

А.А. Гуров, П.В. Слитиков, Ж.Н. Медных

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

ХИМИЯ

ТЕОРИЯ И
ПРАКТИКА

А.А. Гуров, П.В. Слитиков, Ж.Н. Медных

Химия: теория и практика

Металлы и сплавы

Учебник для вузов

Под редакцией А.А. Гурова

Издание 2-е, исправленное



Москва
ИЗДАТЕЛЬСТВО
МГТУ им. Н. Э. Баумана
2 0 1 9

УДК 54(075.8)
ББК 24.1
Г90

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева
(заведующий кафедрой профессор, д-р хим. наук *С.Н. Соловьев*);
профессор кафедры общей химии Института биологии и химии МПГУ,
канд. хим. наук *Ю.Н. Медведев*

*Рекомендовано Научно-методическим советом
МПГУ им. Н.Э. Баумана в качестве учебника*

Гуров, А. А.

Г90 Химия: теория и практика. Металлы и сплавы : учебник для
вузов / А. А. Гуров, П. В. Слитиков, Ж. Н. Медных ; под ред.
А. А. Гурова. — 2-е изд., испр. — Москва : Издательство МПГУ
им. Н. Э. Баумана, 2019. — 359, [1] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-5039-8

Учебник является оригинальным изданием и не имеет аналогов среди литературы по химии, используемой в учебном процессе технических университетов и вузов. По содержанию и структуре книга представляет собой совокупность учебника, задачника и практикума и состоит из трех разделов. Первый посвящен современным вопросам классификации, строения, получения и очистки металлов. Во втором разделе рассмотрены основные физические и химические свойства металлов. Третий раздел содержит материал, охватывающий сплавы и растворы в металлических системах.

Материал учебника изложен в доступной, но в то же время достаточно строгой форме. Некоторые темы в нем освещены более глубоко, чем в существующих учебниках, и, главное, методически удачнее. Приведенные на форзацах современные формы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева отражают существование проблем классификации, получения и изучения свойств некоторых элементов-металлов. Указана коррозионная стойкость большинства металлов-веществ, которая является одним из важнейших требований, предъявляемых к конструкционным металлическим материалам. Периодические системы с такой информацией в современных учебниках практически не приводились.

Учебник соответствует государственному образовательному стандарту по химии для технических направлений и специальностей и предназначен для студентов 1–3-го курсов.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1

© Гуров А.А., Слитиков П.В.,
Медных Ж.Н., 2018
© Гуров А.А., Слитиков П.В.,
Медных Ж.Н., 2019, с изменениями
© Оформление. Издательство
МПГУ им. Н.Э. Баумана, 2019

ISBN 978-5-7038-5039-8

Предисловие

Предлагаемый учебник является учебником нового поколения. Содержание и структура издания таковы, что позволяют рассматривать его как совокупность учебника, практикума и задачника. Он написан в соответствии с действующими в технических университетах программами по курсам общей и неорганической химии и отвечает государственным образовательным стандартам по этим дисциплинам для технических направлений и специальностей.

Учебник посвящен рассмотрению свойств металлов и металлических систем, имеющих огромное значение для техники. Материал, изложенный в девяти главах, разбит на три раздела.

В первом разделе, содержащем четыре главы, изложены вопросы классификации, строения, получения и очистки металлов с позиций современных научных представлений. В нем приведены не только химическая, но и различные виды технической классификации металлов. Представленные здесь разнообразные способы получения и очистки металлов подкреплены многочисленными примерами реальных промышленных технологий, используемых как в России, так и за рубежом.

Во втором разделе, объединяющем три главы, описаны основные физические и химические свойства металлов, изучение которых необходимо при подготовке будущих инженеров приборо- и машиностроительных специальностей. Физические свойства в нем освещены шире, чем в издававшихся ранее учебниках такого плана, поскольку именно они зачастую определяют практическое применение того или иного металла в технике. В основу рассмотрения химических свойств положен принцип практической направленности, что наглядно подтверждают преамбулы к опытам лабораторных работ, представленных в этом разделе.

Третий раздел, в который входят две главы, посвящен растворам в металлических системах. Особое внимание в нем уделено гомогенным твердым растворам — сплавам. Подробно изложены теоретические основы физико-химического анализа сплавов, дана характеристика их конкретных представителей, нашедших широкое применение в технике. Материал этого раздела служит связующим звеном между такими дисциплинами, как «Неорганическая химия» и «Материаловедение».

Каждый из трех разделов, помимо теоретического материала, содержит еще и практические занятия. Последние включают в себя примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения различного уровня сложности, а также вариативные лабораторные работы. Формы отчетов представлены таким образом, что достаточно легко могут быть преобразованы в лабораторный журнал.

В учебнике есть список рекомендуемой литературы, предметный и именной указатели, а также приложение. Список рекомендуемой литературы насчитывает 12 наименований наиболее фундаментальных изданий последних лет. В предметный указатель входят все выделенные в тексте термины с отсылкой к тем страницам, на которых они строго определены или описаны. Аннотированный именной указатель содержит сведения об упоминаемых в книге ученых. В приложении приведен справочный материал, необходимый для решения задач и обработки результатов опытов.

Материал в учебнике изложен в доступной форме и в то же время достаточно строго, с учетом современных физико-химических представлений, прежде всего, о строении вещества и химической термодинамике. Необходимо отметить, что некоторые темы освещены более глубоко, чем в существующих учебниках, и главное по мнению авторов, методически удачнее. Большое внимание уделено графическим иллюстрациям, позволяющим читателю лучше понять сущность описываемых явлений и процессов. В основном использованы номенклатура, терминология, обозначения и определения, рекомендованные Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Приведенные на форзацах две современные формы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева насчитывают 118 открытых к настоящему времени ее представителей и отражают современное состояние проблемы синтеза новых элементов.

Учебник предназначен для студентов 1–3-го курсов технических университетов и вузов, изучающих химию, а также может быть полезен аспирантам, преподавателям и специалистам в области химии.

Над созданием учебника работал коллектив авторов, подготовивших следующие материалы: главы 1–5 — А.А. Гуров; задачи к разделам I и II, приложение и указатели — П.В. Слитиков; предисловие, главы 6 и 7, лабораторные работы 1–3 — П.В. Слитиков и А.А. Гуров; главы 8, 9, задачи к разделу III и лабораторную работу 4 — Ж.Н. Медных и А.А. Гуров.

За тщательный и обстоятельный анализ материалов рукописи, ценные замечания и полезные советы, а также различные методические рекомендации, способствовавшие улучшению учебника, авторы в качестве приятного долга выражают глубокую благодарность рецензентам:

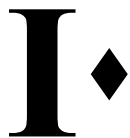
коллективу кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева и ее заведующему проф., д-ру хим. наук С.Н. Соловьеву;

профессору кафедры общей химии Института биологии и химии МПГУ, канд. хим. наук Ю.Н. Медведеву;

доценту кафедры «Инструментальная техника и технологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана, канд. техн. наук Д.В. Виноградову.

При подготовке рукописи в печать неоценимую помощь авторам оказали Е.А. Кондракова и Р.Ю. Герасимов.

