvı-buhar arayüzey enerjisinin boyuta bağlılığı ile ilgili bağıntıyı denklem (3.37) de verilmişti. Tekrar yazacak olursak;

$$\gamma_{sb}(D) / \gamma_{sb0} \approx \gamma_{kb}(D) / \gamma_{kb0} \approx 1 - 4h / D \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilir.

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

#### 4.1 Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Hesaplanan Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

##### 4.1.1 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

Bu bölümde Mo (Molibden), Nb (Niobyum), Ta (Tantal) ve W (Wolfram) elementlerin için 3. Bölümde verilen denklemler kullanılarak hesaplanan arayüzey enerjileri sunulmaktadır. Tüm hesaplamalarımızda Mo, Nb, Ta, ve W için kullanılan fiziksel parametreler Tablo 4'da verilmektedir. Bu tablolarda verilen parametreler  $\eta$ ,  $V_s$ ,  $N_a$ ,  $H_m$ ,  $S_{vib}$  nin fiziksel büyüklükleri;

**Tablo 4:** Nb, Mo, Ta ve W nanometaryelleri hesaplamalarında kullanılan fiziksel giriş parametreleri.

	Nb	Mo	Ta	W
$\eta$	0.68	0.68	0.68	0.68
$V_s$	10.9 cm <sup>2</sup> /g-atom	9.4 cm <sup>3</sup> /g-atom	10.9 cm <sup>3</sup> /g-atom	9.5 cm <sup>3</sup> /g-atom
$N_a$	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$
$H_m$	26.4 kJ / g-atom	32 kJ / g-atom	31.6 kJ / g-atom	35.4 kJ / g-atom
$S_{vib}$	0.95 R	0.95 R	0.95 R	0.95 R
$T_m$	2750 K	2895 K	3293 K	3695 K

#### 4.1.1.1 Nb İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

Nb metali için bulk halindeki katı-sıvı arayüzey enerjisi  $\gamma_{ks0}$  hesaplamaları aşağıda verilmektedir. Burada hesapladığımız  $\gamma_{ks0}$  değeri  $T = T_m$  sıcaklığında bulunmuştur.

$T = T_m = 2750$  K olarak alınmıştır.

Denklem (3.13)'den  $\gamma_{ks0}$  değeri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\begin{aligned}\alpha &\approx [27\eta/(32\pi)]^{1/3} = [(27 \times 0.68)/(32 \times 3.14)]^{1/3} \\ &= 0.567454464 \cong 0.567\end{aligned}\quad (4.1)$$

$$\begin{aligned}\gamma_{ks}(T) &= \alpha \Delta H_m [7T / (T_m + 6T)]^2 / (V_s^2 / N_a)^{1/3} \\ \gamma_{ks}(T) &= (0.567 \times 26.4 \times 10^3) (7T / 7T)^2 / [(10.9 \times 10^{-6})^2 / 6.02 \times 10^{23}]^{1/3} \\ \gamma_{ks0} &= 356 \text{ mJ} / \text{m}^2\end{aligned}\quad (4.2)$$

Diğer arayüzey enerjilerinin teorik hesaplamaları denklem (3.3), (3.4), (3.6) kullanılarak yapılmıştır. Bu denklemlerde kullanılan yaklaşımların farklı olması nedeni ile bulunan katı – sıvı arayüzey enerjilerini sırasıyla  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_4$  olarak adlandırdık. Aşağıda hesaplamalar ile ilgili ayrıntılar sunulmuştur.

Nb için  $\gamma_2$  arayüzey enerjisi değerini bulmak istersek Denklem (3.13)'den;

$$\gamma_2 = \gamma_{ks} = 0.211 H_m / (V_s^2 N_a)^{1/3} + 0.52 \times 10^{-7} T / V_s^{2/3}$$

Nb için, katı-sıvı arayüzey enerjisinin sıcaklığa bağlılığı

$$\gamma_2 = \gamma_{ks} \cong 134.18 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} + 0.52 \times 10^{-7} T / V_s^{2/3}\quad (4.3)$$

$$\gamma_2 = \gamma_{ks}(T=2443K) \cong 393 \text{ mj/m}^2$$

Denklemleri ile verilmektedir.  $\gamma_{ks}$  ( $\gamma_2$ )'nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.1 de verilmektedir.

Ayrıca Nb için  $\gamma_4$  Denklem (3.6) ile hesaplanmıştır:

$$\gamma_4 = \gamma_{ks0} = 2hS_{vib}H_m / (3RV_s)$$

Burada h Denklem (3.9)'dan

$$H = [6\eta V_s / (\pi N_a)]^{1/3}$$

$$h = \left[ \frac{(6 \times 0.68) \times 10.9 \times 10^{-6}}{(3.14 \times (6.02 \times 10^{23}))} \right]^{1/3} = 0.2865 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (4.4)$$

olarak bulunur ve,

$S_{vib} \cong 0.95R$  olarak alınmaktadır,  $\gamma_{ks0}(\gamma_4)$ 'ın hesaplamasında

$$\gamma_{ks0}(\gamma_4) = \frac{2 \times (0.2865 \times 10^{-9}) \times (0.95R) \times (26.4 \times 10^3)}{3R \times (10.9 \times 10^{-6})} \cong 439.475 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.5)$$

olarak bulunur.

Ayrıca başka bir yaklaşım olarak, Nb için  $\gamma_1$  Denklem (3.4)'den hesaplanmıştır;

$$\gamma_{ks} = \phi (H_m + TS_m) / [2(V_s^2 / N_a)]^{1/3}$$

$S_{vib} \cong 0.95R \approx S_m$ ,  $\phi = 0.63$  (kübik yapılar için geometrik alan faktörü) ( $\gamma_{ks}$ )<sub>min</sub> için T=1431K sıcaklığında ve ( $\gamma_{ks}$ )<sub>max</sub> için  $TS_m=H_m$  eşitliğini kullanarak hesapladık;

$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 200 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (T=0\text{K})$$

$$\gamma_{ks} = 0.63[26.4 \times 10^3 + (1431 \times 0.95 \times 8.314)] / 2[(10.9 \times 10^{-6}) / 6.02 \times 10^{23}]^{1/3}$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{\min} \cong 286 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (4.6)$$

$$(\gamma_{ks})_{\max} = 0.63(2 \times 26.4 \times 10^3) / 2[(10.9 \times 10^{-6}) / 6.02 \times 10^{23}]^{1/3}$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{\max} \cong 400 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (4.7)$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 365 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (T=T_m)$$

olarak bulunur.

$\gamma_{ks}(\gamma_1)$  nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.2'de verilmektedir.

Farklı yaklaşımlar için (3.13, 3.4, 3.3) denklemleri ile verilen katı-sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplanan  $\gamma_{ks0}$ ,  $\gamma_{1\min}$ ,  $\gamma_{1\max}$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  ve  $\gamma_4$  değerleri, tablo 5'te ref.[39] tarafından verilen değerler ile karşılaştırılmaktadır.

#### 4.1.1.2 Mo İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

Mo metali için bulk halindeki katı-sıvı arayüzey enerjisi  $\gamma_{ks0}$  hesaplamaları aşağıda verilmektedir. Burada hesapladığımız  $\gamma_{ks0}$  değeri Nb elementinde bulduğumuz gibi yine  $T = T_m$  sıcaklığında bulunmuştur.

$T = T_m = 2895 \text{ K}$  olarak alınmıştır.

Denklem (3.13)'den  $\gamma_{ks0}$  değeri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\gamma_{ks0} = 476 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (4.8)$$

Diğer arayüzey enerjilerinin teorik hesaplamaları denklem (3.3), (3.4),

(3.6) kullanarak yapılmıştır. Bu denklemlerde kullanılan yaklaşımların farklı olması nedeni ile bulunan katı – sıvı arayüzey enerjilerini sırasıyla  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_4$  olarak adlandırdık. Aşağıda hesaplamalar ile ilgili ayrıntılar sunulmuştur.

Mo için  $\gamma_2$  arayüzey enerjisi değerini bulmak istersek Nb'da olduğu gibi Denklem (3.13)'den yararlanılır.

Bu hesaplamada;  $H_m=32\text{kJ/g-atom}$ ,  $V_s=9.4 \text{ cm}^3/\text{g-atom}$ 'dur.

$$\gamma_2 = \gamma_{ks} \cong 179,5 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} + 0.52 \times 10^{-7} T/V_s^{2/3} \quad (4.9)$$

$$\gamma_2 = \gamma_{ks}(T=2571\text{K}) \cong 480 \text{ mJ/m}^2$$

Denklemleri ile verilmektedir.  $\gamma_{ks}(\gamma_2)$ 'nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.1 de verilmektedir.

Ayrıca Mo için  $\gamma_4$  Denklem (3.6) ile hesaplanmıştır:

$$h = 0.2727 \times 10^{-9} \text{m} \quad (4.10)$$

olarak bulunur ve,

$S_{\text{vib}} \cong 0.95R$  olarak alınmaktadır,  $\gamma_{ks0}(\gamma_4)$ 'ın hesaplamasında

$$\gamma_{ks0}(\gamma_4) \cong 588 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.11)$$

olarak bulunmaktadır.

Ayrıca başka bir yaklaşım olarak, Mo için  $\gamma_1$  Denklem (3.4)'den hesaplanmıştır;

$S_{\text{vib}} \cong 0.95R \approx S_m$ ,  $\phi = 0.63$  (kübik yapılar için geometrik alan faktörü)  $(\gamma_{ks})_{\text{max}}$  için  $TS_m=H_m$ , Nb'dan farklı olarak;  $(\gamma_{ks})_{\text{min}}$  için  $T=1813\text{K}$  sıcaklığında ve  $H_m=32\text{kJ/g-atom}$ ,  $V_s=9.4 \text{ cm}^3/\text{g-atom}$  değerlerini kullanarak hesapladık;



$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 268 \text{ mJ} / \text{m}^2 \text{ (T= 0K)}$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{\min} \cong 388 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (4.12)$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{\max} \cong 536 \text{ mJ} / \text{m}^2 \text{ (T=T}_m\text{)} \quad (4.13)$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 459.5 \text{ mJ} / \text{m}^2 \text{ (T=T}_m\text{)}$$

olarak bulunmaktadır.

