

Лекция 11 Металлы

План лекции:

1. Металлы. Классификация.
2. Нахождение в природе.
3. Производство металлов.
4. Физические свойства металлов.
5. Химические свойства металлов.
6. Электронное строение металлов.
7. Сплавы металлов.
8. Применение металлов.
9. Коррозия металлов. Методы защиты от нее.

1 Металлы (от лат. *Metallum* - шахта, рудник) - группа элементов, в виде простых веществ, обладающих характерными *металлическими свойствами*, такими, как высокие тепло- и электропроводность, положительный температурный коэффициент сопротивления, высокая пластичность, ковкость и металлический блеск.

Классификация

Из 118 химических элементов, открытых на данный момент, к металлам относят:

6 элементов в группе щелочных металлов: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

4 в группе щёлочноземельных металлов: Ca, Sr, Ba, Ra;

а также вне определённых групп бериллий и магний;

40 в группе переходных металлов:

— Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;

- Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd;

— La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg;

— Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn;

7 в группе лёгких металлов: Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi;

7 в группе полуметаллов: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po;

14 в группе лантаноиды + лантан (La):

Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;

14 в группе актиноиды (физические свойства изучены не у всех элементов)

+ актиний (Ac):

Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Также металлическими свойствами может обладать водород.

Таким образом, к металлам, возможно, относится 94 элемента из всех открытых; все остальные являются неметаллами.

В астрофизике термин «металл» может иметь другое значение и обозначать все химические элементы тяжелее гелия.

Кроме того, в физике металлам, как проводникам, противопоставляется полупроводники и диэлектрики.

Некоторые группы / семейства металлов

1. Щелочные:
 - Литий
 - Натрий
 - Калий
 - Рубидий
 - Цезий
 - Франций
2. Щёлочноземельные:
 - Кальций
 - Стронций
 - Барий
 - Радий
3. Другие (которые зачастую не совсем правильно относят к щёлочноземельным):
 - Бериллий
 - Магний
4. Переходные:
 - Уран
 - Титан
 - Железо
 - Платина
 - Медь
 - Цинк
 - Золото
 - Серебро
 - Палладий
 - Ртуть
 - Никель
 - Кобальт
 - Вольфрам
5. Постпереходные:
 - Лёгкие:
 - Аллюминий
 - Галлий
 - Свинец
 - Олово
 - Тяжёлые:
 - Свинец
 - Ртуть
 - Медь
 - Кадмий
 - Кобальт
6. Тугоплавкие

7. Металлы платиновой группы
8. Цветные
9. Благородные
10. Монетные

2 Нахождение в природе

Большая часть металлов присутствует в природе в виде руд и соединений. Они образуют оксиды, сульфиды, карбонаты и другие химические соединения. Для получения чистых металлов и дальнейшего их применения необходимо выделить их из руд и провести очистку. При необходимости проводят легирование и другую обработку металлов. Изучением этого занимается наука металлургия. Металлургия различает руды чёрных металлов (на основе железа) и цветных (в их состав не входит железо, всего около 70 химических элементов). Золото, серебро и платина относятся также к *драгоценным (благородным) металлам*. Кроме того, в малых количествах они присутствуют в морской воде и в живых организмах (играя при этом важную роль).

Известно, что организм человека на 3 % состоит из металлов. Больше всего в организме кальция (в костях) и натрия, выступающего в роли электролита в межклеточной жидкости и цитоплазме. Магний накапливается в мышцах и нервной системе, медь - в печени, железо - в крови.

3 Производство металлов

Подготовка руды

Металлы извлекают из земли в процессе добычи полезных ископаемых. Добытые руды служат относительно богатым источником необходимых элементов. Для выяснения нахождения руд в земной коре используются специальные поисковые методы, включающие разведку и исследование рудных месторождений. Месторождения руд разрабатываются открытым или карьерным способом и подземным или шахтным способом. Иногда применяется комбинированный (открыто-подземный) способ разработки рудных месторождений.

После извлечения руд они, как правило, подвергаются обогащению. При этом из исходного минерального сырья выделяют один или несколько полезных компонентов — рудный концентрат(ы), промпродукты и отвальные хвосты. В процессах обогащения используют отличия минералов полезного компонента и пустой породы в плотности, магнитной восприимчивости, смачиваемости, электропроводности, крупности, форме зёрен, химических свойствах и др.

