

Металлы и их свойства



Способы получения

Металлы. Общая характеристика.

Большинство элементов периодической системы представляют собой металлы, находясь в виде простых веществ. Их характеризует:

- небольшое число электронов на внешнем электронном уровне;
- значительное расстояние внешних электронов от ядра, отсюда – слабая связь их с ядром, низкие значения E ионизации;
- металлическая связь: нейтральные атомы \leftrightarrow ионы + «электронный газ» - отсюда высокая электропроводность, теплопроводность, металлический блеск и др.

Физические свойства металлов

- **Твердое агрегатное состояние (кроме Hg)** – обусловлено прочностью пространственной решетки.
Cr – по твердости приближается к алмазу
Na, K – легко режутся ножом
- **Металлический блеск** – способность отражать свет. Наблюдается, если металл в куске. В раздробленном состоянии (кроме Mg и Al) металлы представляют собой порошки черного или темно-серого цвета. Чем меньше поглощают света, тем ярче блеск. Поэтому серебро Ag и палладий Pd можно использовать для изготовления зеркал.
На свойстве металлов полностью отражать радиоволны основана радиолокация.

Физические свойства металлов

- **Электрическая проводимость** – способность проводить электрический ток. Лучшие проводники электричества Ag и Cu, худшие Hg и Pb. При нагревании электрическая проводимость падает, при охлаждении растет. Около абсолютного $0 \rightarrow \infty$ (сверхпроводимость)
- **Теплопроводность.**
Наибольшей теплопроводностью обладают металлы с наилучшей электрической проводимостью.

Физические свойства металлов

- **Пластичность** - способность легко деформироваться (при высокой температуре). Для металлов характерны такие способы обработки, как ковка, штамповка, прессование, прокатывание в листы, вытягивание в проволоку.
 - Наиболее пластичны Au, Ag, Cu: из 1 г Au удается получить 3 км проволоки, изготовить «золотую фольгу» толщиной 0,0001 мм
 - Деформируемость при небольших нагрузках больше всего выражена у металлов 1А группы (Na, K), т.к. они пластичны и обладают малой вязкостью.
- Механически прочные металлы деформируются только под действием больших нагрузок.

Физические свойства металлов

□ Плотность

По плотности металлы подразделяются на:

- Легкие металлы ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$) обычно легкоплавкие. Например, Cs плавится при 280°C
- Тяжелые металлы ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$) тугоплавкие. Температура плавления Wf 3380°C
- Самый легкий из металлов Li ($\rho = 0.53 \text{ г/см}^3$)
- Самый тяжелый - Os ($\rho = 22.48 \text{ г/см}^3$)

Физические свойства металлов

□ Температура кипения

Металлы имеют очень высокие температуры кипения. Например, K 760 °С, Cu 2300 °С, Fe 3000 °С, Wf 5900 °С. В парообразном состоянии металлы одноатомны.

□ Полиморфизм, т.е. свойство металлов принимать различные кристаллические формы в твердом состоянии. Обозначается греческими буквами α и β . Например,

- α -модификация Co при $t > 4200\text{C}$, переходит в β – модификацию и при 14950C плавится;
- у Fe существуют α , β , γ –модификации

Физические свойства металлов

□ Магнитные свойства

- *Диамагнетики* – выталкиваются из магнитного поля (Cu, Au, Ag, Zn, Cd, Hg, Zr)
- *Парамагнетики* – втягиваются магнитным полем (Sc, иттрий, лантан, Ti, V, Nb, Ra, Os, Pd, Ir, Pt)
- *Ферромагнетики* – обладают особенно высокой магнитной восприимчивостью – Fe, Co, Ni

Металлы. Классификация.

В технике металлы делятся на:

- **Черные** (Fe и его сплавы, Mn, Cr)
- **Драгоценные** (Au, Ag, Pt, Ir, Os, Pd)
- **Редкие** (Ti, Ge, Zr, La, In, Be, Mo, V)
- Остальные металлы (включая Mg и Al) – **цветные**. Делятся на **легкие**: Ca, Al, Mg и **тяжелые**: Cu, Pb, Sn, Zn

Кроме того различают:

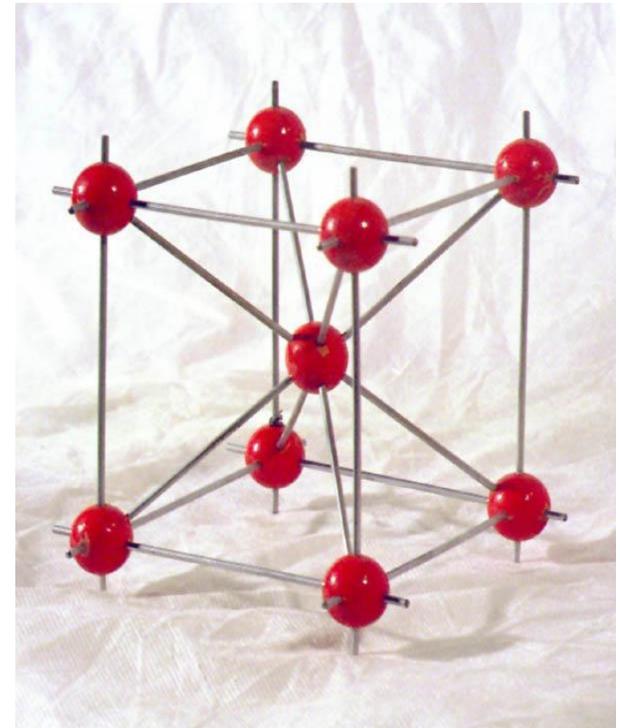
- **Щелочные** (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
- **Щелочно-земельные** (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Внутреннее строение металлов

- В **узлах** пространственной кристаллической решетки металла расположены **положительные ионы**, а между ними перемещаются свободные **электроны** – «**электронный газ**». Переходя от одного положительного иона к другому, они как бы осуществляют связь между ионами и превращают кристаллы металла в единое целое.
- Для металлов характерны **кристаллические решетки**, в которых каждый ион окружен 8-12 другими ионами, т. е. с **большим координационным числом**.
- Если в кристалле одного металла ион имеет координационное число 12, а в кристалле другого – только 10, то структура 1-го более компактна, чем 2-ого.

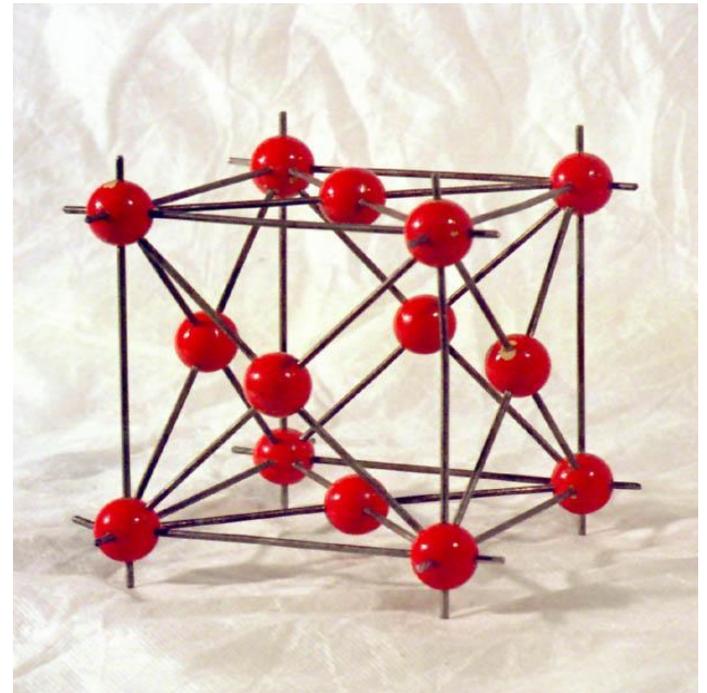
Основные типы кристаллических решеток

- ▣ **Объемно-центрированная кубическая:** α – Fe, Na, K, α - Cr и др.