$\gamma_{ks}(\gamma_1)$  nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.2'de verilmektedir.

Farklı yaklaşımlar için (3.13, 3.4, 3.3) denklemleri ile verilen katı-sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplanan  $\gamma_{ks0}$ ,  $\gamma_{1\min}$ ,  $\gamma_{1\max}$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  ve  $\gamma_4$  değerleri, tablo 5'te ref.[39] tarafından verilen değerler ile karşılaştırılmaktadır.

#### 4.1.1.3 Ta İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

Ta metali için bulk halindeki katı-sıvı arayüzey enerjisi  $\gamma_{ks0}$  hesaplamaları aşağıda verilmektedir. Burada hesapladığımız  $\gamma_{ks0}$  değeri Mo ve Nb elementinde bulduğumuz gibi yine  $T = T_m$  sıcaklığında bulunmuştur.  $T = T_m = 3293 \text{ K}$  olarak alınmıştır.

Denklem (3.13)'den  $\gamma_{ks0}$  değeri hesaplanır:

$$\gamma_{ks0} = 426 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (4.14)$$

Diğer arayüzey enerjilerinin teorik hesaplamaları denklem (3.3), (3.4), (3.6) kullanarak yapılmıştır. Bu denklemlerde kullanılan yaklaşımların farklı olması nedeni ile bulunan katı – sıvı arayüzey enerjilerini sırasıyla  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_4$  olarak adlandırdık. Aşağıda hesaplamalar ile ilgili ayrıntılar sunulmuştur.

Ta için  $\gamma_2$  arayüzey enerjisi değerini bulmak istersek Nb ve Mo'de olduğu gibi Denklem (3.13)'den yararlanılır.

Bu hesaplamada;  $H_m=31.6$  kJ/g-atom,  $V_s=10.9$  cm<sup>3</sup>/g-atom'dur.

$$\gamma_2 = \gamma_{ks} \cong 160.6 \frac{mJ}{m^2} + 0.52 \times 10^{-7} T/V_s^{2/3} \quad (4.15)$$

$$\gamma_2 = \gamma_{ks}(T=2934K) \cong 472 \text{ mJ/m}^2$$

Denklemleri ile verilmektedir.  $\gamma_{ks} (\gamma_2)$ 'nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.1 de verilmektedir.

Ayrıca Ta için  $\gamma_4$  Denklem (3.6) ile hesaplanmıştır:

$$h = 0.2865 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (4.16)$$

olarak bulunur ve,

$S_{vib} \cong 0.95R$  olarak alınmaktadır,  $\gamma_{ks0}(\gamma_4)$ 'ın hesaplamasında

$$\gamma_{ks0}(\gamma_4) \cong 526 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.17)$$

olarak bulunmaktadır.

Ayrıca başka bir yaklaşım olarak, Ta için  $\gamma_1$  Denklem (3.4)'den hesaplanmıştır;

$S_{vib} \cong 0.95R \approx S_m$ ,  $\phi = 0.63$  (kübik yapılar için geometrik alan faktörü)  $(\gamma_{ks})_{max}$  için  $TS_m=H_m$ , Nb'dan farklı olarak;  $(\gamma_{ks})_{min}$  için  $T=1721K$  sıcaklığında ve  $H_m=31.6$  kJ/g-atom,  $V_s=10.9$  cm<sup>3</sup>/g-atom değerlerini kullanarak hesapladık;

$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 239.8 \text{ mJ / m}^2 \text{ (T=0K)}$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{min} \cong 343 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.18)$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{max} \cong 479.6 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.19)$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 437.3 \text{ mJ} / \text{m}^2 \text{ (T=T}_m\text{)}$$

olarak bulunmaktadır.

$\gamma_{ks}(\gamma_1)$  nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.2'de verilmektedir.

Farklı yaklaşımlar için (3.13, 3.4, 3.3) denklemleri ile verilen katı-sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplanan  $\gamma_{ks0}$ ,  $\gamma_{1min}$ ,  $\gamma_{1max}$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  ve  $\gamma_4$  değerleri, tablo 5'te ref.[39] tarafından verilen değerler ile karşılaştırılmaktadır.

#### 4.1.1.4 W İçin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

W metali için bulk halindeki katı-sıvı arayüzey enerjisi  $\gamma_{ks0}$  hesaplamaları aşağıda verilmektedir. Burada hesapladığımız  $\gamma_{ks0}$  değeri Mo, Nb ve Ta elementinde bulduğumuz gibi yine  $T = T_m$  sıcaklığında bulunmuştur.

$T = T_m = 3695 \text{ K}$  olarak alınmıştır.

Denklem (3.13)'den  $\gamma_{ks0}$  değeri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\gamma_{ks0} = 523 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (4.20)$$

Diğer arayüzey enerjilerinin teorik hesaplamaları denklem (3.3), (3.4), (3.6) kullanarak yapılmıştır. Bu denklemlerde kullanılan yaklaşımların farklı olması nedeni ile bulunan katı – sıvı arayüzey enerjilerini sırasıyla  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_4$  olarak adlandırdık. Aşağıda hesaplamalar ile ilgili ayrıntılar sunulmuştur.

W için  $\gamma_2$  arayüzey enerjisi değerini bulmak istersek Nb, Mo ve Ta'da olduğu gibi Denklem (3.13)'den yararlanılır.

Bu hesaplamada;  $H_m=35.4 \text{ kJ/g-atom}$ ,  $V_s=9.5 \text{ cm}^3/\text{g-atom}$ 'dur.

$$\gamma_2 = \gamma_{ks} \cong 197.17 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} + 0.52 \times 10^{-7} T/V_s^{2/3} \quad (4.21)$$

$$\gamma_2 = \gamma_{ks}(T=3289.6\text{K}) \cong 579 \text{ mJ/m}^2$$

Denklemleri ile verilmektedir.  $\gamma_{ks}(\gamma_2)$ 'nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.1 de verilmektedir.

Ayrıca W için  $\gamma_4$  Denklem (3.6) ile hesaplanmıştır:

$$h = 0.2875 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (4.22)$$

olarak bulunur ve,

$S_{vib} \cong 0.95R$  olarak alınmaktadır,  $\gamma_{ks0}(\gamma_4)$ 'ın hesaplamasında

$$\gamma_{ks0}(\gamma_4) \cong 645.7 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.23)$$

olarak bulunmaktadır.

Ayrıca başka bir yaklaşım olarak, W için  $\gamma_1$  Denklem (3.4)'den hesaplanmıştır;

$S_{vib} \cong 0.95R \approx S_m$ ,  $\phi = 0.63$  (kübik yapılar için geometrik alan faktörü)  $(\gamma_{ks})_{max}$  için  $TS_m = H_m$ , Nb'dan farklı olarak;  $(\gamma_{ks})_{min}$  için  $T=1854K$  sıcaklığında ve  $H_m=35.4 \text{ kJ/g-atom}$ ,  $V_s=9.5 \text{ cm}^3/\text{g-atom}$  değerlerini kullanarak hesapladık;

$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 294.4 \text{ mJ / m}^2 \text{ (T=0K)}$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{min} \cong 417 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.24)$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks})_{max} \cong 588.8 \text{ mJ / m}^2 \quad (4.25)$$

$$\gamma_1(\gamma_{ks}) \cong 524.2 \text{ mJ / m}^2 \text{ (T=T}_m\text{)}$$

olarak bulunur.

$\gamma_{ks}(\gamma_1)$  nin  $0 < T < T_m$  arası sıcaklıklarda hesaplanan değerinin T'ye göre değişimi Şekil 4.2'de verilmektedir.

Farklı yaklaşımlar için (3.13, 3.4, 3.3) denklemleri ile verilen katı-sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplanan  $\gamma_{ks0}$ ,  $\gamma_{1min}$ ,  $\gamma_{1max}$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  ve  $\gamma_4$  değerleri, tablo 5'te ref.[39] tarafından verilen değerler ile karşılaştırılmaktadır.

#### 4.1.1.5 Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Bulk Katı-Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması

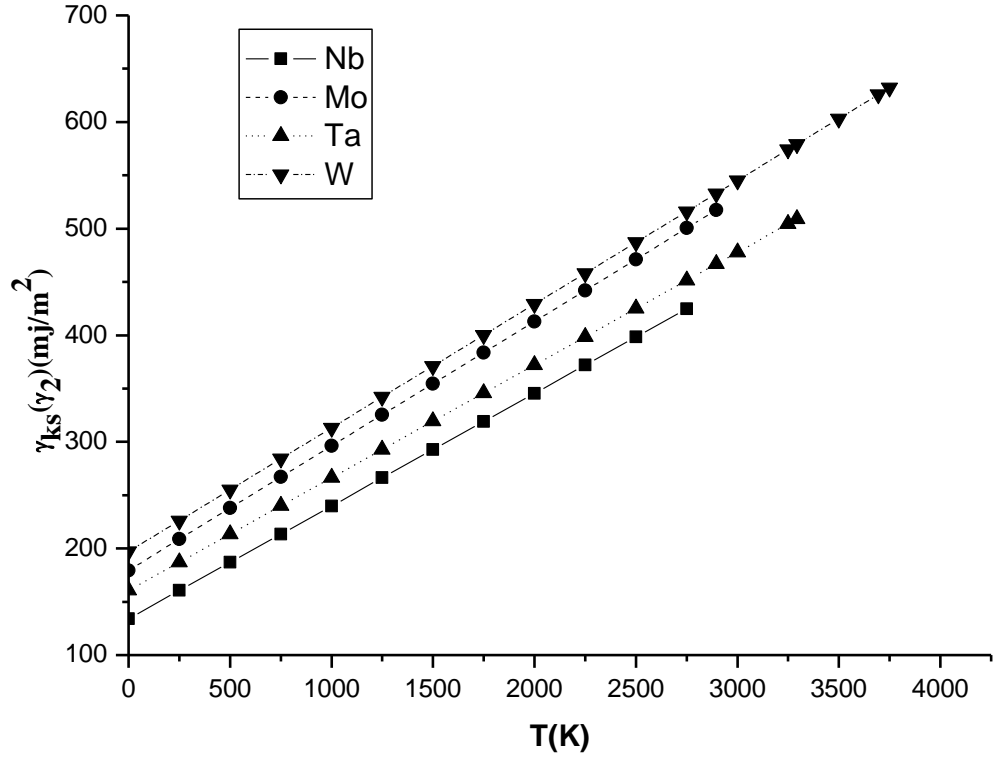
Farklı yaklaşımlar için (3.13, 3.4, 3.3) denklemleri ile verilen katı-sıvı arayüzey enerjilerinin Nb, Mo, Ta ve W için hesaplanan  $\gamma_{ks0}$ ,  $\gamma_{1min}$ ,  $\gamma_{1max}$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  ve  $\gamma_4$  değerleri, tablo 5'te ref.[39] tarafından verilen değerler ile karşılaştırılmaktadır.