Все замечания и пожелания просьба направлять по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1, Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.



КЛАССИФИКАЦИЯ, СТРОЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

- ♦ Зонная и квантовая теории
- ♦ Строение металлических кристаллов
- ♦ Химические основы металлургических процессов
- ♦ Рафинирование металлов

Из 118 открытых к настоящему времени элементов около 90 являются металлами. Последние располагаются в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева левее *диагонали амфотерности* — ломаной линии, проходящей от бора ${}_5\text{B}$ до оганесона ${}_{118}\text{Og}$ (см. таблицу на первом форзаце). Эта граница не является абсолютно строгой, так как элементы, находящиеся вблизи нее и называемые *полуметаллами (семиметаллами)*, обладают свойствами, характерными как для металлов, так и для неметаллов. Элементы-металлы составляют около 80 % всех известных химических элементов, и этим определяется не только их роль в химии, но и важность в современной технике. Несмотря на довольно обширный круг искусственно созданных в последние годы материалов, основными конструкционными материалами служат металлы, и в обозримое время в этом качестве они, по всей видимости, будут доминировать.

Большая часть металлических конструкционных материалов производится металлургическим способом — выплавкой, технология которой многоступенчата и определяется требуемыми свойствами производимого материала. Общей чертой выплавки металлов и сплавов является нагрев рудных материалов и полуфабрикатов до температур, превышающих температуру плавления наиболее тугоплавкого компонента, и последующее охлаждение расплава до комнатной температуры. Происходящее при этом затвердевание материала сопровождается изменением его агрегатного состояния — переходом из жидкого в твердое и уменьшением объема на 2...6 %, вызванным сокращением межатомных расстояний. Эффект тем явственнее, чем более компактную решетку имеет затвердевший материал. Вследствие уменьшения объема материала при затвердевании в структуре реального слитка, как правило, присутствуют

макродфекты — трещины, раковины, полости, а также содержится множество микродефектов — вакансий, дислокаций, границ раздела, дефектов упаковки и др.

В подавляющем большинстве металлические конструкционные материалы являются многокомпонентными сплавами, в состав которых входят два вида элементов: *легирующие* — вводимые специально для придания материалу необходимых свойств, и *примесные* — попадающие в него с рудными материалами при выплавке и других металлургических процессах. Вступая во взаимодействие, эти элементы образуют фазы — однородные по составу, т. е. по количествам и концентрациям компонентов, и по структуре, т. е. по кристаллическому строению, области, ограниченные поверхностями раздела. Как правило, металлические конструкционные материалы содержат несколько таких фаз, относительные количества которых могут существенно различаться. Фазы постоянного состава называют *интерметаллическими соединениями* или, коротко, *интерметаллидами*. Это соединения металлов друг с другом. Наличие дефектов, примесей и легирующих элементов в составе материалов существенно влияет на многие его свойства, среди которых такие, как прочность, пластичность, электрическая проводимость, коррозионная стойкость и др.

Современная химия металлов — детально разработанная область науки, ставшая источником многих открытий и обобщений, способствующих научно-техническому прогрессу. В данном курсе изучение химии конструкционных металлов начинается с рассмотрения систематизации металлов, их структуры, способов получения.

Термин «металлы» имеет двоякий смысл. В химии им обозначают как металлические элементы, имея в виду их химическое поведение (химический смысл), так и простые вещества с конкретными физическими свойствами (физический смысл).

В химическом смысле под металлами подразумевают электроположительные элементы (характеризующиеся значением относительной электроотрицательности по шкале Полинга $\chi < 2$), которые при обычных условиях (комнатная температура и атмосферное давление) образуют вещества с типично металлическими свойствами. Однако многие элементы, которые относятся к неметаллам, при условиях, сильно отличающихся от обычных, могут образовывать вещества с явно металлическими свойствами. Например, фосфор Р при давлении $3 \cdot 10^3$ МПа переходит в модификацию с металлическими свойствами, обладающую, в частности, хорошей металлической проводимостью. Аналогичная картина наблюдается у иода I и водорода H.

В физическом смысле металлы — простые вещества, обладающие определенной совокупностью характерных для металлов физических свойств, в том числе и высокой электрической проводимостью, которая имеет особый (металлический) характер. Однако в соответствии с явлением аллотропии разные простые вещества, образуемые одним и тем же элементом, могут обладать весьма различными физическими свойствами, в том числе разной электрической проводимостью и разными механизмами проводимости электрического тока. Так, олово при температуре ниже $13,2^\circ\text{C}$ существует в виде α -модификации, называемой *серым* оловом и являющейся полупроводником, а при температуре выше $13,2^\circ\text{C}$ — в виде β -модификации, именуемой *белым* оловом и представляющей собой металл серебристо-белого цвета.

В связи с двойственностью термина «металлы» правильнее подразделять элементы на электроположительные и электроотрицательные, тем более что электроотрицательность для них можно оценивать количественно. Электроположительные элементы склонны к образованию простых веществ с металлическими свойствами, электроотрицательные — с неметаллическими. Чем более электроотрицательным является элемент, тем сильнее выражены неметаллические свойства у образуемых им простых веществ. И наоборот, чем менее электроотрицателен элемент, тем сильнее металлические свойства у соответствующих ему простых веществ.

В технике термином «металлы» обозначают не только простые вещества, но и вообще материалы (например, металлические сплавы и даже некоторые соединения), обладающие свойствами металлов.

1.1. Классификация металлов и особенности электронного строения их атомов

Металлы можно подразделять по различным признакам. Однако строгой и совершенной их классификации ни в химии, ни в технике не существует, поэтому одни и те же металлы могут быть отнесены к различным группам.

Химическая классификация металлов. Основой систематизации металлов в химии является положение в Периодической системе. В соответствии с ним все металлы делятся на s -, p -, d - и f -металлы (см. таблицу на первом форзаце). Такая классификация основана на том, какие орбитали у их атомов заполняются электронами. Так, у s - и p -металлов это соответственно внешние ns - и np -атомные орбитали (АО), у d - и f -металлов — соответственно предвнешние (внутренние) $(n-1)d$ - и $(n-2)f$ -АО, где n — номер периода, в котором располагаются металлы.

Среди s -элементов все, кроме водорода H и гелия He, являются металлами. Эти металлы, часто называемые s -металлами, располагаются в 1-й и 2-й группах 2–7-го периодов Периодической системы и образуют совокупность из 12 так называемых *типичных* металлов. Все они отличаются высокой химической активностью и являются сильными восстановителями. s -Металлы 1-й группы (литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr) называются *щелочными* металлами. Такое наименование они получили вследствие того, что гидроксиды некоторых из них издавна известны как щелочи. Эти металлы имеют на внешнем электронном слое атома по одному s -электрону, сильно удаленному от ядра. s -Металлы 2-й группы представлены такими типичными металлами, как бериллий Be и магний Mg, и металлами подгруппы кальция (кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra). Совокупность последних называют еще *щелочно-земельными* металлами, так как их гидроксиды обладают щелочными свойствами, а оксиды сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов, именуемых *землями*. В некоторых изданиях к щелочно-земельным металлам относят и магний. У атомов s -металлов 2-й группы имеется по два спаренных s -электрона на внешнем электронном слое. Каждый период (за исключением 1-го) Периодической системы начинается со щелочного металла, за которым следует соответствующий s -металл 2-й группы.