Основные типы кристаллических решеток

- ▣ **Гранецентрированная:** \square)
Ca, γ – Fe, Al
(плотная упаковка)



Основные типы кристаллических решеток

- **Гексагональная:**
Be, Mg, Cd, Ti



Металлы

- Некоторые свойства металлов можно объяснить, исходя из строения их кристаллической решетки.
- **Пластичность** металлов объясняется скольжением одних слоев ионов относительно других под внешним воздействием (соты). **Для сплавов это уже не характерно!!!** Металлы теряют пластичность после механической обработки, нарушающей правильное строение кристаллов.
- **Электропроводность** при повышении температуры падает, а при понижении температуры возрастает. При нагревании в кристалле колебательные движения ионов усиливаются, что затрудняет передвижение электронов – электропроводность падает. При охлаждении, наоборот, электропроводность растет.
- **Фотоэффект** – свойство металлов выбрасывать е-ны под действием электромагнитных волн. Он обусловлен тем, что валентные е-ны слабо удерживаются атомами металлов и могут легко быть выбиты из них.

Химические свойства металлов

- По степени химической активности металлы располагаются в ряд напряжений (**электрохимический ряд напряжений**):
Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Pt, Au
- Количественной характеристикой стремления одного металла восстанавливать ионы другого металла является **напряжение** (электродвижущая сила), создаваемое гальваническим элементом, в котором один из электродов изготовлен из одного металла, а другой – из другого металла.
- В ряду напряжений **металлы располагаются в порядке возрастания напряжения**, создаваемого гальваническим элементом, в котором один из электродов все время остается постоянным (стандартный электрод), а другой изготавливают из того металла, положение которого в ряду напряжений хотят определить. В качестве стандартного электрода применяют так называемый водородный электрод, представляющий собой платиновую (Pt) пластинку, опущенную в кислый раствор, через который непрерывно пропускают газообразный водород при давлении 1 атм.

10 МЕТАЛЛЫ

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

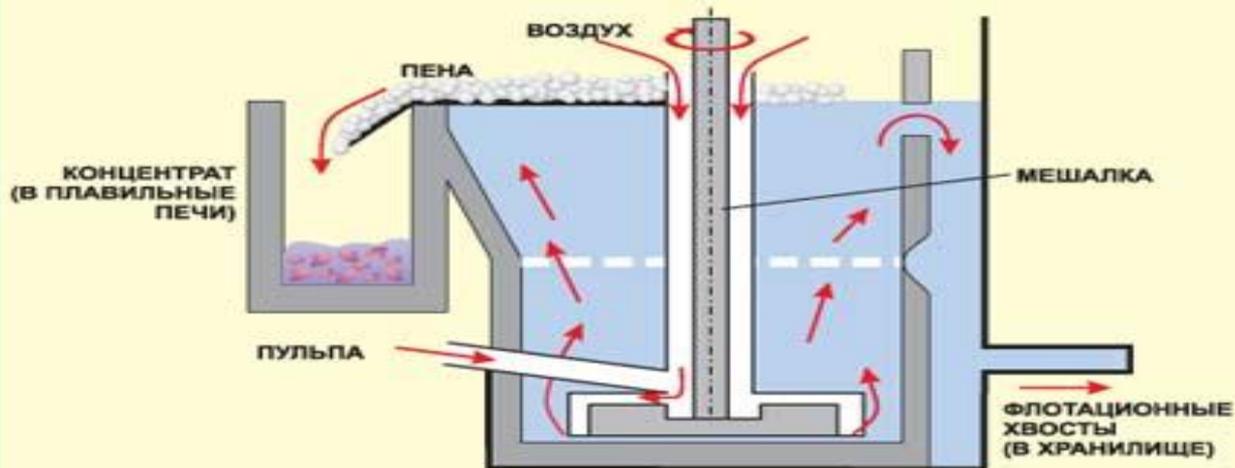
O_2	ОКИСЛЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ	ОКИСЛЕНИЕ ПРИ ОБЫЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ИЛИ ПРИ НАГРЕВАНИИ	
H_2O	гидроксид +	при t° оксид +	НЕТ РЕАКЦИИ
СПОСОБНОСТЬ АТОМА	ОТДАЧА ЭЛЕКТРОНОВ (ОКИСЛЕНИЕ) УМЕНЬШАЕТСЯ Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb [H ₂] Cu Hg Ag Pt Au		
HCl			
H_2SO_4 разб. конц.			НЕТ РЕАКЦИИ Реакция с конц. при t°
HNO_3			
В ПРИРОДЕ	ТОЛЬКО В СОЕДИНЕНИЯХ	В СОЕДИНЕНИЯХ И В САМОРОДКАХ	В САМОРОДКАХ
СПОСОБНОСТЬ ИОНА	ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ (ВОССТАНОВЛЕНИЕ) ВОЗРАСТАЕТ Li ⁺ K ⁺ Ca ²⁺ Na ⁺ Mg ²⁺ Al ³⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺ Fe ²⁺ Ni ²⁺ Sn ²⁺ Pb ²⁺ [H ₂] Cu ²⁺ Hg ²⁺ Ag ⁺ Pt ²⁺ Au ³⁺		

Нахождение в природе

- **Самородные** – Au, Pt, реже Ag, Cu, еще реже Hg, Sn.
- Металлы из левой части ряда напряжений легко окисляются, поэтому не встречаются в самородном виде, только в соединениях.
- Источник получения металлов – **руды**. Состоят обычно из нескольких металлов – полиметаллические (медно-цинковые, свинцово-серебрянные). Обычно представляют собой оксиды, сульфиды, фосфаты металлов. Находятся вместе с пустой породой.

ОБОГАЩЕНИЕ РУД ФЛОТАЦИЕЙ

ФЛОТАЦИОННАЯ МАШИНА

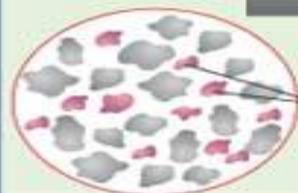
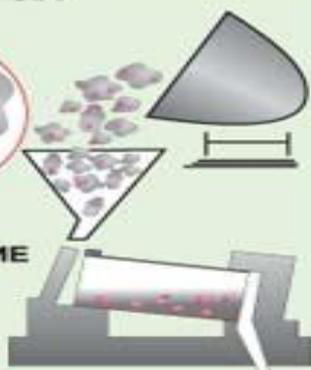