**Tablo 5:** Nb, Mo, Ta, W Elementleri İçin Katı –Sıvı Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması

$mJ / m^2$	$\gamma_{ks0}$	$\gamma_{ks0}^*$	$\gamma_{1min}$	$\gamma_{1min}^*$	$\gamma_{1max}$	$\gamma_{1max}^*$	$\gamma_2$	$\gamma_2^*$	$\gamma_4$
<b>Nb</b>	356	347	286	286	400	404	393	393	439.4
<b>Mo</b>	476.4	464	388	388	536	548	480	480	588
<b>Ta</b>	426.4	415	343	343	479.6	485	472	472	526
<b>W</b>	523	510	417	417	588.8	590	579	579	645.7

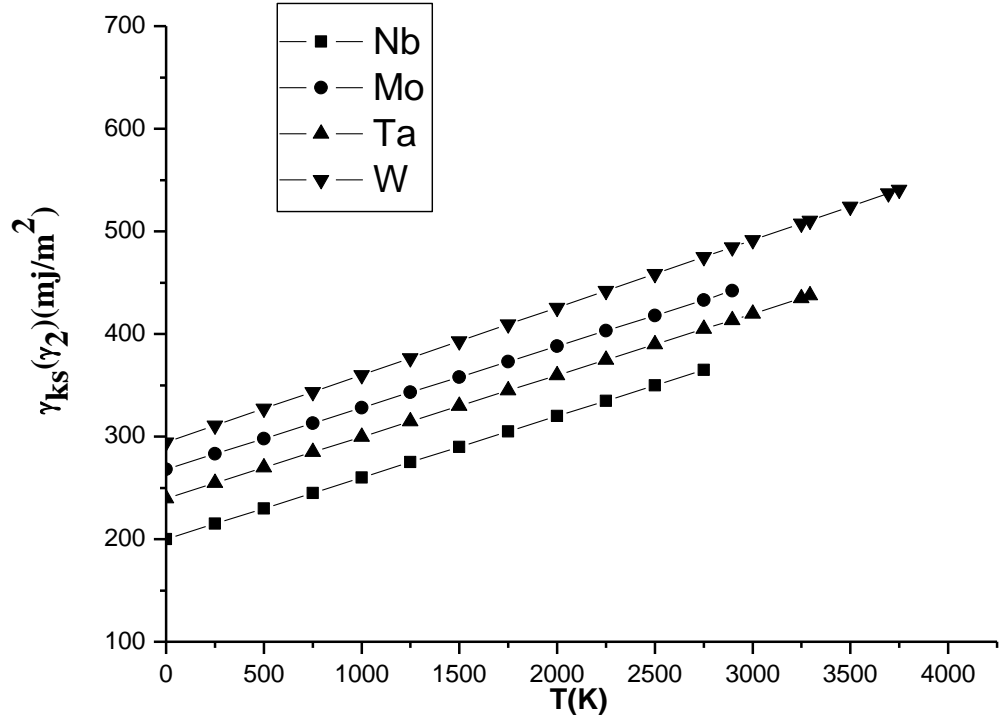
\*Ref. [39] dan alınmıştır.

Burada elementlerin ergime noktası arttıkça Bulk arayüzey enerji değerlerinin de arttığını görüyoruz.



**Şekil 4.1:** Nb, Mo, Ta ve W için katı – sıvı arayüzey enerjilerinin  $\gamma_{ks}$  ( $\gamma_2$ ),  $0 < T < T_m$  aralığında sıcaklığa göre değişimleri

Şekil 4.1 de Nb, Mo, Ta ve W elementlerinin katı–sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplanan sıcaklık aralıklarında sıcaklık ile lineer değiştiği görülmektedir.



**Şekil 4.2:** Nb, Mo, Ta ve W için katı-sıvı arayüzey enerjilerinin  $\gamma_{ks}(\gamma_1)$ 'nin  $0 < T < T_m$  aralığında sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.2 de Nb, Mo, Ta ve W elementleri için katı – sıvı arayüzey enerjilerinin hesaplanan sıcaklık aralığında sıcaklık ile lineer değiştiği görülmektedir

#### 4.1.2 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Boyuta Bağlı Katı-Sıvı Arayüzey Enerjileri

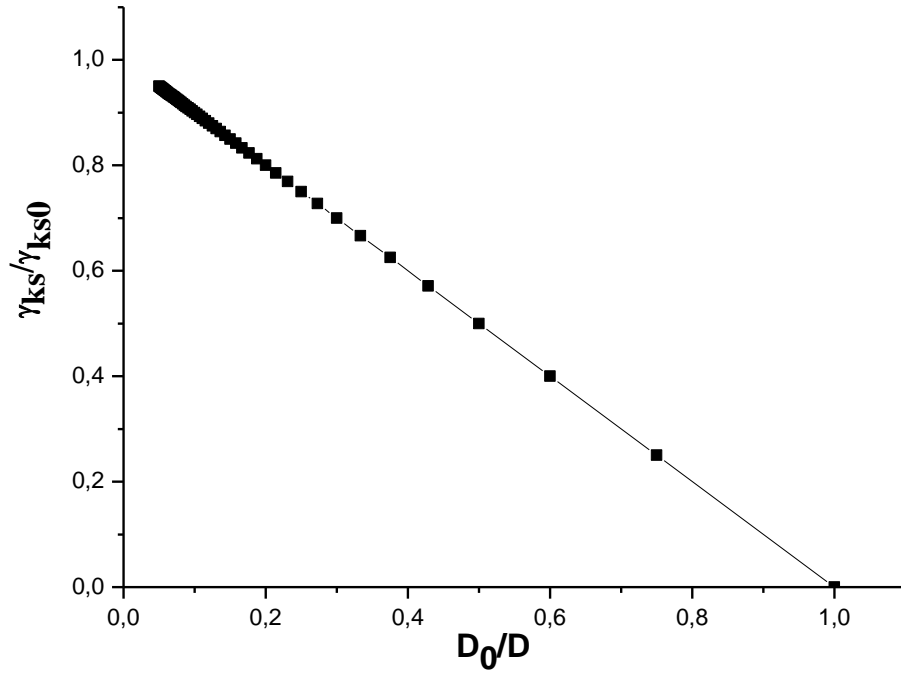
Nb için boyuta bağlı katı-sıvı arayüzey enerji hesaplamaları denklem (3.21) kullanılarak yapılmıştır.  $h$  kristalde atomik çap ve  $D_0$  kritik çap (tel, parçacıklar ve film vb.) olmak üzere  $D_0:3h$  ve  $D: 3h$  ile  $60h$  ( $h \cong 10^{-9}$  m) aralığı göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca Nb, Mo, Ta ve W için bulk katı-sıvı arayüzey enerjisi, aşağıdaki denklem için Ref.[39]'daki  $\gamma_{ks0}$  değerleri alınmıştır.

Nb için Denklem (3.21)

$$\gamma_{ks}(D) / \gamma_{ks0} \approx 1 - D_0 / D$$

$$\gamma_{ks}(D) \approx \left[1 - \frac{D_0}{D}\right] \times \gamma_{ks0}$$

Nb, Mo, Ta ve W elementleri için  $\gamma_{ks} / \gamma_{ks0}$ 'ın  $D_0 / D$  'ye göre değişimi Şekil 4.3 'de verilmektedir.



**Şekil 4.3:** Nb, Mo, Ta ve W için boyuta bağlı katı-sıvı arayüzey enerjilerinin  $\gamma_{ks}/\gamma_{ks0}$  nin  $D_0 / D$  ye göre değişimi

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi  $D$  değeri arttıkça  $\gamma_{ks}(D)$  değerinin de arttığı görülmektedir.