Среди типичных p -элементов, находящихся в 13–18-й группах, металлами являются: в 13-й группе — алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl, нихоний Nh; в 14-й — олово Sn, свинец Pb, flerovий Fl; в 15-й — висмут Bi, московий Mc; в 16-й — полоний Po, ливерморий Lv; в 17-й — теннессин Ts. В технике к p -металлам относят еще германий Ge и сурьму Sb. Таким образом, их совокупность, называемая p -металлами, насчитывает 15 элементов в 3–7-м периодах. У атомов каждого из этих металлов на

внешнем энергетическом уровне находятся по два s -электрона и от одного до пяти p -электронов, которые и определяют их валентные возможности.

Все d - (40 наименований) и f - (28 наименований) элементы являются металлами, получившими общее название *переходных металлов*. Термин «переходные металлы» малоупотребим. Его происхождение обусловлено местом расположения элементов в Периодической системе: они занимают переходное положение между начинающими каждый период типичными s -металлами и заканчивающими его типичными неметаллами (p -элементами). Чтобы дифференцировать среди переходных металлов d - и f -металлы, последние именуют *внутренними* переходными металлами, поскольку в Периодической системе они располагаются между d -металлами: лантаном $_{57}\text{La}$ и гафнием $_{72}\text{Hf}$, актинием $_{89}\text{Ac}$ и резерфордием $_{104}\text{Rf}$ (см. таблицу на первом форзаце). Такая дифференциация обусловлена тем, что у внутренних переходных металлов практически совпадают физические и химические свойства.

d -Металлы, имея сходные, но, в отличие от f -металлов, вполне различные и физические, и химические свойства, располагаются в 3–12-й группах 4–7-го периодов. Каждая группа d -металлов состоит из четырех представителей и имеет специфическое название. Так, группы 4–7, 11 и 12 именуют по названию расположенного в 4-м периоде первого элемента, например: 4-я группа — металлы группы титана Ti , 7-я группа — металлы группы марганца Mn и т. д. Металлы 8–10-й групп объединены в горизонтальном порядке в так называемые *триады*. Первую триаду составляют металлы *подгруппы железа* (железо Fe , кобальт Co , никель Ni). Вторую и третью триады образуют металлы *подгруппы платины* (рутений Ru , родий Rh , палладий Pd и осмий Os , иридий Ir , платина Pt соответственно). Металлы второй и третьей триад именуют еще *платиновыми металлами*. Последние совместно с серебром Ag и золотом Au составляют совокупность *благородных металлов*. Четвертую триаду формируют полученные искусственным путем хассий Hs , мейтнерий Mt , darmstadtий Ds . Третью группу d -металлов (скандий Sc , иттрий Y , лантан La), в которую входят еще и лантаноиды, называют *редкоземельными* металлами. Эти металлы подразделяют на металлы *иттриевой* (иттрий Y , гадолиний Gd , тербий Tb , диспрозий Dy , гольмий Ho , эрбий Er , тулий Tm , иттербий Yb , лютеций Lu) и *цериевой* (церий Ce , лантан La , празеодим Pr , неодим Nd , самарий Sm , европий Eu) групп. Такое деление обусловлено особенностями их свойств и технологии. Металлы 11-й группы (медь Cu , серебро Ag , золото Au) образуют группу *монетных* металлов, что связано с исторически сложившимся использованием их для изготовления монет.

У атомов большинства d -металлов на внешнем электронном уровне располагаются два электрона, находящихся на s -АО. Некоторые атомы имеют по одному электрону вследствие наблюдающегося у них отклоне-

ния от регулярного заполнения, называемого *провалом* (*проскоком*) внешних *ns*-электронов. Наличие этого явления точно установлено у атомов хрома Cr, ниобия Nb, молибдена Mo, рутения Ru, родия Rh, меди Cu, золота Au, серебра Ag и платины Pt. Провал сразу двух внешних *5s*-электронов характерен только для атома палладия Pd. Валентные возможности атомов *d*-металлов определяются в первую очередь внешними *ns*-электронами, а затем $(n-1)d$ -электронами, находящимися на предвнешнем электронном уровне. В связи с этим валентность атомов *d*-металлов изменяется в интервале 1–8. Следует отметить, что такие *d*-металлы, как цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg, не относят к переходным металлам, так как их атомы не имеют частично заполненных $(n-1)d$ -АО.

f-Металлы представлены двумя горизонтальными семействами, именуемыми *лантаноидами* Ln ($z = 58-71$) и *актиноидами* An ($z = 90-103$) (см. таблицу на первом форзаце). Дословно названия этих семейств означают «подобные по свойствам лантану и актинию» соответственно. Горизонтальное формирование семейств *f*-металлов, в отличие от вертикального группирования *s*-, *p*- и *d*-металлов, обусловлено их гораздо большим горизонтальным, нежели вертикальным, сходством между собой. В соответствии с таким принципом формирования лантан La ($z = 57$) и следующие за ним 14 лантаноидов, а также актиний Ac ($z = 89$) и следующие за ним 14 актиноидов помещают во многих формах Периодической системы в одну клетку, стоящую на пересечении 3-й группы и соответственно 6-го и 7-го периодов. Этим подчеркивается химическая близость металлов указанных семейств, являющаяся следствием того, что заполнение электронами низколежащих АО, в основном $(n-2)f$ -АО, вызывает небольшое, приблизительно на $0,01...0,03 \text{ \AA}$, уменьшение атомных и ионных радиусов при переходе к каждому следующему металлу семейства. Это в свою очередь приводит к плавному изменению свойств *f*-металлов в семействе. Уменьшение размеров атомов и ионов у металлов соответствующих семейств получило название *лантаноидного* и *актиноидного сжатия*. Было установлено, что указанные эффекты оказывают влияние не только на свойства самих *f*-металлов, но и на вертикальную (по группам) периодичность изменения свойств следующих за ними *d*-металлов. В семействах *f*-металлов, несмотря на большую близость их свойств, наблюдаются немонотонные их изменения. Это позволяет разделить каждое семейство на две группы: $(n-2)f^{1-7}$ и $(n-2)f^{7-14}$. При этом в пределах каждой происходят уже плавные изменения свойств, прежде всего структурнозависимых, с минимумом на середине группы при $(n-2)f^{3-4}$ и $(n-2)f^{10-11}$. Таким образом, каждое горизонтальное семейство *f*-металлов представляется в виде совокупности четырех тетрад.