Работа с рудой

Из добытой и обогащённой руды металлы извлекаются, как правило, с помощью химического или электролитического восстановления. В пирометаллургии для преобразования руды в металлическое сырьё используются высокие температуры, в гидрометаллургии применяют для тех же

целей водную химию. Используемые методы зависят от вида металла и типа загрязнения.

Когда металлическая руда является ионным соединением металла и неметалла, для извлечения чистого металла она обычно подвергается выплавлению — нагреву с восстановителем. Многие распространённые металлы, такие как железо, медь, олово, плавят с использованием углерода в качестве восстановителя. Некоторые металлы, такие как алюминий и натрий, не имеют ни одного экономически оправданного восстановителя и извлекаются с применением электролиза.

Сульфидные руды не улучшаются непосредственно до получения чистого металла, но обжигаются на воздухе, с целью преобразования их в окислы.

4 Физические свойства металлов

Твёрдость

Все металлы (кроме ртути и, условно, франция) при нормальных условиях находятся в твёрдом состоянии, однако обладают различной твёрдостью.

Температура плавления

Температуры плавления чистых металлов лежат в диапазоне от -39°C (ртуть) до 3410°C (вольфрам). Температура плавления большинства металлов (за исключением щелочных) высока, однако некоторые металлы, например, олово и свинец, могут расплавиться на обычной электрической или газовой плите.

Плотность

В зависимости от плотности, металлы делят на лёгкие (плотность $0,53 \div 5$ г/см³) и тяжёлые ($5 \div 22,5$ г/см³). Самым лёгким металлом является литий (плотность $0,53$ г/см³). Самый тяжёлый металл в настоящее время назвать невозможно, так как плотности осмия и иридия - двух самых тяжёлых металлов - почти равны (около $22,6$ г/см³ - ровно в два раза выше плотности свинца), а вычислить их точную плотность крайне сложно: для этого нужно полностью очистить металлы, ведь любые примеси снижают их плотность.

Пластичность

Большинство металлов пластичны, то есть металлическую проволоку можно согнуть, и она не сломается. Это происходит из-за смещения слоёв атомов металлов без разрыва связи между ними. Самыми пластичными являются золото, серебро и медь. Из золота можно изготовить фольгу толщиной $0,003$ мм, которую используют для золочения изделий. Однако не все металлы пластичны. Проволока из цинка или олова хрустит при сгибании; марганец и висмут при деформации вообще почти не сгибаются, а сразу ломаются. Пластичность зависит и от чистоты металла; так, очень чистый хром весьма пластичен, но, загрязнённый даже незначительными примесями, становится хрупким и более твёрдым. Некоторые металлы, такие, как золото, серебро, свинец, алюминий, осмий, могут сростаться между собой, но на это могут уйти десятки лет.

Электропроводность

Все металлы хорошо проводят электрический ток; это обусловлено наличием в их кристаллических решётках подвижных электронов,

перемещающихся под действием электрического поля. Серебро, медь и алюминий имеют наибольшую электропроводность; по этой причине последние два металла чаще всего используют в качестве материала для проводов. Очень высокую электропроводность имеет также натрий, в экспериментальной аппаратуре известны попытки применения натриевых токопроводов в форме тонкостенных труб из нержавеющей стали, заполненных натрием. Благодаря малому удельному весу натрия, при равном сопротивлении натриевые «провода» получаются значительно легче медных и даже несколько легче алюминиевых.

Теплопроводность

Высокая теплопроводность металлов также зависит от подвижности свободных электронов. Поэтому ряд теплопроводностей похож на ряд электропроводностей, и лучшим проводником тепла, как и электричества, является серебро. Натрий также находит применение как хороший проводник тепла; широко известно, например, применение натрия в клапанах автомобильных двигателей для улучшения их охлаждения.

Наименьшая теплопроводность — у висмута и ртути.

Цвет

Цвет у большинства металлов примерно одинаковый — светло-серый с голубоватым оттенком. Золото, медь и цезий соответственно жёлтого, красного и светло-жёлтого цвета.