#### 4.1.3 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan ekirdek-Sıvı Arayüzey Enerjileri $\gamma_{s}(D, T)$

Nb, Mo, Ta ve W için çekirdek – sıvı arayüzey enerji hesaplamaları Denklem (3.22) ve (3.23) ile verilen Jiang yaklaşımları kullanılarak elde edilmektedir. (3.22) Denklemi ile verilen Jiang yaklaşımı (1) kullanılarak;

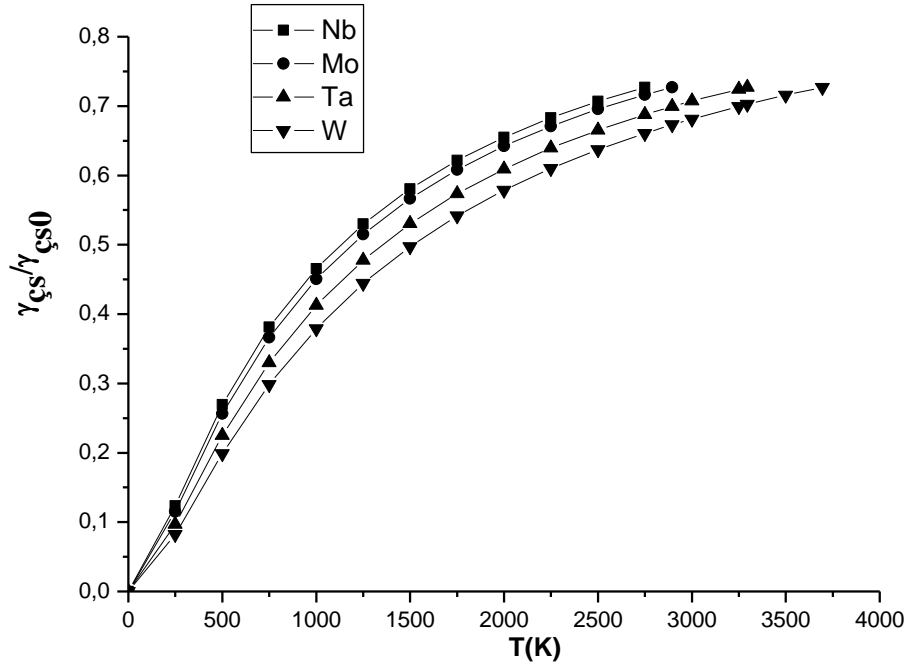


$$\gamma_{\text{cs}}(D,T) / \gamma_{\text{cs0}}(T_m) = \left(1 - \frac{3h}{D}\right) \left(\frac{7T}{T_m + 6T}\right)^2$$

Yukarıdaki denklemde Nb, Mo, Ta ve W için sırasıyla  $T_m=2750\text{K}$ ,  $2895\text{K}$ ,  $3293\text{K}$  ve  $3695\text{K}$ 'dir ve  $D=11h$  ( $h \cong 10^{-9}\text{m}$ ) yaklaşımı kullanılarak Nb için yerine koyacak olursak;

$$\gamma_{\text{cs}}(D,T) / \gamma_{\text{cs0}}(T_m) = \left(1 - \frac{3}{11}\right) \left(\frac{7T}{2750+6T}\right)^2 \quad (4.26)$$

Denklemini elde edilir. Mo, Ta ve W elementleri içinde gerekli  $T_m$  değerlerini yerine koyarak bu 3 element içinde denklemler elde edilir. Bu denklemlerde  $0 < T < T_m$  aralığında, hesaplanan çekirdek-sıvı arayüzey enerjilerinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.4 te verilmiştir.



**Şekil 4.4:** Nb, Mo, Ta ve W için Jiang yaklaşımı (1) ile hesaplanan boyuta bağlı çekirdek-sıvı arayüzey enerjilerinin  $\gamma_{cs}^s/\gamma_{cs0}$ 'nin T nin bir fonksiyonu olarak değişimi

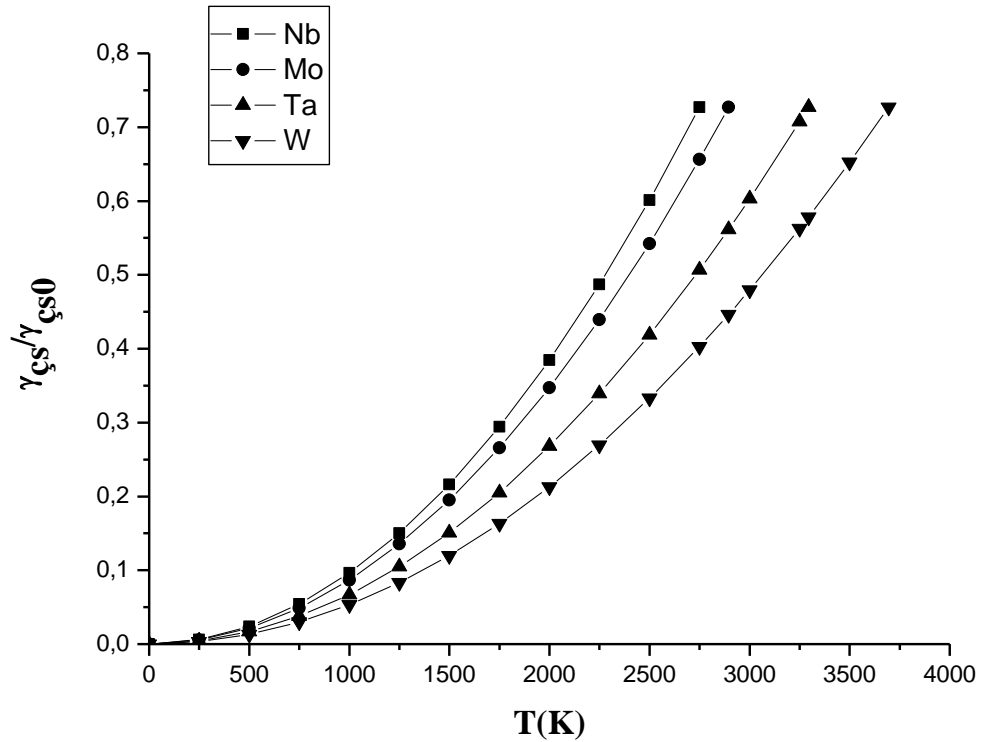
Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.23) ile verilen Jiang yaklaşımı (2) kullanılarak:

$$\gamma_{\text{cs}}(D,T) / \gamma_{\text{cs0}}(T_m) = \left(1 - \frac{3h}{D}\right) \left(\frac{T}{T_m}\right)^2$$

Nb, Mo, Ta ve W için,  $D=11h$ , sırasıyla  $T_m = 2750\text{K}$ ,  $2895\text{K}$ ,  $3293\text{K}$  ve  $3695\text{K}$  değerleri, Nb için yukarıdaki denklemde  $T_m$  yerine konulursa;

$$\gamma_{\text{ks}}(D,T) / \gamma_{\text{ks0}}(T_m) = \left(1 - \frac{3}{11}\right) \left(\frac{T}{2750}\right)^2 \quad (4.27)$$

Denklemleri elde edilir. Mo, Ta ve W elementleri içinde gerekli  $T_m$  değerlerini yerine koyarak bu 3 element içinde çekirdek-sıvı arayüzey enerjileri için denklemler elde edilir. Bu denklemlere  $0 < T < T_m$  aralığında hesaplanan  $\gamma_{\text{cs}}(D,T)/\gamma_{\text{cs0}}(T_m)$  değerlerinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.5 de verilmektedir.



**Şekil 4.5:** Nb, Mo, Ta ve W için Jiang yaklaşımı (2) ile hesaplanan boyuta bağlı çekirdek-sıvı arayüzey enerjilerinin  $\gamma_{\text{cs}}/\gamma_{\text{cs0}}$ 'nin T nin bir fonksiyonu olarak değişimi

Yukarıda  $\gamma_{\text{cs}}(D)$  ifadesinin 4 elemente göre sıcaklığa bağlı olarak

değişimleri gösterilmiştir. Ayrıca  $\gamma_{\text{cs}}(D'_n, T'_n)$  değerinin  $\theta$ 'ya göre değişimi gösterilmek istendiğinde  $T'_n$  çekirdeklenme sıcaklığı ve  $D'_n$  çekirdek çapına karşılık gelmek üzere, Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.26a) uygulanırsa;

$$\gamma_{\text{cs}}(D'_n, T'_n) \approx (1.78 - 3.83\theta) \times 10^{-10} \times H_m / V_s$$

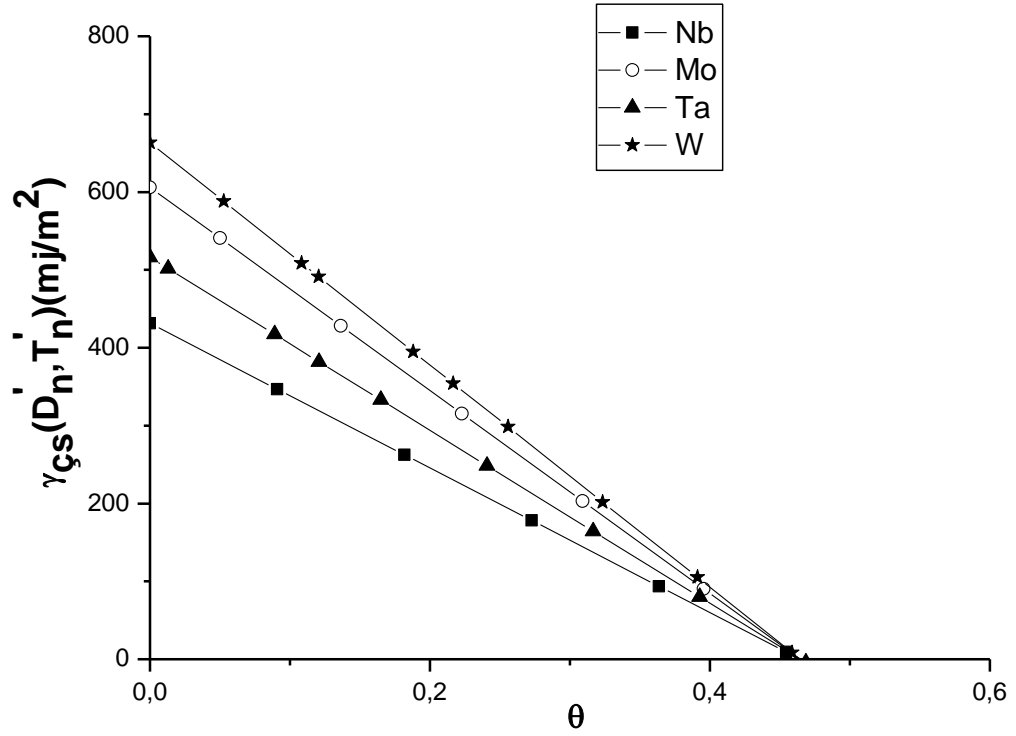
Yukarıdaki formülde geçen  $\theta$ ,  $V_s$ ,  $H_m$  fiziksel büyüklükleri sırasıyla; soğutma derecesi, kristalin g-atom hacmi, erime entalpisi olarak tanımlanmaktadır. Buradaki  $\theta$  büyüklüğü;

$$\theta = \frac{T_m - T}{T_m}$$

Denklemiyle verilir, Nb, Mo, Ta ve W için sırasıyla  $T_m = 2750\text{K}$ ,  $2895\text{K}$ ,  $3293\text{K}$ ,  $3695\text{K}$  değerleri alındığında Nb için denklem aşağıdaki hali almaktadır;

$$\theta = \frac{2750 - T}{2750} \quad (4.28)$$

Mo, Ta ve W elementleri içinde gerekli  $T_m$  değerlerini yerine koyarak bu 3 element içinde denklemler elde edilir. Elementler için (4.28) ifadesi  $0 < T < T_m$  aralığı için hesaplanan  $\theta$  değerleriyle, Tablo 5'ten alınan  $H_m$  ve  $V_s$  değerlerini denklem (4.26a)'da yerine konması ile  $\gamma_{\text{cs}}(D'_n, T'_n)$  değerinin  $\theta$ 'ya göre değişimi elde edilir ve şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6: Nb, Mo, Ta ve W için  $\gamma_{cs}(D'_n, T'_n)$  nın  $\theta$ 'ya göre değişimi