Историческое название лантаноидов — *редкоземельные металлы* — употребляется в настоящее время. Этот термин свидетельствует об относительно малом их содержании в земной коре — $10^{-5}...10^{-3}$ кларков (в нашем

случае — % (масс.)), причем в полном соответствии с идеями Д.И. Менделеева о заметно большей распространенности металлов с четными порядковыми номерами. Среди лантаноидов наибольший кларк имеет церий Се. Атомы всех лантаноидов обладают тремя валентными электронами, два из которых находятся на $6s$ -АО, а один — на $4f$ -АО. У гадолиния Gd ($z = 64$) и лютеция Lu ($z = 71$) этот электрон расположен на $5d$ -АО. Как таковые $4f$ -электроны не участвуют в образовании химических связей, но могут быть использованы для этого только после промотирования (возбуждения и перехода) на $5d$ -АО. Поскольку энергия $4f$ -АО существенно меньше энергии $5d$ -АО, то энергия возбуждения относительно велика. В связи с этим для некоторых лантаноидов нельзя ожидать промотирования более одного-двух электронов на $5d$ -АО.

Все актиноиды в отличие от лантаноидов являются радиоактивными элементами. У лантаноидов таким свойством обладает лишь прометий Pm ($z = 61$). Торий Th ($z = 90$) и уран U ($z = 92$) встречаются в природе в значительных количествах. Они не успели полностью распасться за время существования Земли. Протактиний Pa ($z = 91$) как продукт радиоактивного распада указанных металлов присутствует в земле в их минералах. Остальные актиноиды ($z \geq 93$), получившие название *трансурановых* (заурановых — стоящих в Периодической системе после урана), в природе не существуют и получены искусственным путем с помощью ядерных реакций. Еще одна особенность актиноидов — это их значительно бóльшие по сравнению с лантаноидами различия между собой. Они сглаживаются начиная примерно с кюрия Cm ($z = 96$), так что следующие за ним члены семейства обнаруживают существенное сходство между собой — как и лантаноиды. В связи с этим трансурановые металлы принято делить на *ураниды* (от урана ${}_{92}\text{U}$ до америция ${}_{95}\text{Am}$) и *кюриды* (от кюрия ${}_{96}\text{Cm}$ до лоренсия ${}_{103}\text{Lr}$). У актиноидов (особенно у первых членов семейства, примерно до америция Am) существенно меньше, чем у лантаноидов, разность между значениями энергии $4f$ - и $5d$ -АО. Поэтому возможен как более легкий переход электронов с $5f$ -АО на $6d$ -АО, так и их провал с $6d$ -АО на $5f$ -АО.

Еще одним отличием актиноидов от лантаноидов является значительно бóльшая способность $5f$ -электронов принимать участие в образовании ковалентных связей, обусловленная большей радиальной протяженностью $5f$ -АО по сравнению с $4f$ -АО.

Следствием всех этих особенностей является гораздо большее разнообразие степеней окисления у актиноидов, чем у лантаноидов. Более того, в противоположность лантаноидам для первых членов семейства актиноидов степень окисления $+3$ вообще необычна. Она, столь характерная для лантаноидов, у актиноидов становится преобладающей начиная примерно с кюрия ${}_{96}\text{Cm}$.

В последние годы появилась иная точка зрения на границы f -металлов. У иттербия ${}_{70}\text{Yb } 4f^-$, а у нобелия ${}_{102}\text{No } 5f$ -АО заполнены электронами полностью, в связи с чем их считают последними (четырнадцатыми) членами семейств, а следующие за ними лютеций ${}_{71}\text{Lu}$ и лоуренсий ${}_{103}\text{Lr}$ фактически относят уже к d -металлам 3-й группы, поскольку они имеют структуру внешнего и предвнешнего уровней, аналогичную структуре атомов таких d -металлов, как скандий $\text{Sc } (z = 21)$ и иттрий $\text{Y } (z = 39)$. Металлы лантан $\text{La } (z = 57)$ и актиний $\text{Ac } (z = 89)$, в атомах которых единственный электрон идет не на $(n-2)f$ -АО, а на $(n-1)d$ -АО вследствие особой устойчивости состояния (конфигурации) $(n-2)f^0$, считают первыми представителями семейств соответственно лантаноидов ($z = 57-70$) и актиноидов ($z = 89-102$). У тория ${}_{90}\text{Th}$, так же как у лантана ${}_{71}\text{La}$ и актиния ${}_{89}\text{Ac}$, вследствие более высокой энергии f -АО электрон занимает d -АО. Начиная с церия ${}_{58}\text{Ce}$ и протактиния ${}_{91}\text{Pa}$ с увеличением атомного номера металла идет заполнение f -АО. Поэтому f -металлы располагаются в 6-м и 7-м периодах между барием ${}_{56}\text{Ba}$ и лютецием ${}_{71}\text{Lu}$, радием ${}_{88}\text{Ra}$ и лоуренсием ${}_{103}\text{Lr}$, т. е. между элементами 2-й и 3-й групп. Такое определение границ f -металлов оправданно по той простой причине, что целесообразнее запомнить идеализированную схему заполнения, чем концентрировать внимание на исключениях из нее. В соответствии с указанными границами f -металлов таких исключений у лантаноидов, кроме самого лантана, еще два — у церия Ce и гадолиния Gd , а у актиноидов, кроме самого актиния, еще шесть — у тория Th , протактиния Pa , урана U , нептуния Np , кюрия Cm и берклия Bk . Все они имеют логическое объяснение, если принимать во внимание близость энергий $4f$ - и $5d$ -АО и, особенно, $5f$ - и $6d$ -АО. Например, у атомов гадолиния ${}_{64}\text{Gd}$ и кюрия ${}_{96}\text{Cm}$ отклонения от идеализированной модели связаны с особой устойчивостью полузаполненной $(n-2)f$ -АО, поэтому электрон, появление которого обусловлено увеличением порядкового номера, оказывается не на $(n-2)f$ -АО, а на $(n-1)d$ -АО.

f -Металлы в обозначенных границах требуют иного построения Периодической системы, т. е. другой ее формы. В этой новой форме, получившей название *супер- (сверх-) длинной*, или *длиннопериодной*, формы, они располагаются в 6-м и 7-м периодах между s - и d -металлами (см. таблицу на втором форзаце). Эта форма является наиболее стройной, отражающей прежде всего физический смысл периодического закона: одинаковое число электронов на одноименных оболочках при разных значениях главного квантового числа. В ней кроме главных (1, 2 и 13–18) и побочных (3–12) групп имеется еще 14 дополнительных (безымянных) групп, содержащих по два элемента, один из которых лантаноид, другой — актиноид. В этих группах вертикальная периодичность размыта, поэтому они и являются безымянными. По этой причине f -металлы предпочтительнее объединять в горизонтальные семейства, хотя и в них, особенно у актиноидов, имеется некоторое размывание

горизонтальной периодичности. Следует отметить, что химия актиноидов в целом существенно богаче и разнообразнее, чем химия лантаноидов, а закономерности изменения свойств актиноидов по мере увеличения заряда ядра z весьма специфичны. Искажения химических свойств у актиноидов обусловлены огромными выбросами энергии при радиоактивном распаде ядер. Эта энергия существенно превышает энергию химических связей.