МЕХАНИЗМ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

ЗЕРНА МИНЕРАЛА В ПОРОДЕ

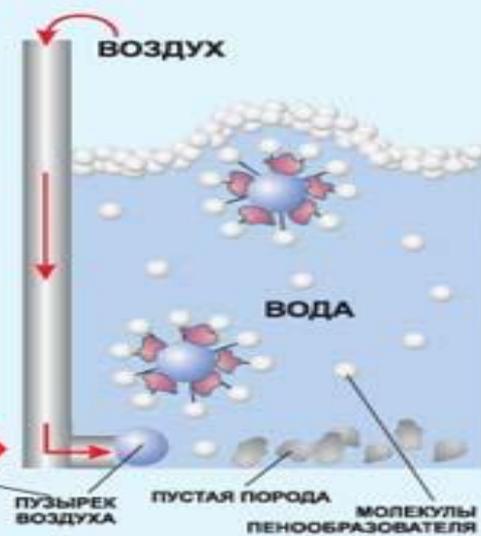
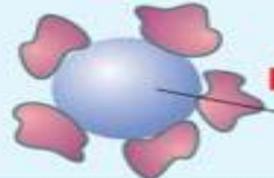
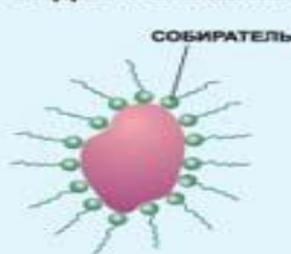


ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ



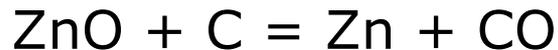
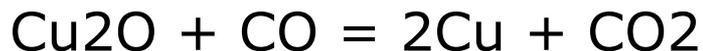
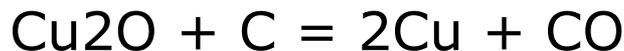
ОТДЕЛЬНЫЕ ЗЕРНА МИНЕРАЛА

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ ПЛЕНКИ



Способы получения металлов

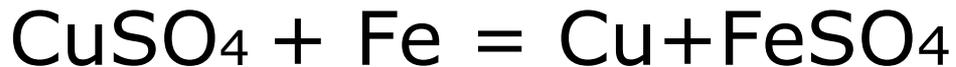
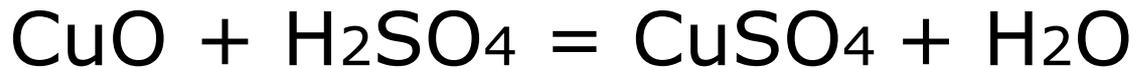
- **Пирометаллургия** → из руд, при высокой температуре, путем восстановления окислов металлов коксом, CO, H₂ и др. (так получают Fe, Cu, Zn)



- Разновидность пирометаллургии – **металлотермия**

Способы получения металлов

- **Гидрометаллургия** – способ получения металлов из растворов солей. Оксид растворяют в кислоте, получают электролит. Затем металл восстанавливают или выделяют электролизом