## 4.2 Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Hesaplanan Katı-Buhar Arayüzey Enerjileri

### 4.2.1 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Bulk Katı-Buhar Arayüzey Enerjileri $\gamma_{kb0}$

Bu kısımda bulk katı-buhar arayüzey enerjisi (110), (100) ve (111) yüzeyleri için hesaplanmıştır. Bu kısımdaki tüm hesaplamalarımızda Nb, Mo, Ta ve W için kullanılan fiziksel parametreler Tablo 6'da verilmektedir. Bu tabloda verilen  $E_b$  ve  $a$  fiziksel büyüklükleri sırasıyla; bulk bağlanma enerjisi, kristal örgü sabiti olarak tanımlanmaktadır.

**Tablo 6:** Nb, Mo, Ta ve W nanometaryeli için katı-buhar arayüz hesaplamalarında kullanılan fiziksel giriş parametreleri.

<b>Elementler</b>	<b>E<sub>b</sub> (kJ/g-atom)</b>	<b>a (nm)</b>
Nb	730 kJ/g-atom	0.376
Mo	658 kJ/g-atom	0.317
Ta	782 kJ/g-atom	0.335
W	859 kJ/g-atom	0.358

Ref.[39]'dan alınmıştır.

Nb, Mo, Ta ve W için denklem (3.28)'den  $\gamma_{kb0}$  değeri (hkl) = (110) yüzeyi için sırasıyla uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0} = (1 - k_1) E_b / (N_a A_s) \quad (4.29)$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Nb}) = 3.32 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Mo}) = 3.845 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Ta}) = 4.091 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{W}) = 3.935 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için denklem (3.28)'den  $\gamma_{kb0}$  değeri (hkl) = (100) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0}(\text{Nb}) = 4.288 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Mo}) = 5.438 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Ta}) = 5.785 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{W}) = 5.565 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için denklem (3.28)'den  $\gamma_{kb0}$  değeri (hkl) = (111) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0} (\text{Nb})= 3.713 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{Mo})= 4.709 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{Ta})= 5.01 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{W})= 4.81 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Diğer bulk katı-buhar arayüzey enerjilerinin teorik hesaplamaları denklem (3.29), (3.30), kullanarak yapılmıştır. Bu denklemlerde kullanılan yaklaşımları üç farklı (110), (100) ve (111) yüzeyleri için hesaplanır. Aşağıda hesaplamalar ile ilgili ayrıntılar sunulmuştur.

Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.29)'dan (hkl) = (110) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0} = (1 - k_1^{1/2})E_b / (N_a A_s) \quad (4.30)$$

$$\gamma_{kb0} (\text{Nb})= 1.625 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{Mo})= 2.061 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{Ta})= 2.19 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{W})= 2.11 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.29)'dan (hkl) = (100) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0} (\text{Nb})= 2.513 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{Mo})= 3.187 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{Ta})= 3.39 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0} (\text{W})= 3.26 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.29)'dan (hkl) = (111) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0}(\text{Nb})= 2.476 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Mo})= 3.140 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Ta})= 3.341 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{W})= 3.215 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.32)'dan (hkl) = (110) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0} = [3 - k_1 - k_1^{1/2} k_1'/2 - (k_1'/4)^{1/2}] E_b / (3 N_a A_s) \quad (4.31)$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Nb})= 2.59 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Mo})= 3.29 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Ta})= 3.507 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{W})= 3.51 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.32)'dan (hkl) = (100) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0}(\text{Nb})= 3.01 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Mo})= 3.84 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Ta})= 4.07 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{W})= 3.93 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için Denklem (3.32)'dan (hkl) = (111) yüzeyi için uygulanırsa;

$$\gamma_{kb0}(\text{Nb}) = 3.715 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Mo}) = 4.711 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{Ta}) = 5.01 \text{ J / m}^2$$

$$\gamma_{kb0}(\text{W}) = 4.825 \text{ J / m}^2$$

olarak bulunur.

Farklı yaklaşımlar için (3.28, 3.29, 3.32) denklemleri ile verilen katı-buhar arayüzey enerjilerinin hesaplanan değerleri Tablo 2'de verilen değerler ile karşılaştırılmıştır.

**Tablo 7:** Nb, Mo, Ta, W Elementleri İçin Katı –Buhar Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması

Metalle	$\gamma_{kb0}(\text{J/m}^2)$	Denk.(3.32)*	Denk.(3.28)	Denk.(3.29)	Denk.(3.32)
<b>Nb</b>	(110)	2.58	3.032	1.625	2.59
	(100)	2.99	4.288	2.513	3.01
	(111)	3.72	3.713	2.476	3.715
<b>Mo</b>	(110)	3.20	3.845	2.061	3.296
	(100)	3.81	5.438	3.187	3.843
	(111)	4.62	4.709	3.140	4.711
<b>Ta</b>	(110)	3.40	4.091	2.19	3.507
	(100)	4.05	5.785	3.39	4.07
	(111)	5.01	5.01	3.341	5.01
<b>W</b>	(110)	3.36	3.935	2.11	3.51
	(100)	3.90	5.565	3.26	3.93
	(111)	4.84	4.81	3.215	4.825

\*Ref.[39]'dan alınmıştır

Katı-buhar arayüzey enerjisinin bulunmasında yüzey farkının ne kadar önemli olduğu yukarıdaki tabloda görülmektedir.

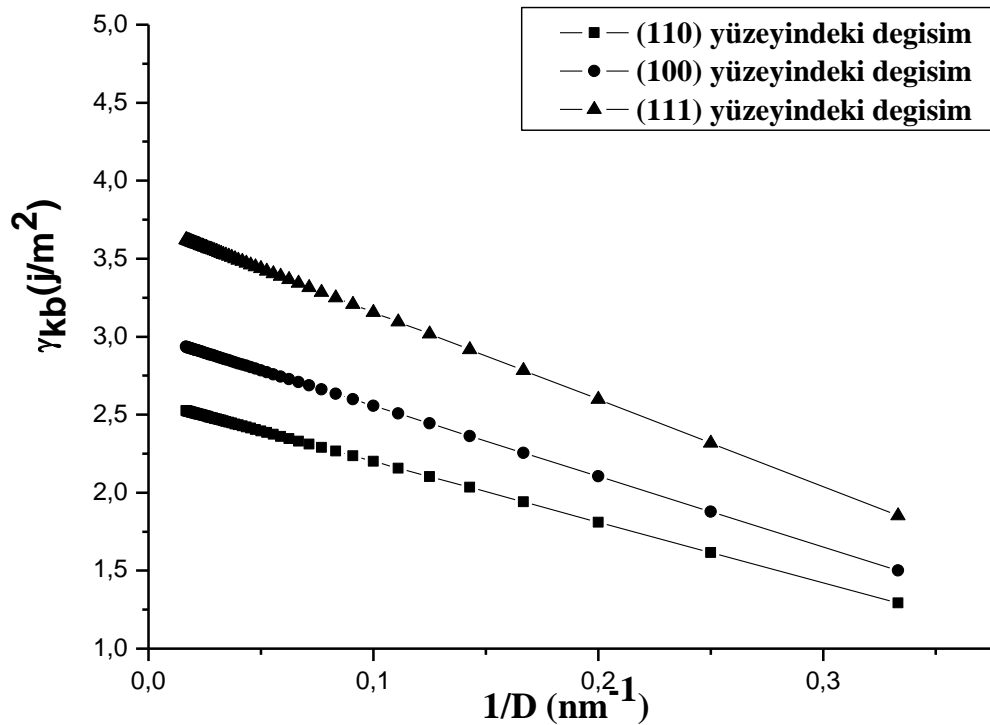


#### 4.2.2 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Boyuta Bağlı Katı-Buhar Arayüzey Enerjileri $\gamma_{kb}(D)$