Техническая классификация металлов. В отличие от химии в технике металлы классифицируют по различиям в их свойствах. Наиболее распространенной разновидностью технической классификации является классификация, схема которой приведена на рис. 1.1. В соответствии с ней, во-первых, имеет место исторически сложившееся в металлургии разделение металлов на *черные* и *цветные*. К черным относятся железо и сплавы на его основе, а также металлы, которые содержатся, главным образом, в этих сплавах, — марганец и хром; к цветным принадлежат все остальные. Цветные в свою очередь подразделяются на *легкие*, *тяжелые*, *благородные* и *редкие* металлы. Совокупность благородных металлов составляют золото, серебро и платиновые металлы. Они по сравнению с остальными металлами отличаются химической инертностью. Понятие «редкие металлы» сложилось исторически. Его применяют к металлам, которые человек позже других стал использовать для практических целей. Это связано с тем, что либо их содержание в земной коре невелико по сравнению с содержанием других металлов, либо они редко встречаются в виде концентрированных месторождений, присутствуя лишь в качестве

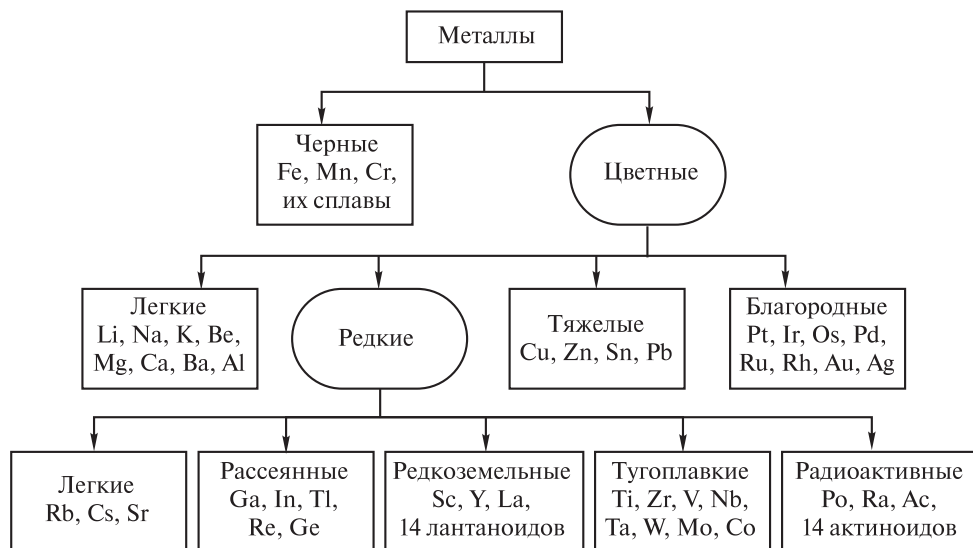


Рис. 1.1. Схема наиболее распространенной разновидности технической классификации металлов

малых примесей в горных породах. В технической классификации редкие металлы также принято подразделять на группы (см. рис. 1.1). В основу их деления на *легкие*, *рассеянные*, *редкоземельные*, *тугоплавкие* и *радиоактивные* положен принцип общности физико-химических свойств, совместного нахождения в природе и однотипности технологии.

По значению плотности ρ (табл. П.1 приложения) металлы подразделяют на *легкие* ($\rho < 3000 \text{ кг/м}^3$) и *тяжелые* ($\rho > 9000 \text{ кг/м}^3$). Иногда в учебной литературе для упрощения границей между легкими и тяжелыми металлами считают значение $\rho = 5000 \text{ кг/м}^3$. Группа легких металлов присутствует и в цветных, и в редких металлах (см. рис. 1.1): литий, натрий, калий легче воды, а иридий и осмий в 42 раза тяжелее лития.

По значению температуры плавления $t_{\text{пл}}$ (см. табл. П.1 приложения) различают *легкоплавкие* ($t_{\text{пл}} < 800 \text{ }^\circ\text{C}$) и *тугоплавкие* ($t_{\text{пл}} > 2000 \text{ }^\circ\text{C}$) металлы. В специальной литературе, впрочем, встречаются и другие границы отнесения металлов к легкоплавким (например, $t_{\text{пл}} < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) и тугоплавким (например, $t_{\text{пл}} > 1500 \text{ }^\circ\text{C}$). После жидкой при комнатной температуре ртути ($t_{\text{пл}} = -38,8 \text{ }^\circ\text{C}$) самым легкоплавким металлом является цезий ($t_{\text{пл}} = 28,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Самый тугоплавкий металл — вольфрам, его $t_{\text{пл}} = 3416 \text{ }^\circ\text{C}$, и он выдерживает рабочую температуру до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Одни и те же металлы могут относиться к различным группам. Например, тантал и вольфрам — одновременно и тяжелые, и тугоплавкие металлы. Все металлы являются магнетиками — намагничиваются под действием внешнего магнитного поля. При этом одни из них ослабляют это поле, другие, наоборот, его усиливают. Соответственно производимому эффекту металлы подразделяют на *диамагнитные* и *парамагнитные*.

У первых относительная магнитная проницаемость μ немного меньше единицы. Типичным диамагнетиком является висмут. Стержень, изготовленный из него, выталкивается из внешнего неоднородного магнитного поля (рис. 1.2, а). К диамагнитным металлам относятся также цинк, бериллий, германий и галлий.

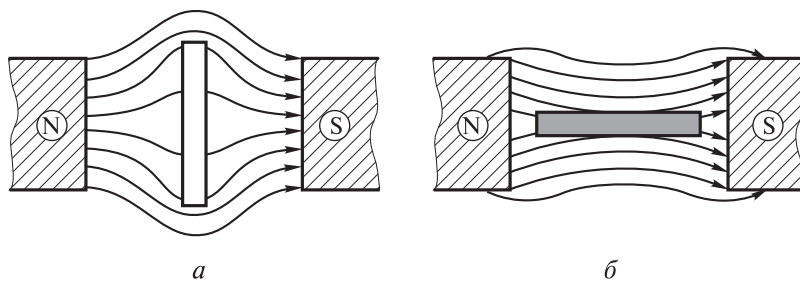


Рис. 1.2. Схемы, иллюстрирующие поведение стержней, изготовленных из диамагнитного (а) и парамагнитного (б) металлов, во внешнем поле, создаваемом полюсами

У вторых относительная магнитная проницаемость μ , наоборот, немного больше единицы. Типичные парамагнетики — марганец и алюминий. Стержень, изготовленный из этих металлов, втягивается во внешнее магнитное поле и располагается в нем вдоль силовых линий (рис. 1.2, б). К парамагнитным металлам относятся еще щелочные и щелочно-земельные металлы, а также металлы побочных (3–12-я) групп Периодической системы.

Помимо описанных выше имеется также небольшая группа металлов, у которых относительная магнитная проницаемость μ во много раз больше единицы. Это так называемые *ферромагнитные* металлы. Наиболее ярким их представителем является железо. К ферромагнитным металлам относятся только те, которые состоят из *доменов* — самопроизвольно (спонтанно) намагниченных областей размером около 0,001 мм. Ферромагнитными металлами являются еще никель, кобальт, тербий и диспрозий.

Некоторые металлы очень *мягкие*. Так, щелочные металлы и индий легко режутся ножом. Другие, напротив, очень *твердые*, например, хром как самый твердый из металлов, легко царапает стекло. Почти столь же тверд и вольфрам.