- Таким образом получают Au, Ag, Zn, Cd

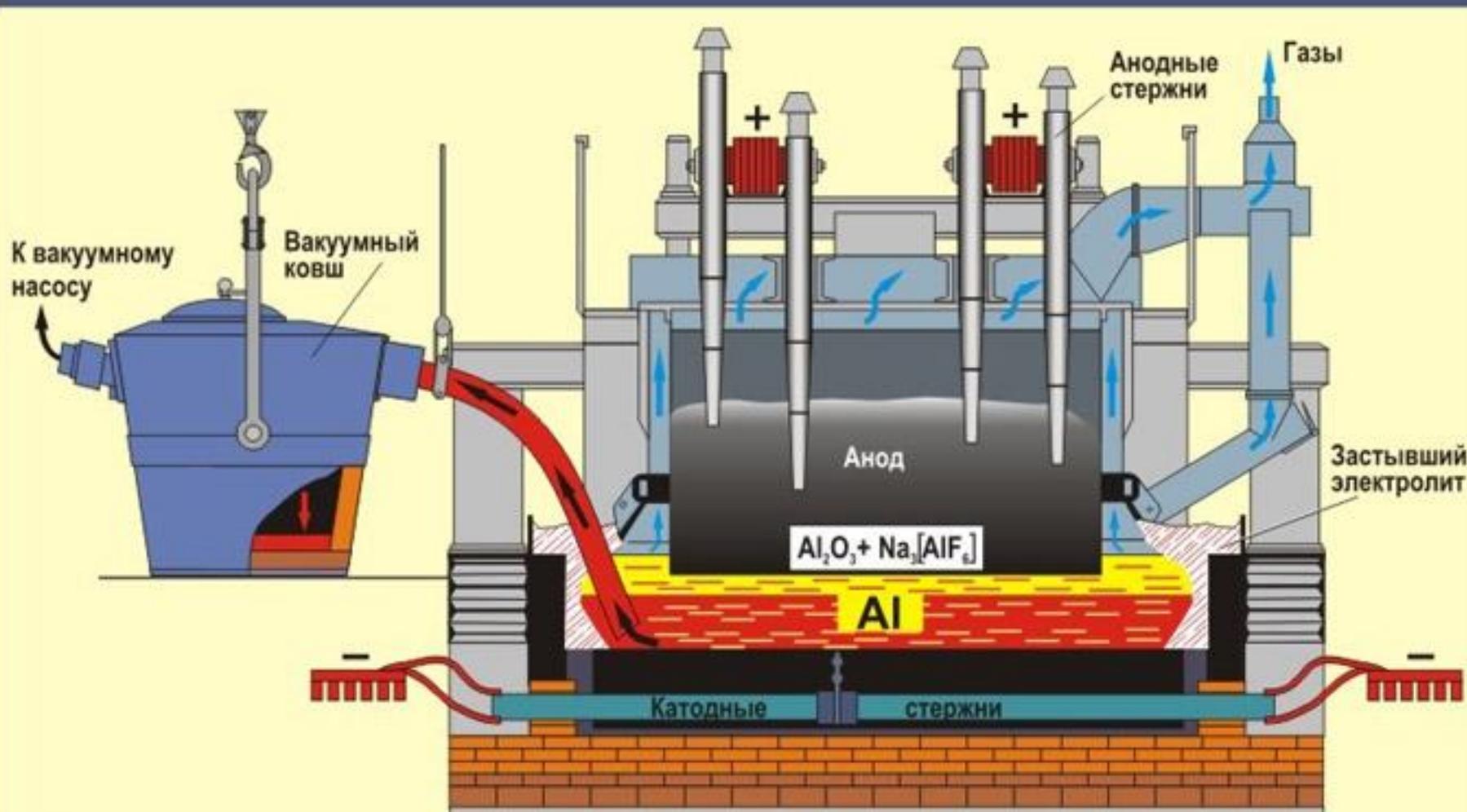
Способы получения металлов

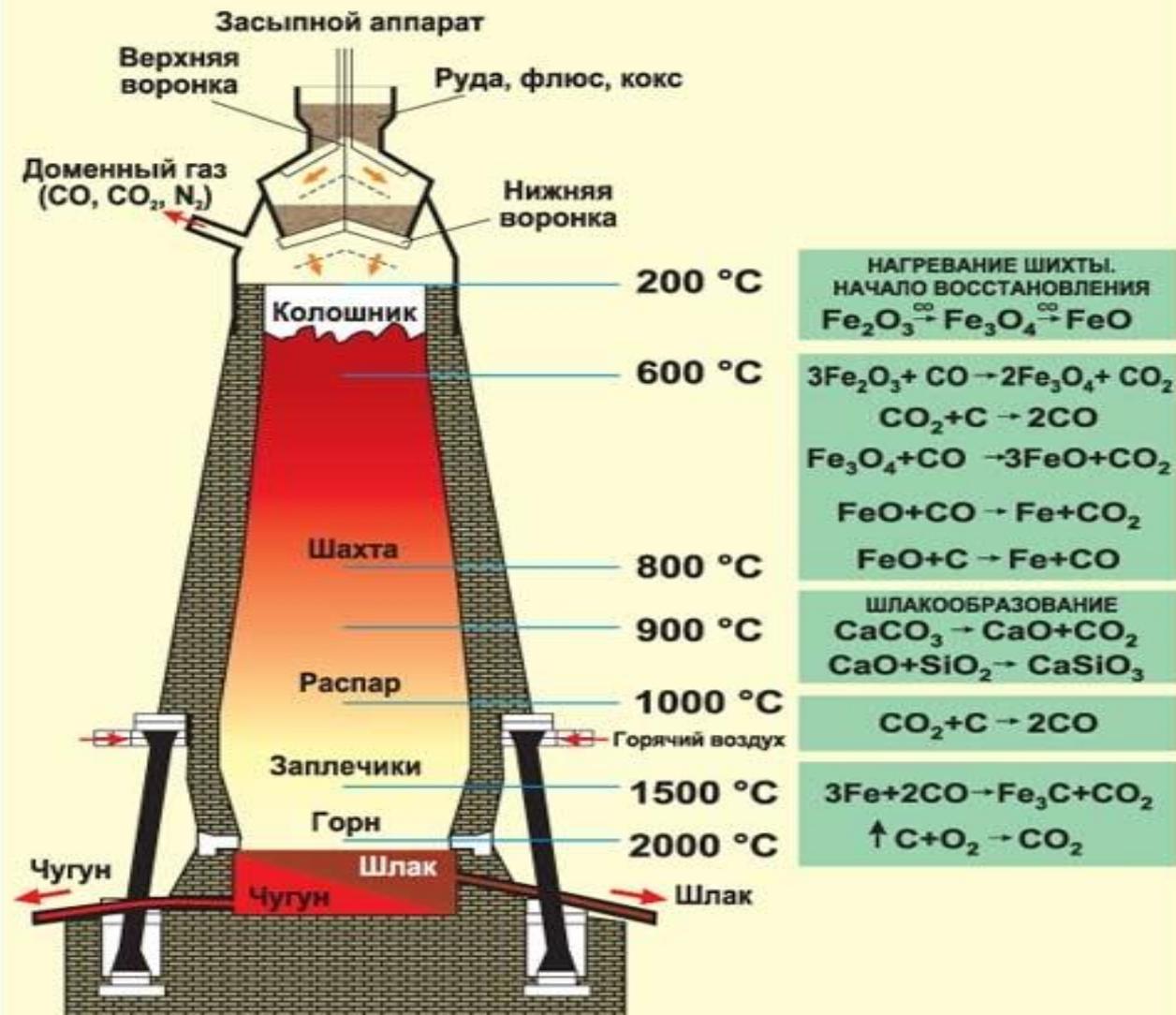
- **Электрометаллургия** – способ получения металлов путем восстановления их из различных оксидов, щелочей или хлоридов с помощью электрического тока. Так получают очень чистые Na, Al, Mg, щелочноземельные металлы.
- Для получения металлов высокой степени чистоты из очищаемого металла изготавливают анод. При электролизе он растворяется, ионы металла переходят в раствор, а на катоде они восстанавливаются и осаждаются на нем.
Электролитически чистые металлы: Cu, Ag, Ni, Pb, Fe

9

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО. МЕТАЛЛУРГИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ





Способы получения металлов

- **Переплавка в вакууме**
- **Термическое разложение летучих соединений**
- **Зонная плавка**

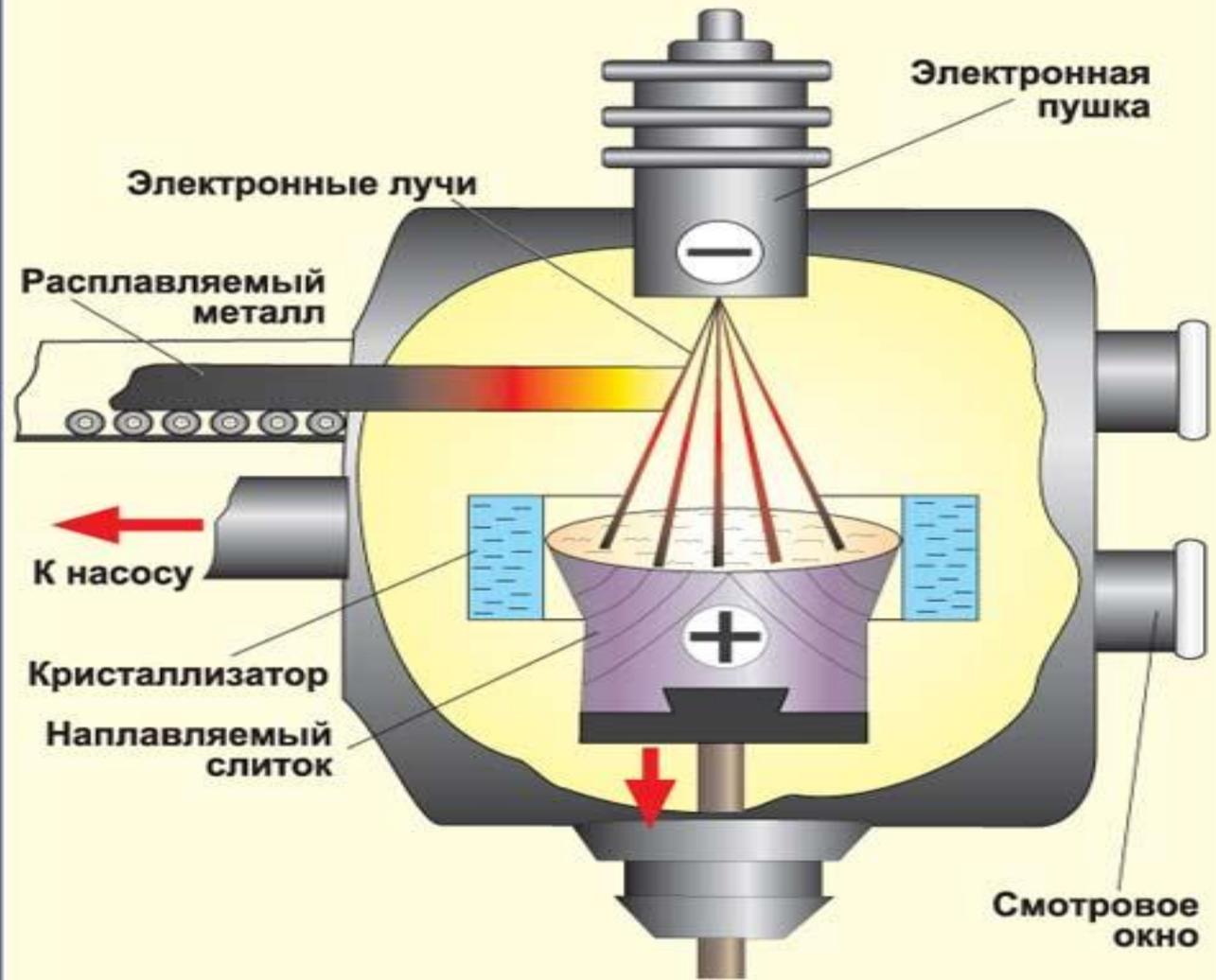
Сплавы интерметаллические

- **Латунь** 60% Cu, 40% Zn - большая твердость
90% Cu, 10% Zn
- **Бронза** 89,5% Cu, 0,5 % Pb + другие металлы
90% Cu, 10% Sn - высокие механические свойства
- **Мельхиор** Cu + Ni - твердость
50% + 50%
53% Cu, 7% Ni, 40% Zn – изготавливают посуду