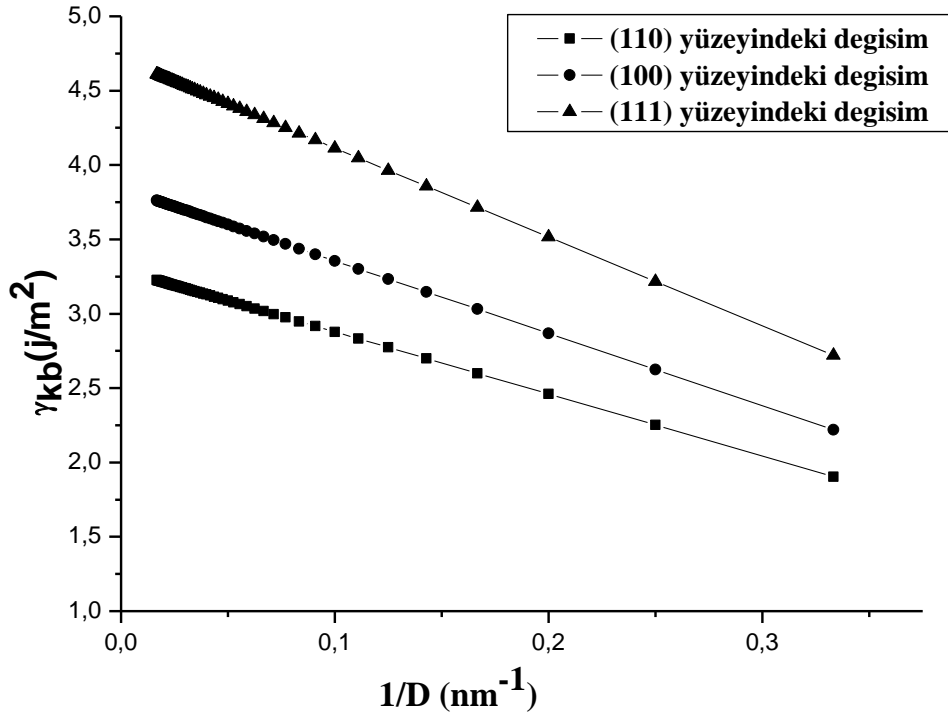
Nb, Mo, Ta ve W materyalleri için katı-buhar arayüzey enerjisinin denklem(3.37)'den (hkl)=(110), (hkl)=(100) ve (hkl)=(111) yüzeyleri için, sırasıyla  $h=0.376\text{nm}$ ,  $0.317\text{nm}$ ,  $0.335\text{nm}$ ,  $0.358\text{nm}$  ve  $D=3-60\text{ nm}$  aralığında boyuta bağlı değişimi şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9 ve şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Nb, Mo, Ta ve W materyalleri için boyuta bağlı katı-buhar arayüzey enerji hesaplamaları (3.39)'da (hkl)=(110), (hkl)=(100) ve (hkl)=(111) yüzeyleri için yapılmıştır.  $h$  kristalde atomik çap ve  $D$  çap olmak üzere  $D:3\text{ nm}$  ve  $60\text{ nm}$  aralığı göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca Nb, Mo, Ta ve W için bulk katı-buhar arayüzey enerjisi, aşağıdaki denklem için alınmıştır.

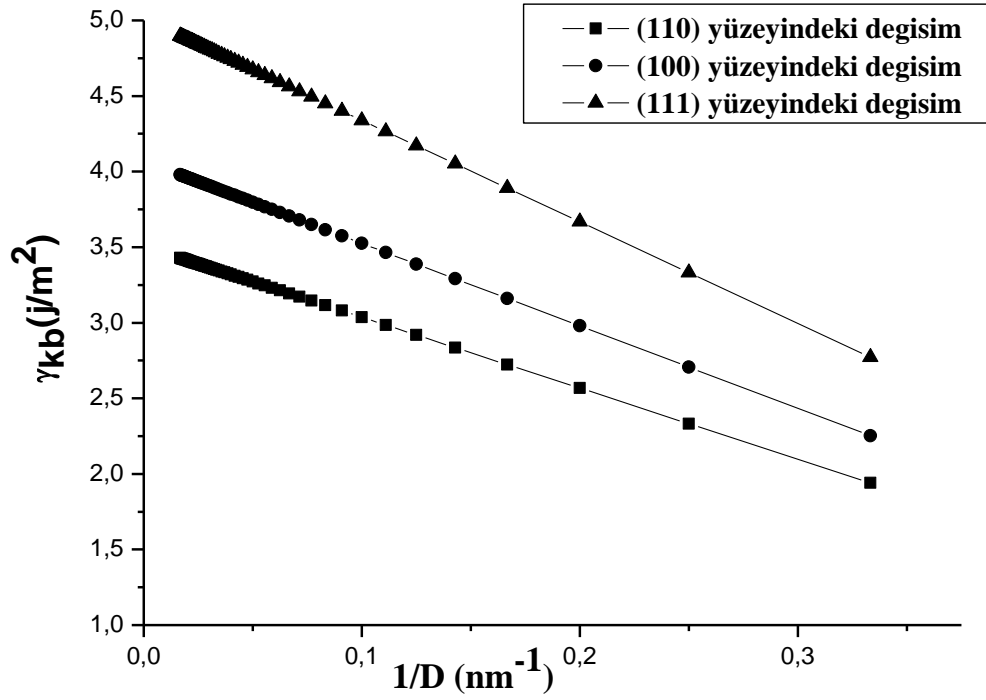
$$\gamma_{sb}(D) / \gamma_{sb0} \approx \gamma_{kb}(D) / \gamma_{kb0} \approx 1 - 4h / D$$



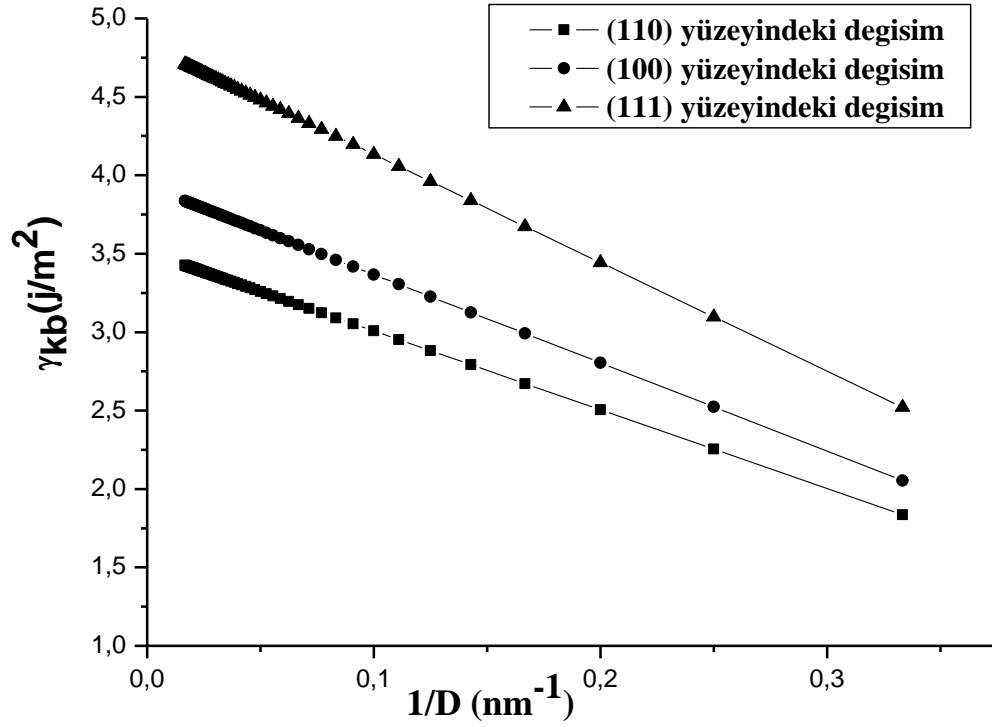
Şekil 7. Nb için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1 / D$  ile üç yüzeydeki değişimi



Şekil 8. Mo için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1/D$  ile üç yüzeydeki değişimi



Şekil 9. Ta için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1/D$  ile üç yüzeydeki değişimi



Şekil 10. W için  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1/D$  ile üç yüzeydeki değişimi

Yukarıdaki grafikte  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin  $1/D$  ile değişim grafiği (110), (100) ve (111) yüzeyleri için değişimi gösterilmiştir. Mo elementinde de olduğu gibi her üç yüzey içinde  $D$  arttıkça  $\gamma_{kb}(D)$ 'nin arttığı gözlemlenmektedir.

### 4.3 Nb, Mo, Ta ve W Elementlerinin Hesaplanan Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri $\gamma_{sb}$

Bu bölümde Nb, Mo, Ta ve W elementleri için 3. bölümde verilen denklemler kullanılarak bulk sıvı – buhar enerjileri ve boyuta bağlı sıvı – buhar arayüzey enerjileri sunulmaktadır. Bu bölümdeki tüm hesaplamalarımızda Nb, Mo, Ta ve W elementleri için kullanılan fiziksel parametreler tablo 8'de verilmektedir.

**Tablo 8:** Nb, Mo, Ta ve W sıvı-buhar arayüzey hesaplamalarında kullanılan fiziksel giriş parametreleri

	Nb	Mo	Ta	W	Birim
c	$0.185 \times 10^{-8}$	$0.18 \times 10^{-8}$	$0.1823 \times 10^{-8}$	$0.1815 \times 10^{-8}$	$\text{mol}^{1/3}$
$V_S$	10.9	9.4	10.9	9.5	$\text{cm}^3 / \text{g} - \text{atom}$
$N_a$	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$	$6.02 \times 10^{23}$	-
$H_v$	690	600	735	800	$\text{kJ} / \text{g} - \text{atom}$
S	5.30	5.30	5.30	5.30	$\text{J} / \text{mol K}$
M	0.19	0.19	0.19	0.19	-
$\lambda$	1.08	1.08	1.08	1.08	-
$\rho_L$	7830	9340	15000	16200	$\text{kg} / \text{m}^3$
$\frac{d\rho_L}{dT}$	-0.8	-0.743	-1.147	-1.25	$\text{kg} / \text{m}^3$

#### 4.3.1 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Bulk Sıvı-Buhar

##### Arayüzey Enerjileri $\gamma_{sb0}$

Nb, Mo, Ta ve W için sırasıyla  $T_m=2750\text{K}$ ,  $2895\text{K}$ ,  $3293\text{K}$  ve  $3695\text{K}$  olmak üzere, Denklem (3.42) aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$c = (m - T_m S / H_v) / (\lambda N_a^{1/3})$$

$$c(\text{Nb}) = \frac{(0.19 - (2750) \times (5.30) / 690 \times 10^3)}{(1.08) \times (6.02 \times 10^{23})^{1/3}} \cong 0.185 \times 10^{-8} \text{ mol}^{1/3} \quad (4.32)$$

$$c(\text{Mo}) \cong 0.18 \times 10^{-8} \text{ mol}^{1/3} \quad (4.33)$$

$$c(\text{Ta}) \cong 0.1823 \times 10^{-8} \text{ mol}^{1/3} \quad (4.34)$$

$$c(\text{W}) \cong 0.181 \times 10^{-8} \text{ mol}^{1/3} \quad (4.35)$$

olarak bulunur.