Самым пластичным — тягучим и ковким — металлом является золото. Из него, например, можно изготавливать тончайшую проволоку (*тягучесть*), его также удастся прокатывать в листы (фольгу) толщиной $10^{-3} \dots 10^{-4}$ мм (*ковкость*). За золотом по этим свойствам в убывающем порядке следуют серебро, медь, свинец, цинк, железо.

Самым изученным в настоящее время элементом-металлом Периодической системы является плутоний Pu. Совсем недавно российскими учеными получено его соединение Pu(VIII).

По значению стандартного электродного потенциала $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, или, по-другому, по местоположению в *электрохимическом ряду напряжений (активностей)*, металлы подразделяют на следующие три группы: *активные*, *средней активности* и *пассивные* (рис. 1.3). У активных металлов $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 \leq \varphi_{\frac{Al^{3+}}{Al}}^0 = -1,66$ В. Они располагаются в левой части электрохимического ряда напряжений. К ним относятся главным образом щелочные и щелочно-земельные металлы, магний, бериллий и алюминий. Атомы активных металлов являются сильными восстановителями. Ионы этих металлов, наоборот, обладают слабыми окислительными свойствами. В некоторых изданиях группу активных металлов иногда расширяют и относят к ним металлы, у которых $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 \leq \varphi_{\frac{Fe^{2+}}{Fe}}^0 = -0,44$ В, но при этом выделяют подгруппу *очень активных* металлов с $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 \leq \varphi_{\frac{Mg^{2+}}{Mg}}^0 = -2,37$ В (литий, калий, барий, натрий, кальций, магний).

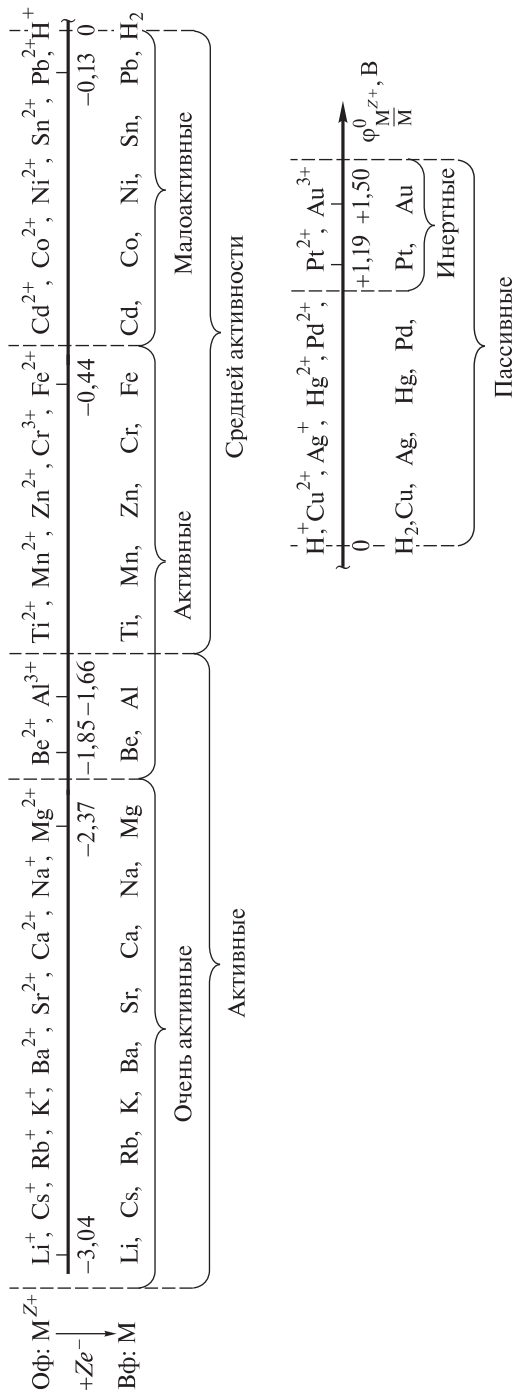


Рис. 1.3. Схема разновидности технической классификации металлов по значениям их стандартных электродных потенциалов $\phi_{M^{Z+}/M}^0$, или по местоположению в электрохимическом ряду напряжений

У металлов средней активности $-1,66 \text{ В} \leq \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < 0,00 \text{ В}$; они находятся в середине электрохимического ряда напряжений. Атомы этих металлов являются восстановителями средней силы, а их ионы — окислителями средней силы. В эту группу входят металлы от титана Ti до свинца Pb. Иногда и в этой группе выделяют подгруппу так называемых малоактивных металлов, имеющих значение $-0,40 \text{ В} \leq \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < 0,00 \text{ В}$ и находящихся в правой части группы:

кадмий, кобальт, никель, олово и свинец.

У пассивных металлов $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 > 0,00 \text{ В}$. Они располагаются в правой части электрохимического ряда напряжений. Атомы этих металлов являются слабыми восстановителями, при этом их ионы проявляют высокую окислительную способность. Эту группу представляют такие металлы, как висмут, медь, серебро, палладий, ртуть, платина, золото. В некоторых изданиях и среди этих металлов выделяют подгруппу так называемых *инертных* металлов, к которой относят платину и золото. В целом в электрохимическом ряду напряжений слева направо восстановительные свойства атомов металлов ослабевают, а окислительные свойства их катионов усиливаются.

За три тысячелетия до н. э. были известны золото, серебро, олово, свинец, медь, ртуть и железо, получившие наименование семи металлов древности. Имеющееся среди них железо еще называют металлом, упавшим с неба, или метеоритным железом.

В научной и технической литературе нередко можно встретить термин *новые металлы*. Так называют металлы, которые стали использовать в технике в качестве конструкционных материалов в последние десятилетия. Причиной такого их «запоздалого» применения была трудность получения в индивидуальном виде, обусловленная:

а) повышенной химической активностью (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий);

б) высокой температурой плавления, которая не позволяла выделить их в компактном виде из-за отсутствия необходимых для этого материалов (молибден, вольфрам, тантал, рений);

в) малыми концентрациями в земной коре и отсутствием доступных для промышленной разработки месторождений (галлий, индий, таллий).

Все металлы независимо от способа классификации обладают рядом характерных для них свойств, которые всецело определяются особым видом наблюдающейся у них связи. Последняя именуется *металлической* и имеет свои специфические особенности.

1.2. Металлическая связь.

Зонная и квантовая теории металлов

Металлическая связь наравне с ковалентной и ионной является одним из трех основных видов химической связи. Она, так же как и ионная, относится к невалентным типам связей и наблюдается в металлах, сплавах и некоторых интерметаллических соединениях, т. е. характерна для конденсированного состояния вещества. В паро- и газообразном состоянии атомы всех веществ, в том числе и металлов, связаны между собой только ковалентной связью или не связаны вообще.

О существовании металлической связи, например в металлах, свидетельствует их *энергия атомизации*. В общем энергия атомизации — это энергия разрыва химической связи в реакции диссоциации молекул на нейтральные атомы. Она изменяется в широких пределах. Сравнительно небольшими значениями энергии атомизации характеризуются щелочные и *p*-металлы. Для них по группе (сверху вниз) происходит закономерное уменьшение ее значений. У *d*-металлов, энергия атомизации существенно выше и соизмерима с энергией ковалентной связи.