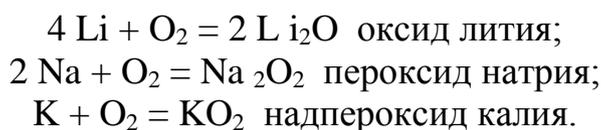
5 Химические свойства металлов

Взаимодействие с простыми веществами

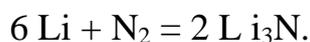
На внешнем электронном уровне у большинства металлов небольшое количество электронов (1-3), поэтому они в большинстве реакций выступают как восстановители (то есть «отдают» свои электроны).

Реакции с простыми веществами

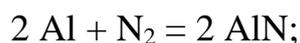
- С кислородом реагируют все металлы, кроме золота и платиновых металлов. Реакция с серебром происходит при высоких температурах, но оксид серебра(II) практически не образуется, так как он термически неустойчив. В зависимости от металла на выходе могут оказаться оксиды, пероксиды, надпероксиды:

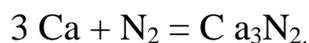


С азотом реагируют только самые активные металлы, при комнатной температуре взаимодействует только литий, образуя **нитриды**:



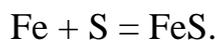
При нагревании:



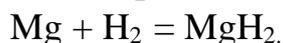
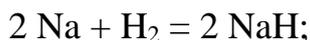


С **серой** реагируют все металлы, кроме золота и платины.

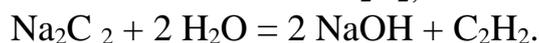
Железо взаимодействует с серой при нагревании, образуя **сульфид**:



С **водородом** реагируют только самые активные металлы, то есть металлы IA и IIA групп, кроме Be. Реакции осуществляются при нагревании, при этом образуются **гидриды**. В реакциях металл выступает как восстановитель, степень окисления водорода -1 :



С **углеродом** реагируют только наиболее активные металлы. При этом образуются **ацетилениды** и **металлиды**. Ацетилениды при взаимодействии с водой дают ацетилен, метаниды метан.

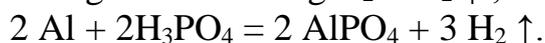


Взаимодействие кислот с металлами

С кислотами металлы реагируют по-разному. Металлы, стоящие в электрохимическом ряду активности металлов (ЭРАМ) до водорода, взаимодействуют практически со всеми кислотами.

Взаимодействие неокисляющих кислот с металлами, стоящими в электрическом ряду активности металлов до водорода

Происходит реакция замещения, которая также является окислительно-восстановительной:

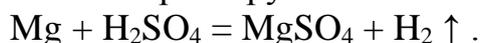


Взаимодействие концентрированной серной кислоты H_2SO_4 с металлами

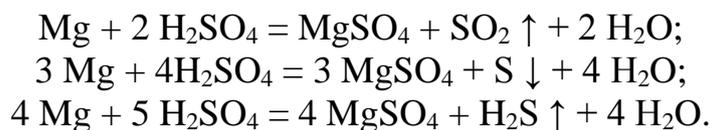
Окисляющие кислоты могут взаимодействовать и с металлами, стоящими в ЭРАМ после водорода:



Очень разбавленная кислота реагирует с металлом по классической схеме:



При увеличении концентрации кислоты образуются различные продукты:



Реакции для азотной кислоты (HNO₃)