Nb, Mo, Ta ve W için bulk sıvı – buhar arayüzey enerjisi değerlerini bulmak istersek Denklem (3.41)'den sırasıyla Denklem (4.36), Denklem (4.37), Denklem (4.38) ve Denklem (4.39)'u hesaplırsak

$$\gamma_{sb0} (T_m) = cH_v/ V_s^{2/3}$$

$$\gamma_{sb0} (T_m) = \frac{(0.185 \times 10^{-8}) \times (690)}{(10.9 \times 10^{-6})^{2/3}} \cong 2596.59 \text{ mj/m}^2 \quad (4.36)$$

$$\gamma_{sb0} (T_m) \cong 2596.59 \text{ mj/m}^2 \quad (4.37)$$

$$\gamma_{sb0} (T_m) \cong 2596.59 \text{ mj/m}^2 \quad (4.38)$$

$$\gamma_{sb0} (T_m) \cong 2596.59 \text{ mj/m}^2 \quad (4.39)$$

olarak bulunur.

Marangoni ışıması olarak bilinen -  $\gamma'_{sb0} (T_m)$  değerini bulurken 3. Bölümde bahsedilen Denklem (3.40)'dan faydalanılır;

$$- \gamma'_{sb0} (T) = \frac{\gamma_{sb0}(T)}{T} \left[ \frac{1}{mH_v/(TS)-1} - \frac{2}{3} \frac{T}{p_L(T)} \frac{dp_L}{dT} \right]$$

Buradaki -  $\gamma'_{sb0}$  değeri Nb, Mo, Ta ve W elementleri için (3.40) denkleminde  $T=T_m$  için bulunursa;

$$- \gamma'_{sb0} (T_m) = (p - 2q/3) \gamma_{sb0} (T_m)/T_m$$

Burada q ve p sabitleri,

$$p(\text{Nb}) = m / (c \lambda N_a^{1/3}) \approx 0.19 \quad (4.40)$$

$$q = (dp_L/dT)[T_m/p_L(T_m)]$$

Tablo 5'ten yararlanılarak;

$$q (\text{Nb}) = (-0.8) \times (2750/7830) = -0.281 \quad (4.41)$$

$$q (\text{Mo}) = -0.2303 \quad (4.42)$$

$$q (\text{Ta}) = -0.2518 \quad (4.43)$$

$$q (\text{W}) = -0.2851 \quad (4.44)$$

değerleri elde edilir.

Denklem (3.43)'ün içine konulursa Nb, Mo, Ta ve W için sırasıyla;

$$- \gamma'_{sb} (T_m) = (0.19 - \frac{2 \times (-0.281)}{3}) \times 2596 / 2750 \cong 0.26 \text{ mj/m}^2 \quad (4.45)$$

$$- \gamma'_{sb} (T_m) \cong 0.202 \text{ mj/m}^2 \quad (4.46)$$

$$- \gamma'_{sb} (T_m) \cong 0.21 \text{ mj/m}^2 \quad (4.47)$$

$$- \gamma'_{sb} (T_m) \cong 0.24 \text{ mj/m}^2 \quad (4.48)$$

değerleri elde edilir.

Farklı tahmini değerler için (3.41, 3.43) denklemleri ile verilen sıvı-buhar arayüzey enerjilerinin hesaplanan değerleri Nb, Mo, Ta ve W için Tablo 3'te verilen değerler ile karşılaştırılmıştır.

**Tablo 9:** Nb, Mo, Ta ve W Elementleri için Sıvı – Buhar Arayüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması

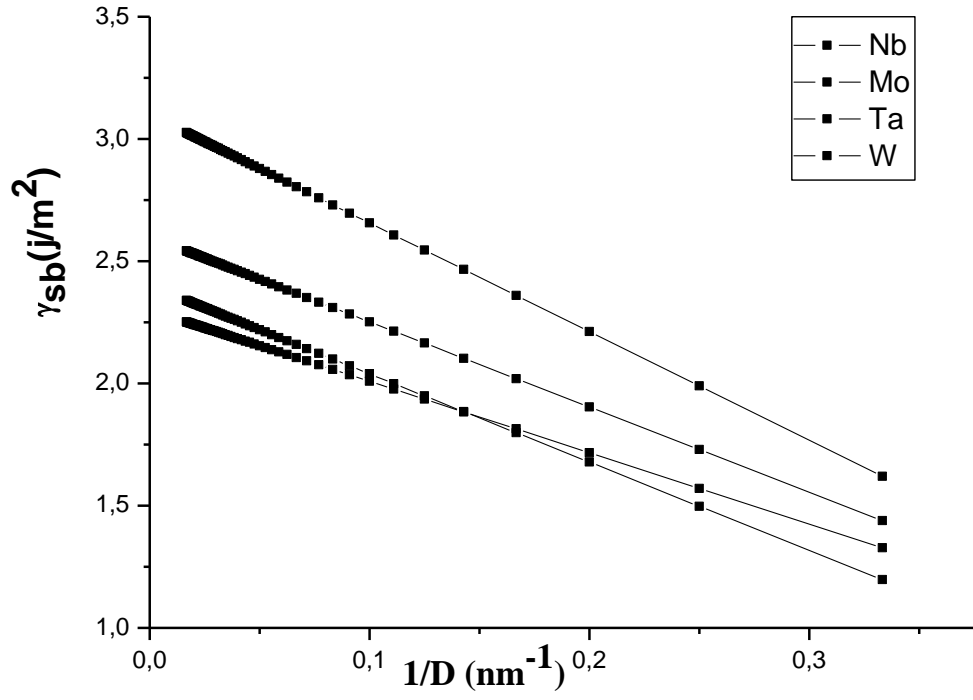
mj/m <sup>2</sup>	$\gamma_{sb0}$	$\gamma'_{sb}$ *	$-\gamma'_{sb0}$	$-\gamma'_{sb0}$ *	$\gamma'_{sb0}{}^{den*}$	$-\gamma'_{sb0}{}^{den*}$
Nb	2596	2335	0.26	0.27	2040-1840	0.24-0.18
Mo	2424	2110	0.202	0.21	2250-1915	0.20-0.30
Ta	2725	2467	0.21	0.22	2180-2010	0.25-0.20
W	3231	2676	0.24	0.23	2500-2310	0.29-0.21

\*Ref.[39]'dan alınmıştır. den: deneysel sonuçları göstermektedir.

#### 4.3.2 Nb, Mo, Ta ve W Elementleri İçin Hesaplanan Boyuta Bağlı Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri $\gamma_{sb}(D)$

Nb, Mo, Ta ve W materyalleri için sıvı-buhar arayüzey enerjisinin denklem(3.45)'den sırasıyla  $h=0.376\text{nm}$ ,  $0.317\text{nm}$ ,  $0.335\text{nm}$ ,  $0.358\text{nm}$  ve  $D=3-60\text{ nm}$  aralığında boyuta bağlı değişimi şekil 4.11'de gösterilmiştir.  $h$  kristalde atomik çap ve  $D$  çap olmak üzere  $D:3\text{ nm}$  ve  $60\text{ nm}$  aralığı göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca Nb, Mo, Ta ve W elementleri için bulk sıvı-buhar arayüzey enerjisi, aşağıdaki denklem için alınmıştır.

$$\gamma_{sb}(D) / \gamma_{sb0} \approx \gamma_{kb}(D) / \gamma_{kb0} \approx 1 - 4h / D$$



Şekil 4.11 Nb, Mo, Ta ve W için  $\gamma_{sb}(D)$ 'nin  $1/D$  ile değişimi

Yukarıdaki grafikte  $\gamma_{sb}(D)$ 'nin  $1/D$  ile değişim grafiği gösterilmiştir.  $D$  arttıkça  $\gamma_{sb}(D)$ 'nin arttığı gözlemlenmektedir.



#### 4.4. SONUÇLAR

Katı-sıvı arayüzey enerjisini şekil 4.1'e göre yorumlarsak, katı-sıvı arayüzey enerjisi sıcaklıkla lineer olarak değişmektedir.

Çekirdek-sıvı arayüzey enerjisini şekil 4.6'ya göre yorumlarsak,  $\theta$ 'nın 0.45 ten büyük değerleri için  $\gamma_{cs}$  enerjisi negatif değerler gösterdiği, bunda ise soğuyan bcc metallerin glass (camsı) ve kristalize olma özelliğini desteklediği gözlemlenmektedir.

Katı-buhar arayüzey enerjilerinde elementlerin üç yüzeyi için enerjilerini kıyaslarsak (110) yüzeylerinin en çabuk eriyen yüzey olduğunu ve her element için farklı değerinin olması da enerjinin boyuta bağlı olduğunu bize gösterir.

Sıvı-buhar arayüzey enerjilerinde  $\gamma_{sb}$  için kritik çap değerinin önce ve sonrası için sıralamanın değişebildiği görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] D. Myers, **Surfaces, Interfaces, and Colloids, Principles and Applications**, 2nded., John Wiley, New York, 1999.
- [2] E.W. Plummer, R. Ismail Matzdorf, A.V. Melechko, J.P. Pierce, J.D. Zhang, **Surface: A playground for physics with broken symmetry in reduced dimensionality**, Surf. Sci. 500 (2002) 1.
- [3] D. Raabe, **Computational Materials Science: The Simulation of Materials, Microstructures and Properties**, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [4] H.M. Lu, Q. Jiang, Comment on: “**Higher solid–vapor interface energy of free nanoparticles**”, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 179601.
- [5] R.C. Cammarata, K. Sieradzki, **Surface and interface stresses**, Annu. Rev. Mater. Sci. 24 (1994) 215.
- [6] A.R. Miedema, F.J.A. den Broeder, **On the interfacial energy in solid–liquid and solid–solid metal combination**, Z. Metallkd 70 (1979) 14.
- [7] L. Gránásy, M. Tegze, **Crystal-melt interfacial free energy of elements and alloys**, Mater. Sci. Forum 77 (1991) 243.
- [8] L. Gránásy, M. Tegze, A. Ludwig, **Solid–liquid interfacial free energy**, Mater. Sci. Eng. A 133 (1991) 577.
- [9] Q. Jiang, H.X. Shi, M. Zhao, **Free energy of crystal-liquid interface**, Acta Mater. 47 (1999) 2109.
- [10] D. Turnbull, R.E. Cech, **Microscopic observation of solidification of small metal droplets**, J. Appl. Phys. 21 (1950) 804.
- [11] J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma, **Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification**, Mater. Sci. Eng. R 41 (2003) 121.
- [12] D. Turnbull, **Formation of crystal nuclei in liquid metals**, J. Appl. Phys. 21 (1950) 1022.
- [13] D.R.H. Jones, Review: **The free energies of solid–liquid interfaces**, J. Mater. Sci. 9 (1974) 1.