Механизм образования и особенности металлической связи. Исследованиями, проведенными с помощью рентгеновского излучения, было показано, что металлы в твердом состоянии существуют в форме кристаллов. Последние состоят из положительно заряженных ионов, которые удерживаются в определенных положениях кристаллической решетки совокупностью свободно перемещающихся электронов (рис. 1.4). Определенные положения называют *узлами* кристаллической решетки, а положительно заряженные ионы металлов в узлах — *атомными остовами*, которые, обладая кинетической энергией, совершают вследствие этого беспорядочные колебательные движения вблизи занимаемых ими положений и состоят из атомного ядра и внутренней замкнутой электронной оболочки. Совокупность свободно перемещающихся в междоузлиях электронов образуют *внешние*, или *валентные*, электроны. Этих электронов у *s*-металлов один-два, у подавляющего большинства *d*-металлов их, как правило, два, у *p*-металлов

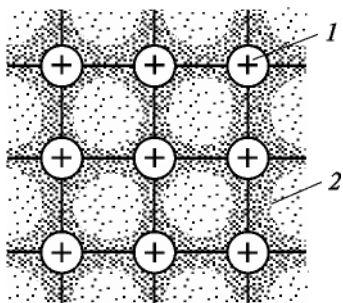


Рис. 1.4. Схема сечения металлического кристалла в атомной плоскости с изображением образования металлической связи:

1 — положительные ионы металла — атомные ядра с заполненными подвалентными электронными оболочками, находящиеся в узлах кристаллической решетки; 2 — подвижный «электронный газ» — совокупность делокализованных валентных электронов, свободно перемещающихся в междоузлиях и осуществляющих металлическую связь

их может быть до четырех, например у олова Sn и свинца Pb. Валентные электроны не фиксируются между двумя атомами, как в случае образования ковалентной связи, а обобществляются в совокупность и свободно перемещаются (мигрируют) от атома к атому, так что принадлежат одновременно всем частицам данного кристалла. Вследствие этого их называют еще *свободными*, или *обобществленными*, электронами.

Химическая связь, осуществляемая в результате связывания положительных ионов решетки свободными электронами, называется *металлической связью*. В чистом виде она наблюдается только у щелочных и щелочно-земельных металлов. У *d*-металлов не исключена и некоторая доля ковалентности, имеющаяся и у ионной связи. Об этом свидетельствует ряд физических свойств *d*-металлов, таких как значения температуры плавления и кипения, энергия атомизации, твердость, межъядерные расстояния и др. Современными методами исследования установлено, что у этих металлов лишь небольшая часть валентных электронов находится в состоянии обобществления — приблизительно один электрон на атом, т. е. около 20 %. Остальные участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. Перекрытие направленных электронных облаков наблюдается уже у *p*-металлов, но у *d*-металлов оно достигает максимального развития, что объясняется большими размерами и сложной геометрией *d*-электронных облаков. В соответствии с этим основной вклад в энергетику связей у *d*-металлов вносит именно перекрытие *d*-АО. Эта особенность наиболее характерна для *d*-металлов середины периодов, атомы которых имеют максимальное число неспаренных электронов, что подтверждается самыми высокими у них температурами плавления и кипения, а также наибольшими значениями энергии атомизации (рис. 1.5).

Между металлической и ковалентной связью имеется одно большое сходство — оба вида связи основаны на обобществлении валентных электронов, возможность которого обусловлена невысокими значениями энергии ионизации взаимодействующих атомов. Эта аналогия подтверждается распределением электронной плотности между атомными остовами: в обоих случаях в пространстве между ними сохраняется значительная электронная плотность, благодаря которой между взаимодействующими атомами образуются электронные мости-

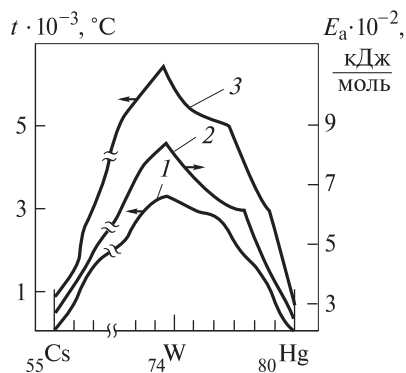


Рис. 1.5. Температуры t плавления (1), кипения (3) и энергия атомизации E_a (2) *s*- и *d*-металлов 6-го периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева

ки (см. рис. 1.4). Различие состоит лишь в том, что в ковалентной связи эти мостики имеют строго определенное направление в пространстве, в то время как в металлической связи электронная плотность распределена равномерно между остовами по всем направлениям. Таким образом, обобществленные электроны в металлах принадлежат всему кристаллу, т. е. они полностью делокализованы.

Делокализованные внутри металла электроны не располагаются парами на связывающих орбиталях между соседними ионами, а находятся на гигантских орбиталях, которые распространяются по всей решетке. Делокализация электронов объясняет *отсутствие пространственной направленности* у металлической связи и высокие координационные числа металлических структур. Это также означает, что металлическая связь *не проявляет свойства насыщенности*, столь характерной для ковалентной связи. Делокализация валентных электронов является следствием *многоцентрового характера* металлической связи. Это ее свойство обуславливает высокую электрическую проводимость и очень хорошую теплопроводность металлов. Большие значения указанных характеристик металлов вызваны также способностью валентных электронов относительно свободно перемещаться внутри кристаллической структуры. Метод валентных связей не позволяет объяснить металлическую связь. Это обусловлено тем, что в металлических структурах с их высокими координационными числами наблюдается значительный недостаток валентных электронов.

Таким образом, металлическая связь — многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов в твердом или жидком веществе, основанная на обобществлении внешних электронов, в результате которого электронная плотность равномерно распределена по всему объему кристалла во всех направлениях.

Элементы зонной теории металлов. Метод молекулярных орбиталей (МО) позволяет создать более совершенную модель металлической связи. В рамках этого метода металлическая связь по сравнению с обычной двух-электронной и двухцентровой ковалентной связью характеризуется дефицитом электронов для образования парно-электронных связей, поэтому порядок связи в металлах и истинных интерметаллидах может выражаться любым дробным числом. В таких системах нельзя выделить связи, попарно соединяющие соседние атомы, поэтому интерметаллиды, как правило, не отвечают классическим представлениям о валентности. Вследствие этого для них невозможно предсказать формульный состав на основе этих представлений, а значит, нужны другие концепции.

Хотя атомы в металлах и интерметаллидах и связаны в устойчивую систему, между ними не существует химических связей в их классическом понимании. Согласно методу МО, весь кристалл металла рассматривается как одна гигантская молекула, образующаяся из множества атомных частиц,

число которых может достигать $N = 10^{23}$ в 1 см^3 кристалла. Специфика взаимодействия такого числа частиц и образования их ансамбля состоит в том, что при сближении частиц вследствие их взаимного влияния происходит «расщепление» атомных валентных подуровней.