Механизм протекания реакций металлов с азотной кислотой представлен на рисунке 1

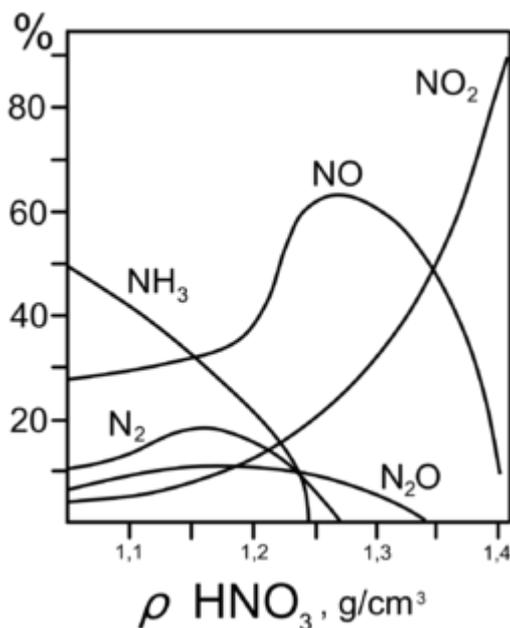
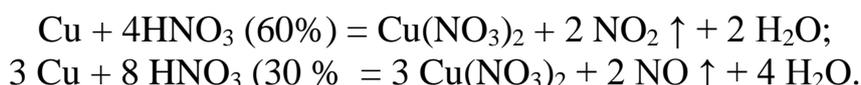
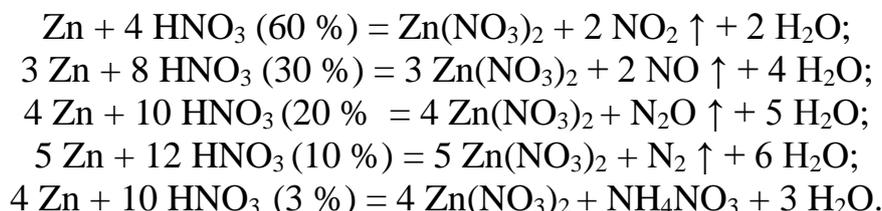


Рисунок 1 - Механизм протекания реакций металлов с азотной кислотой

Продукты взаимодействия железа с HNO₃ разной концентрации:



При взаимодействии с активными металлами вариантов реакций ещё больше:



6 Электронное строение металлов

Все металлы имеют слабую связь валентных электронов (электронов внешнего энергетического уровня) с ядром. Благодаря этому созданная разность потенциалов в проводнике приводит к лавинообразному движению электронов (называемых электронами проводимости) в кристаллической решётке.

Совокупность таких электронов часто называют *электронным газом*. Вклад в теплопроводность, помимо электронов, дают фононы (колебания решётки). Пластичность обусловлена малым энергетическим барьером для движения дислокаций и сдвига кристаллографических плоскостей. Твёрдость можно объяснить большим числом структурных дефектов (междоузельные атомы, вакансии и др.).

Из-за лёгкой отдачи электронов возможно окисление металлов, что может приводить к коррозии и дальнейшей деградации свойств. Способность к окислению можно узнать по ряду активности металлов. Этот факт подтверждает необходимость использования металлов в комбинации с другими элементами (сплав, важнейшим из которых является сталь), их легирование и применение различных покрытий.

Для более корректного описания электронных свойств металлов необходимо использовать квантовую механику. Во всех твёрдых телах с достаточной симметрией уровни энергии электронов отдельных атомов перекрываются и образуют разрешённые зоны, причём зона, образованная валентными электронами, называется валентной зоной. Слабая связь валентных электронов в металлах приводит к тому, что валентная зона в металлах получается очень широкой, и всех валентных электронов не хватает для её полного заполнения.

Принципиальная особенность такой частично заполненной зоны состоит в том, что даже при минимальном приложенном напряжении в образце начинается перестройка валентных электронов, то есть течёт электрический ток.

Та же высокая подвижность электронов приводит и к высокой теплопроводности, а также к способности зеркально отражать электромагнитное излучение (что и придаёт металлам характерный блеск).

7 Сплавы металлов

Сплав - макроскопически однородный металлический материал, состоящий из смеси двух или большего числа химических элементов с преобладанием металлических компонентов.

Сплавы состоят из основы (одного или нескольких металлов), малых добавок специально вводимых в сплав легирующих и модифицирующих элементов, а также из неудалённых примесей (природных, технологических и случайных).

По способу изготовления сплавов различают литые и порошковые сплавы. **Литые** сплавы получают кристаллизацией расплава смешанных компонентов. **Порошковые** - прессованием смеси порошков с последующим спеканием при высокой температуре. Компонентами порошкового сплава могут быть не только порошки простых веществ, но и порошки химических соединений.

По способу получения заготовки (изделия) различают литейные (например, чугуны, силумины), деформируемые (например, стали) и порошковые сплавы.

В твердом агрегатном состоянии сплав может быть **гомогенным** (однородным, однофазным - состоит из кристаллитов одного типа) и **гетерогенным** (неоднородным, многофазным).