- [14] M. Zhao, X.H. Zhou, Q. Jiang, **Comparison of different models for melting point change of metallic nanocrystals**, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3304.
- [15] J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma, **Method for computing the anisotropy of the solid–liquid interfacial free energy**, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5530.
- [16] J.Q. Broughton, G.H. Gilmer, **Molecular dynamics investigation of the crystalfluid interface**. VI. Excess surface free energies of crystal-liquid systems, *J.*
- [17] K. Keslioglu, N. Marash, **Solid–liquid interfacial energy of the eutectoid phase in the Al–Zn eutectic system**, *Mater. Sci. Eng. A* 369 (2004) 294.
- [18] J.W. Cahn, F. Larche, **A simple model for coherent equilibrium**, *Acta Metall.* 32 (1984)
- [19] R.H. Ewing, **The free energy of the crystal-melt interface from the radial distribution function**, *J. Cryst. Growth* 11 (1971) 221.
- [20] D.R.H. Jones, Review: **The free energies of solid–liquid interfaces**, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1.
- [21] K.F. Kelton, **Crystal nucleation in liquids and glasses**, *Solid State Phys.* 45 (1991) 75.
- [22] Q. Jiang, H.X. Shi, M. Zhao, **Melting thermodynamics of organic nanocrystals**, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 2176.
- [23] H.B. Singh, A. Holz, **Stability limit of supercooled liquids**, *Solid State Comm.* 45 (1983)
- [24] J.H. Perepezko, J.S. Palk, **Thermodynamic properties of undercooled liquid melts**, *J. Non-Cryst. Solids* 61–62 (1984) 113.
- [25] F. Spaepen, **The temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension: A simple model**, *Mater. Sci. Eng. A* 178 (1994) 15.
- [26] S. Auer, D. Frenkel, **Crystallization of weakly charged colloidal spheres: A numerical study**, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 7667.
- [27] J. Weissmüller, J.W. Cahn, **Mean stresses in microstructures due to interface stresses: A generalization of a capillary equation for solids**, *Acta Mater.* 45 (1997) 1899.
- [28] F. Spaepen, **Interfaces and stresses in thin films**, *Acta Mater.* 48 (2000) 31.
- [29] Q. Jiang, D.S. Zhao, M. Zhao, **Size-dependent interface energy and related interface stress**, *Acta Mater.* 49 (2001) 3143.

- [30] F.H. Streitz, R.C. Cammarata, K. Sieradzki, **Surface-stress effects on elastic properties. I. Thin metal films**, Phys. Rev. B 49 (1994) 10699.
- [31] R.C. Cammarata, K. Sieradzki, F. Spaepen, **Simple model for interface stresses with application to misfit dislocation generation in epitaxial thin films**, J. Appl. Phys. 87 (2000) 1227.
- [32] H. Müller, Ch. Opitz, K. Strickert, L. Skala, **Abschätzung von eigenschaften der materie im hochdispersen zustand-praktische anwendungen des anylytischen clustermodells**, Z. Phys. Chemie. Leipzig 268 (1987) 625.
- [33] W.D. Nix, H.J. Gao, **An atomistic interpretation of interface stress**, Acta Mater. 39 (1998) 1653.
- [34] R.J. Needs, M.J. Godfrey, M. Mansfield, **Theory of surface stress and surface reconstruction**, Surf. Sci. 242 (1991) 215.
- [35] R.L. Davidchack, B.B. Laird, **Simulation of the hard-sphere crystal-melt interface**, J. Chem. Phys. 108 (1998) 9452.
- [36] H.M. Lu, Z. Wen, Q. Jiang, **Nucleus–liquid interfacial energy of elements**, Colloids Surf. A 278 (2006) 160.
- [37] Q. Jiang, X.H. Zhou, M. Zhao, **Nucleation temperature of elements**, J. Chem. Phys. 117 (2002) 10269.
- [38] C.Q. Sun, S. Li, B.K. Tay, T.P. Chen, **Upper limit of blue shift in the photoluminescence of CdSe and CdS nanosolids**, Acta Mater. 50 (2002) 4687.
- [39] Q. Jiang, H.M.Lu. **Size-dependent interface energy and its applications**, (2008) 427-464.
- [40] F.P. Buff, **The spherical interface. I. Thermodynamics**, J. Chem. Phys. 19 (1951) 1591.
- [41] W.R. Tyson, W.A. Miller, **Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid–vapor interface energy measurements**, Surf. Sci. 62 (1977) 267.
- [42] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, **The solid–vapor interface energy of metals**, Surf. Sci. 411 (1998) 186.
- [43] J.C. Heyraud, J.J. Metois, **Surface free energy anisotropy measurement of indium**, Surf. Sci. 177 (1986) 213.
- [44] I. Galanakis, N. Papanikolaou, P.H. Dederichs, **Applicability of the brokenbond rule to the solid–vapor interface energy of the fcc metals**, Surf. Sci. 511 (2002) 1.

- [45] M. Methfessel, D. Hennig, M. Scheffler, **Trends of the surface relaxations, solid–vapor interface energies, and work functions of the 4d transition metals**, Phys. Rev. B 46 (1992) 4816.
- [46] J. Kollár, L. Vitos, H.L. Skriver, **Solid–vapor interface energy and work function of the light actinides**, Phys. Rev. B 49 (1994) 11288.
- [47] L. Vitos, J. Kollár, H.L. Skriver, **Full charge-density calculation of the solid–vapor interface energy of metals**, Phys. Rev. B 49 (1994) 16694.
- [48] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, **Concepts in Surface Physics, in: Springer Series in Surface, Springer-Verlag, Berlin, 1993.**
- [49] I. Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, S. Blügel, P.H. Dederichs, **Europhys. Lett.** 58 (2002) 751.
- [50] W. Haiss, **Surface stress of clean and adsorbate-covered solid**, Rep. Progr. Phys. 64 (2001) 591.
- [51] Q. Jiang, H.M. Lu, M. Zhao, **Modelling of solid–vapor interface energies of elemental crystals**, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 521.
- [52] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perotta, A. Navrotsky, **Solid–vapor interface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas**, Science 277 (1997) 788.
- [53] A. Bezryadin, C. Dekker, G. Schmid, **Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes**, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1273.
- [54] B. Medasani, Y.H. Park, I. Vasiliev, **Theoretical study of the surface energy, stress, and lattice contraction of silver nanoparticles**, Phys. Rev. B 75 (2007) .
- [55] H.Z. Zhang, B. Gilbert, F. Huang, J.F. Banfield, **Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature**, Nature 424 (2003)1025.
- [56] H.M. Lu, Q. Jiang, **Size-dependent solid–vapor interface energies of nanocrystals**, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5617.
- [57] G. Ouyang, X. Tan, G.W. Yang, **Thermodynamic model of the surface energy of anocrystals**, Phys. Rev. B 74 (2006) 195408.
- [58] R.C. Tolman, **The effect of droplet size on liquid–vapor interface energy**, J. Chem. Phys. 17 (1949) 333.
- [59] I. Egry, G. Lohöfer, S. Sauerland, **Measurements of thermophysical properties of liquid metals by noncontact techniques**, Int. J. Thermophys. 14 (1993) 573.

- [60] K.C. Mills, R.F. Brooks, **Measurements of thermophysical properties in high temperature melts**, Mater. Sci. Eng. A 178 (1994) 77.
- [61] N. Eustathopoulos, E. Ricci, B. Drevet, Tension superficielle, **Techniques de l'Ingénieur M67** (1998) 1.
- [62] V.K. Semenchenko, **Surface Phenomena in Metals and Alloy**, Pergamon Press, Oxford, 1961, pp. 60-115.
- [63] N. Eustathopoulos, B. Drevet, E. Ricci, **Temperature coefficient of liquid–vapor interface energy for pure liquid metals**, J. Cryst. Growth 191 (1998) 268.
- [64] H.M. Lu, Q. Jiang, **Liquid–vapor interface energy and its temperature coefficient for liquid metals**, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15463.
- [65] B.J. Keene, **Review of data for the liquid–vapor interface energy of pure metals**, Int. Mater. Rev. 38 (1993) 157.
- [66] A.R. Miedema, R. Boom, **Liquid–vapor interface energy and electron density of pure liquid metals**, Z. Metallkd. 69 (1978) 183.
- [67] R.C. Weast, **Handbook of Chemistry and Physics**, 69th ed., CRC Press Inc., Cleveland, 1988.
- [68] B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredriksson, P.J. Desré, **Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation**, J. Colloid Interface Sci. 255 (2002) 363.
- [69] <http://www.webelements.com/>. und ercooled liquid cobalt, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 7479.
- [70] J.W. Gibbs, The Collected Works, vol. 1, **Longmans Green and Company**, New York, 1928
- [71] E.A. Guggenheim, **The thermodynamics of interfaces in systems of several components**, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 397.
- [72] R.C. Tolman, **The superficial density of matter at a liquid–vapor boundary**, J. Chem. Phys. 17 (1949) 118.
- [73] J.G. Kirkwood, F.P. Buff, **The statistical mechanical theory of liquid–vapor interface energy**, J. Chem. Phys. 17 (1949) 338.