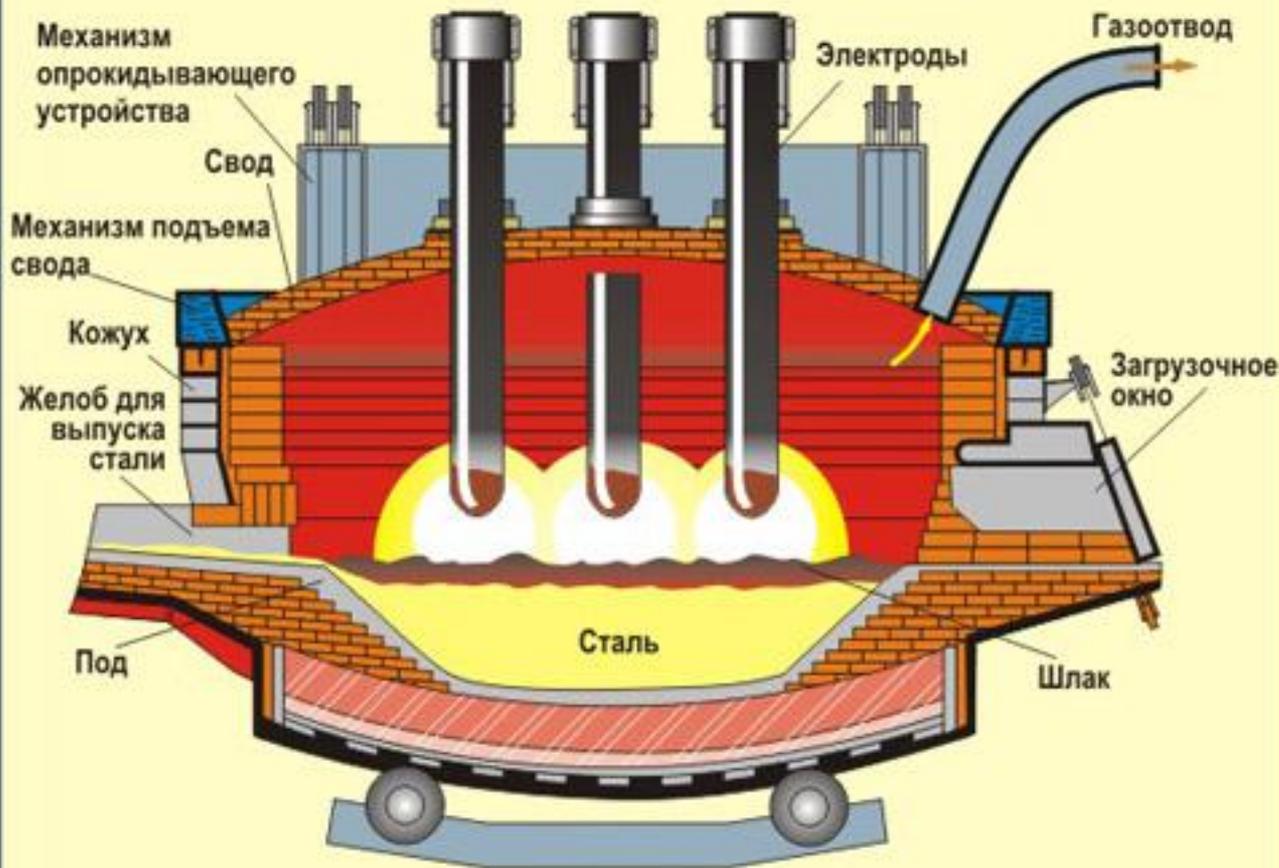
Сплавы интерметаллические

- **Нейзильбер** 65% Cu, 20%Zn, 15%Ni
- **Константан** 59% Cu, 40%Ni, 1%Mn
- **Никелин** 68%Cu, 32% Ni
- **Дюралюминий** Al + Cu, Mg- легкость, твердость как у стали
87,5%Mg, 8,5% Al, 0,2% Mn, 2% Cu, 1% Cd, 0,5% Zn
- **Баббит** 83,5% Sn, 11% Sb, 5,5% Cu
72% Pb, 10% Sn, 15% Sb, 3% Cu
- **«Нихром»** 80% Ni, 20% Cr - мало окисляется
60% Ni, 25% Fe, 11% Cr, 4% Mn - высокие механические свойства, большое электросопротивление
- **Чугун** – сплав Fe и C ($\geq 2\%$), Si, Mn, P, S –тверд и хрупок
- **Сталь** – сплав C ($\leq 1.7\%$) + Mn, Si, S, P – большая твердость

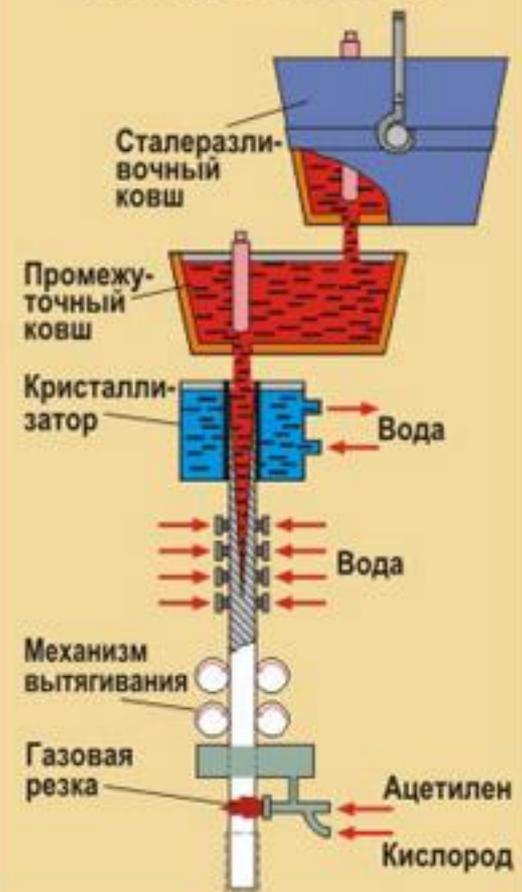
ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЕЧИ



ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ЭЛЕКТРОПЕЧИ



НЕПРЕРЫВНАЯ РАЗЛИВКА СТАЛИ



КОНВЕРТЕР С КИСЛОРОДНЫМ ДУТЬЕМ

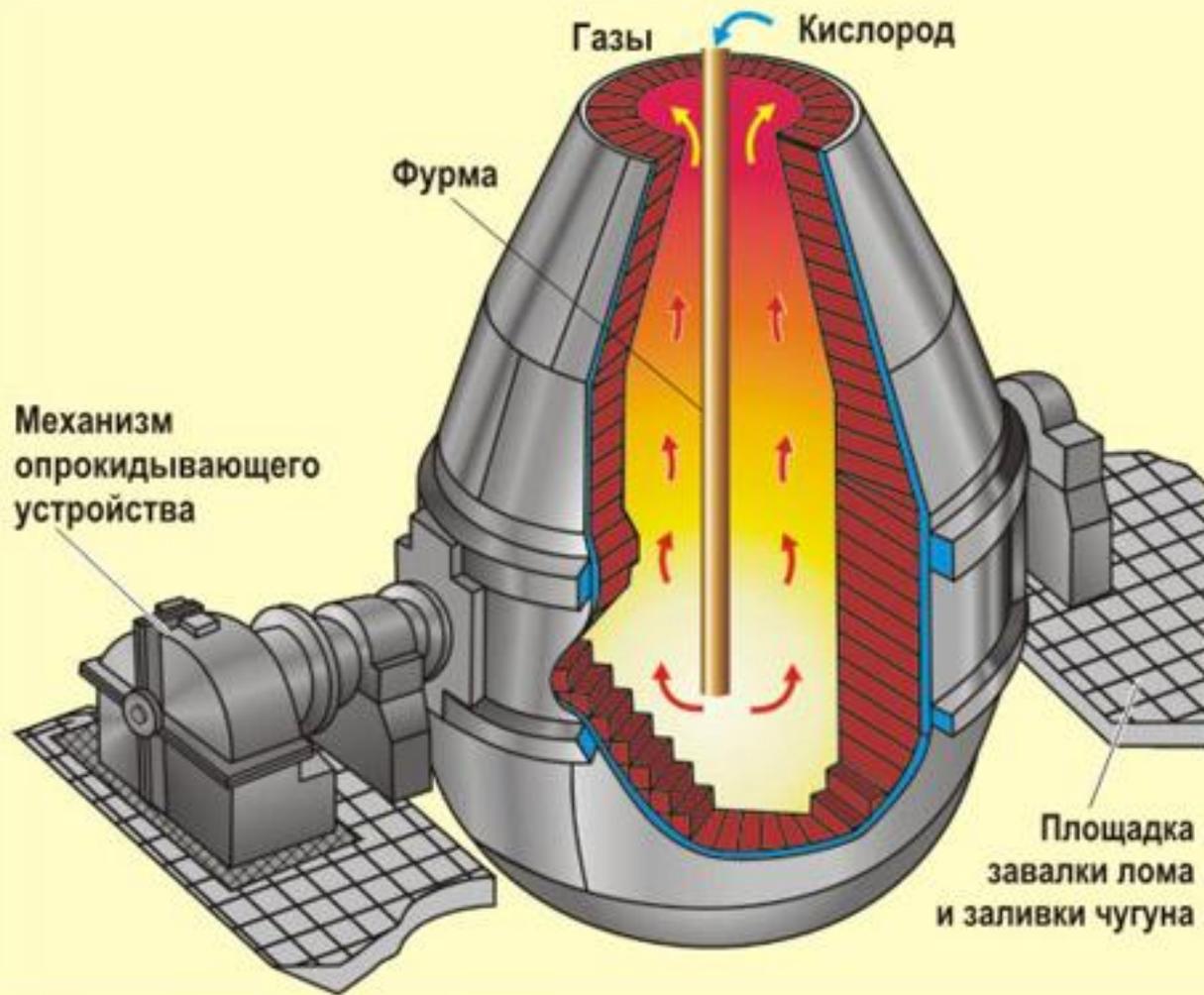
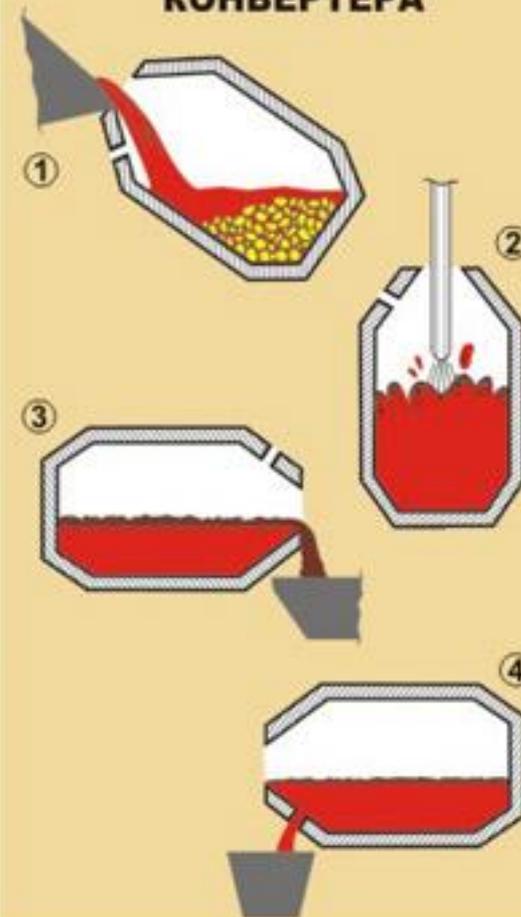