8 Применение металлов

Конструкционные материалы

Электротехнические материалы

Металлы используются в качестве хороших проводников электричества (медь, алюминий), так и в качестве материалов с повышенным сопротивлением для резисторов и электронагревательных элементов (нихром и т. п.).

Инструментальные материалы

Металлы и их сплавы широко применяются для изготовления инструментов (их рабочей части). В основном, это инструментальные стали и твердые сплавы. В качестве инструментальных материалов применяются также алмаз, нитрид бора, керамика.

Широкое применение среди всевозможных сплавов нашли различные стали, чугун, сплавы на основе меди, свинца, алюминия, магния, а также легкие сплавы.

Стали и чугуны – сплавы железа с углеродом, причем содержание углерода в стали до 2%, а в чугуне 2...4%. Стали и чугуны содержат легирующие добавки: стали – Cr, V, Ni, а чугун – Si.

Выделяют различные типы сталей.

По назначению: конструкционные, нержавеющие, инструментальные, жаропрочные и криогенные стали.

По химическому составу: углеродистые (низко-, средне- и высокоуглеродистые) и легированные (низко-, средне- и высоколегированные).

В зависимости от структуры: аустенитные, ферритные, мартенситные, перлитные и бейнитные стали.

Сплавы на основе **меди** называют латунями, в качестве добавок они содержат от 5 до 45% цинка. Латунь с содержанием от 5 до 20% цинка называется красной (томпаком), а с содержанием 20...36% Zn – желтой (альфа-латунью).

Среди сплавов на основе **свинца** выделяют двухкомпонентные (сплавы свинца с оловом или сурьмой) и четырехкомпонентные сплавы (сплавы свинца с кадмием, оловом и висмутом, сплавы свинца с оловом, сурьмой и мышьяком), причем (характерно для двухкомпонентных сплавов) при различном содержании одинаковых компонентов получают разные сплавы.

Сплавы на основе **алюминия** двухкомпонентные – Al-Si, Al-Mg, Al-Cu. Эти сплавы легко получать и обрабатывать. Они обладают электро- и теплопроводностью, немагнитны, безвредны в контакте с пищевыми, взрывобезопасны.

9 Коррозия металлов. Методы защиты от нее

Коррозия - это самопроизвольное разрушение металлов под воздействием окружающей среды.

Ржавление железа на воздухе, образование окалина при высокой температуре, растворение металлов в кислотах – обычные примеры коррозии. В результате коррозии многие ценные свойства металлов ухудшаются: уменьшается прочность и пластичность, возрастает трение движущимися деталями машин, нарушаются размеры деталей.

Вред, причиняемый коррозией, весьма велик: примерно одна треть добываемого металла выбывает из технического употребления по причине коррозии.

Коррозия является переходом из металлического состояния в ионное.

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозии.

Химическая коррозия обуславливается взаимодействием металлов с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока. К ней относится образование окалина на железе при высокой температуре и вообще газовая коррозия при высокой температуре без участия электролитов.

Наибольший вред оказывает электрохимическая коррозия металлов. Разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока называется **электрохимической коррозией**. Электрохимическая коррозия возникает самопроизвольно, при этом образуется самопроизвольный гальванический элемент, в котором внешняя электрическая цепь всегда замкнута, так как различные металлы находятся в непосредственном механическом контакте друг с другом.

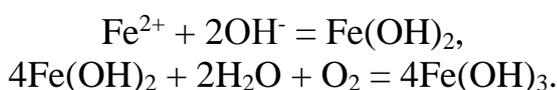
В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на металлической поверхности, в которой часто растворены электропроводящие примеси. Электродами является сам металл и обычно содержащиеся в нем примеси. В качестве примера рассмотрим коррозию железа в контакте с медью в растворе соляной кислоты. При таком контакте возникает гальванический элемент



Более активный металл – железо – окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , а ионы водорода разряжаются (восстанавливаются) на меди



Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+}



Последний представляет собой бурую ржавчину.

Вместо разряда ионов водорода на катодах может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите



Это так называемая кислородная деполяризация катода. Какой процесс будет протекать – это зависит от условий: в кислой среде обычно выделяется водород, в нейтральной происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется.

Таким образом, при электрохимической коррозии поток электронов направлен от более активного к менее активному металлу, и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстают в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Сильно возрастает коррозия с ростом температуры.