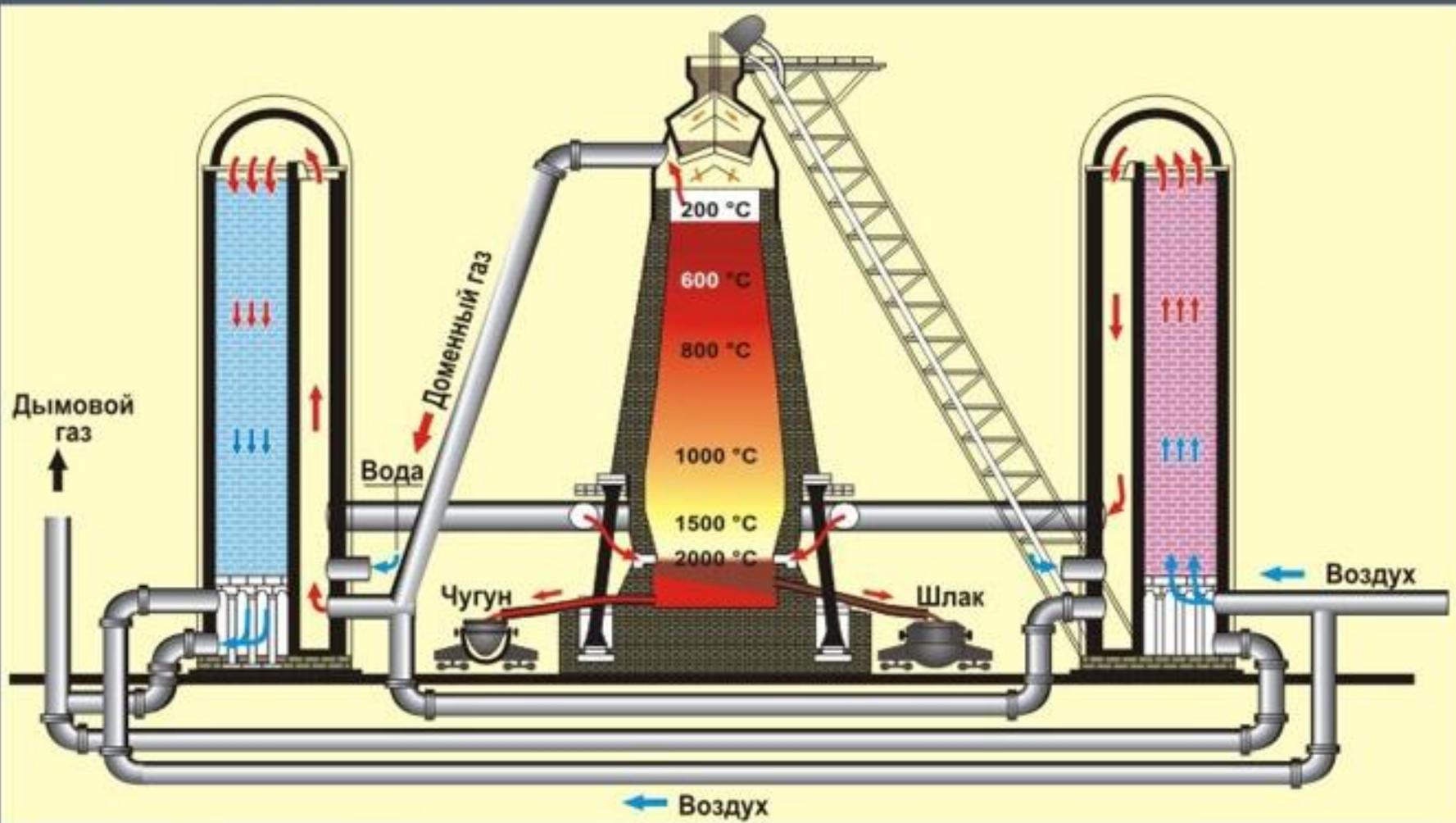
СХЕМА РАБОТЫ КОНВЕРТЕРА



11

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО. МЕТАЛЛУРГИЯ

ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА



Коррозия металлов и способы защиты от неё

- ▣ **Коррозия – разрушение металла под влиянием окружающей среды.**

Виды коррозии.

- ▣ Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, протекающий на границе раздела фаз
- ▣ может протекать в газах, воздухе, воде и растворах электролитов, в органических растворителях.
- ▣ При этом металлы окисляются, а вещества, с которыми они взаимодействуют, восстанавливаются.

Виды коррозии

- ▣ **сплошная** (равномерная и неравномерная) – разрушается вся поверхность металла
- ▣ **местная** – пятна, точки питтинга (углубление точек)
- ▣ **интеркристаллитная (межкристаллитная)** – коррозия продвигается вглубь по границам зерен металла
- ▣ **транскристаллитная** – рассекает металл трещиной через зерно
- ▣ **избирательная (селективная)** – в сплаве разрушается один компонент, например, обесцинкование латуни
- ▣ **подповерхностная** – коррозия, начавшись с поверхности, в дальнейшем поражает подповерхностные слои металла

8

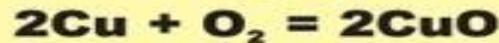
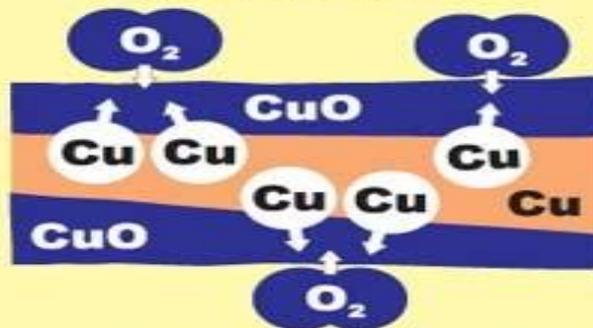
МЕТАЛЛЫ

ВИДЫ КОРРОЗИИ

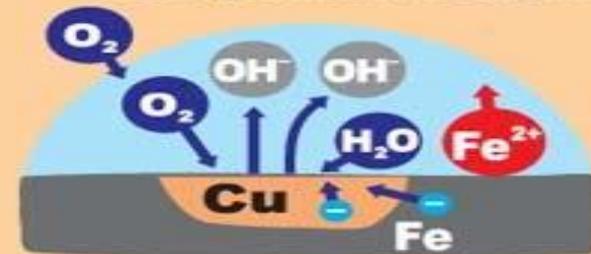
ОБЩАЯ КОРРОЗИЯ (РЖАВЛЕНИЕ)



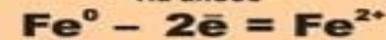
Химическая



Электрохимическая



На аноде



На катоде



ЛОКАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ (МЕСТНАЯ)

Коррозионное растрескивание



Межкристаллитная



Питтинговая



Виды коррозии

По механизму коррозия бывает:

- ▣ ***химическая***
- ▣ ***электрохимическая***
- ▣ **Химическая коррозия** – разрушает металл окислением его в окружающей среде без возникновения в системе электрического тока. При повышении температуры скорость коррозии возрастает.
- ▣ Большой вред наносит так называемая газовая коррозия, т.е. окисление металлов кислородом воздуха, CO_2 .

Виды коррозии

- У некоторых металлов соприкосновение с O_2 воздуха сильно замедляет процесс коррозии. На их поверхности образуется так называемая **защитная окисная пленка**, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей. Такой металл переходит в **пассивное** состояние, становится химически неактивным.

Например, HNO_3 (конц.) пассивирует Fe → на поверхности металла образуется защитная пленка, препятствующая реакции $Fe + HNO_3$.

Виды коррозии

- На поверхности Mg, Al всегда есть защитная пленка. Ее толщина 0,00001 мм, она остается при изгибе, проводит ток, плавится при 2050 °С, тогда как чистый Al – при 680 °С. Подобные пленки образуются также на Be, Cr, Zn, Ta и другие металлы.
- Пример. Сопла ракетных двигателей, цилиндры, работают на жидком топливе, который содержит примеси S и ее соединения, которая при сгорании превращается в SO₂, SO₃.
- SO₂ и SO₃ – коррозионно-активные вещества.

Виды коррозии

▣ Электрохимическая коррозия.

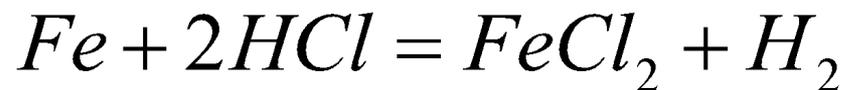
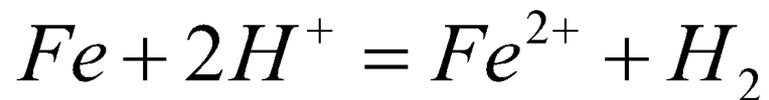
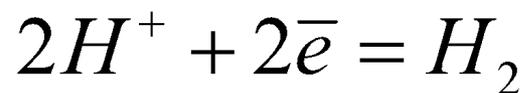
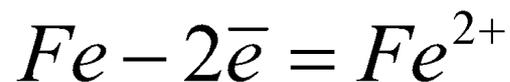
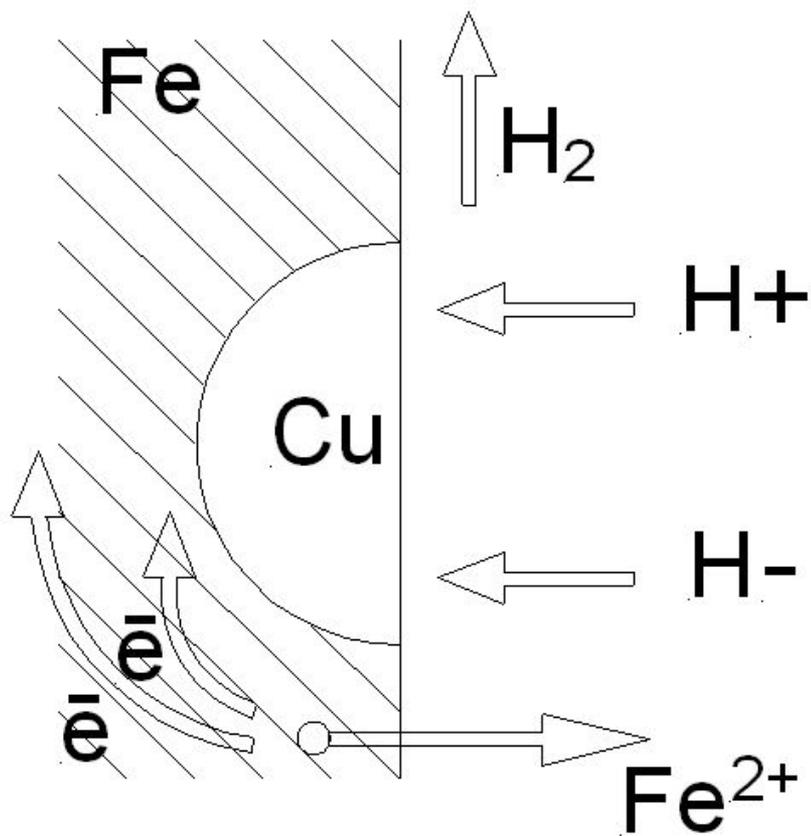
Это разрушение металла при соприкосновении двух разнородных металлов. Поэтому, чем чище металл, тем более он стоек к коррозии (для сравнения: техническое Fe и электролитическое Fe).

▣ ***NB! Электрохимическая коррозия разрушает металл в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.***

▣ В этом случае наряду с химическими процессами (отдача -нов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому).

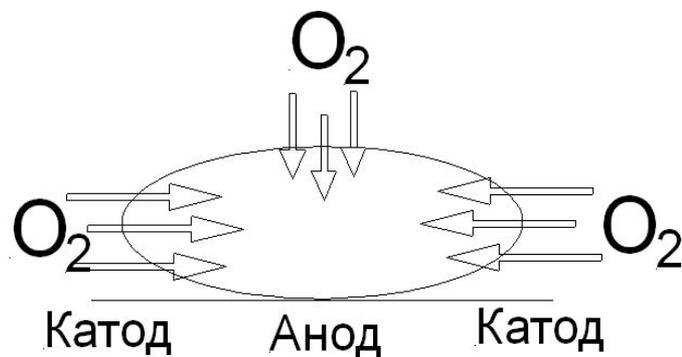
▣ Пример. Коррозия Fe в контакте с Cu в растворе соляной кислоты HCl (соляная кислота – сильный электролит - концентрация H⁺ в растворе высокая)

Электрохимическая коррозия



Электрохимическая коррозия

- Электролит - H_2O
- Из-за неравномерного доступа O_2 к металлической поверхности, покрытой влагой (капля), образуется особая гальванопара: участок с затрудненным доступом O_2 – анод, с более легким доступом O_2 – катод.
- Разрушаются металлы с более отрицательным потенциалом, его ионы переходят в раствор, а e^- переходят к менее активному металлу, на котором происходит восстановление растворенного в воде O_2 .



Электрохимическая коррозия

- ▣ ***ВВ!*** ***Скорость электрохимической коррозии металлов тем больше, чем дальше расположены друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов металлы, из которых образуется гальваническая пара.***
- ▣ На скорость электрохимической коррозии влияет ***характер раствора электролита***. Чем меньше рН раствора, чем больше в нем содержание окислителя, тем быстрее протекает коррозия. С ростом температуры скорость электрохимической коррозии возрастает.
Примеры:
 - ▣ атмосферная коррозия – влажный воздух, наличие трещин;
 - ▣ почвенная коррозия – трубопроводы, кабели. Металл трубопровода соприкасается с почвой, содержащей влагу и O_2 . Особенно коррозионно-активны почвы с высокой влажностью, низким рН и хорошей электрической проводимостью (болотистые, торфяные);
 - ▣ электрокоррозия – вызывается блуждающими токами, исходящими от метро, трамвая, электроустановок.

Способы защиты от коррозии

▣ **Защитные поверхностные покрытия металлов**

Покрытие Zn, Sn, Pb, Ni, Cr – металлы и неметаллы – лаки, эмали и др.

- ▣ Металлические покрытия наносят гальваническим путем. Если потенциал покрытия более отрицателен, чем у защищаемого металла, то оно называется **анодным**, а если потенциал покрытия более положителен – **катодным**.

Например, железо Fe покрыто цинком Zn - анодное покрытие

Способы защиты от коррозии

▣ **Создание сплавов с антикоррозийными свойствами.**

Пример: сталь + 12% Cr → не ржавеет. Ni, Co, Cu усиливают антикоррозийные свойства.

▣ **Протекторная защита и электрозащита** (protector (лат.) – защитник, покровитель).

▣ В качестве протекторов при защите стальных изделий используют Mg, Al, Zn и их сплавы. В процессе коррозии протектор служит анодом, разрушается, тем самым, сохраняя конструкцию от разрушения. По мере разрушения протекторы заменяют новыми.

▣ Электрозащита : конструкция, находящаяся в среде электролита, соединяется с другим металлом (куском Fe), но через внешний источник тока. При этом защищаемую конструкцию присоединяют к катоду, а металл – к аноду источника тока. В этом случае -ны отнимаются от анода источником тока. Анод (защищающий металл) разрушается, а на катоде происходит восстановление окислителя.

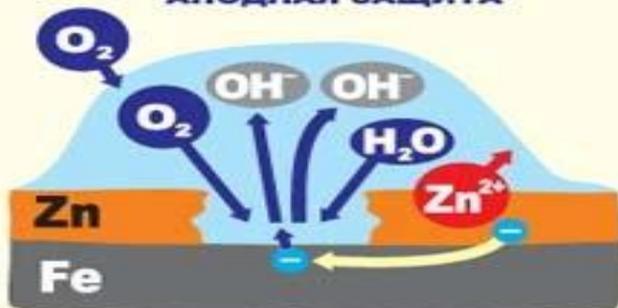
▣ Электрозащита имеет преимущество перед протекторной (радиус действия ее 2000м, у второй - 50м).

Способы защиты от коррозии

- ▣ **Применение ингибиторов** (кислотных, летучих, атмосферной коррозии, бумаги, пропитанной ими)
- ▣ Ингибиторы адсорбируются на поверхности металла, образуя пленку, защищающую от коррозии.
- ▣ В качестве ингибиторов используют нитраты, хроматы, фосфаты, силикаты, например, бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, нитрит калия KNO_2 , фосфат натрия Na_3PO_4 .

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

АНОДНАЯ ЗАЩИТА



КАТОДНАЯ ЗАЩИТА



ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА



ИНГИБИРОВАНИЕ

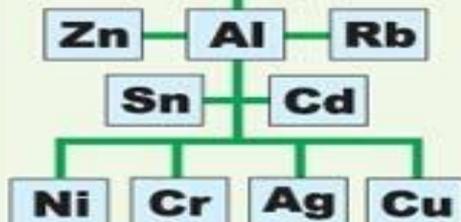
С ИНГИБИТОРОМ

БЕЗ ИНГИБИТОРА



ПОКРЫТИЯ

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ



НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ



ХИМИЧЕСКИЕ