Чтобы представить такое взаимодействие, необходимо рассмотреть образование последовательности гипотетических линейных молекул, например состава Na_2 , Na_3 , Na_4 , Na_5 , Na_6 , Na_7 , Na_8 и Na_N (рис 1.6). Основную роль в их образовании играют валентные орбитали, которыми являются $3s$ -АО, содержащие один неспаренный (валентный) электрон. Энергия этих орбиталей в изолированном атоме, т. е. при $N = 1$, равна E_0 . В соответствии с методом МО при сближении двух атомов происходит квантово-химическое взаимодействие валентных орбиталей, в результате которого из двух таких орбиталей с одинаковой энергией образуются две МО. Энергия одной из них — *разрыхляющей молекулярной орбитали* σ_{3s}^* больше, а другой — *связывающей молекулярной орбитали* σ_{3s} меньше, чем энергия атомных орбиталей изолированного атома. Взаимодействие четырех, шести и т. д. атомов приводит к образованию такого же числа МО. По мере увеличения числа взаимодействующих атомов расстояние между молекулярными орбитальными энергетическими уровнями все более сокращается. При достаточно большом числе взаимодействующих атомов кроме разрыхляющих и связывающих молекулярных орбиталей появляются еще и *несвязывающие молекулярные орбитали* σ_{3s}^0 , энергия которых примерно равна энергии изолированной АО. Это равно-

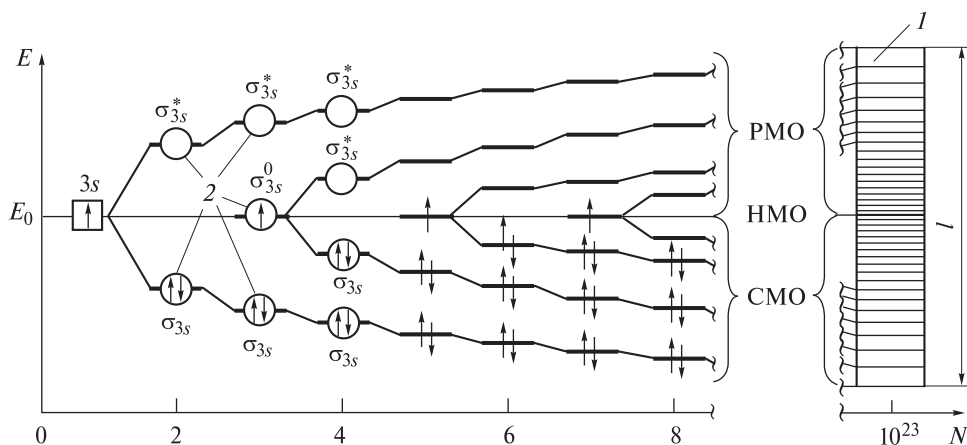


Рис. 1.6. Схема образования энергетической $3s$ -зоны (1) кристалла натрия из молекулярно-орбитальных энергетических подуровней (2) при различном числе N взаимодействующих атомов (PMO, HMO, CMO — соответственно разрыхляющие, несвязывающие, связывающие МО; l — ширина энергетической зоны)

сильно предположению о том, что в металлах могут существовать (статистически) неионизированные атомы, не отдавшие электрон в общее пользование.

Образование кристалла в результате взаимодействия большого числа атомов приводит к появлению совокупности делокализованных МО, распространяющихся на весь его объем. Эти делокализованные МО группируются по энергии в отдельные зоны. В пределах одной зоны имеется множество МО с разными энергетическими уровнями, т. е. возникает практически сплошной спектр энергии МО в виде широкой полосы, или, как говорят, *энергетическая зона* из близко расположенных энергетических уровней.

Общая ширина I полученной таким образом энергетической зоны (см. рис. 1.1), т. е. разность между энергиями самого высокого и самого низкого уровней, не зависит от числа участвующих во взаимодействии атомов, особенно если их достаточно много. Внутри этой зоны различие между энергиями соседних уровней столь ничтожно, что позволяет говорить о непрерывном изменении энергии в ней, хотя в действительности эта непрерывность есть совокупность отдельных очень близко расположенных дискретных энергетических состояний.

Представление о наличии энергетических зон, характеризующих состояние валентных электронов в кристаллическом твердом теле, является основополагающим в зонной теории металлов. Подобно тому, как в изолированном атоме имеются разрешенные и запрещенные уровни энергии, в кристалле существуют зоны разрешенных и запрещенных энергий. На рис. 1.7 изображена схема возникновения и перекрывания всех энергетических зон в кристалле лития в зависимости от межатомного расстояния x , а также его зонная структура. В изолированном атоме лития все подуровни разрешенных энергий дискретны и равны E_1, E_2, E'_2 . Такое состояние характерно для его одноатомных паров, т. е. при $x = x_\infty$.

По мере сближения атомов вследствие их химического взаимодействия подуровни энергий расщепляются и формируются энергетические зоны. В первую очередь начинают расщепляться внешние подуровни: сначала вакантный $2p$ с расстояния x_5 , а затем с расстояния x_4 и наполовину заполненный электронами $2s$. Дальнейшее сближение атомов приводит к перекрыванию, начинающемуся с расстояния x_3 образовавшихся при этом $2s$ - и $2p$ -зон разрешенных энергий. На расстоянии x_2 , равном межатомному расстоянию r в кристалле, сближение атомов прекращается. В этом состоянии валентная $2s$ - и вакантная $2p$ -зоны перекрыты, так что образуется общая зона, называемая *зоной проводимости*. Валентные $2s$ -электроны лития могут занимать любое энергетическое состояние в пределах этой зоны. Внутренний энергетический $1s$ -уровень может расщепляться в зону только тогда, когда расстояние между атомами меньше x_1 , и поэтому в реальном кристалле лития, когда $x_2 = r$, эти состояния в образовании химической связи не участвуют.

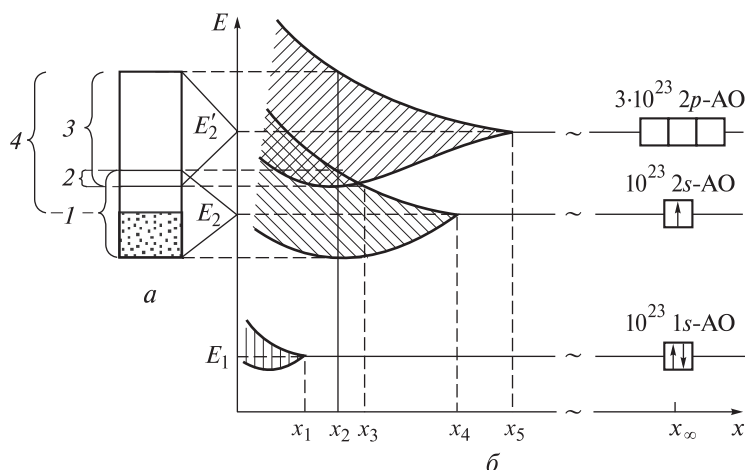


Рис. 1.7. Зонная структура (а), возникновение и перекрытие энергетических зон (б) кристалла лития:

1 — наполовину заполненная электронами валентная $2s$ -зона; 2 — область перекрытия валентной $2s$ -зоны и вакантной $2p$ -зоны; 3 — вакантная $2p$ -зона; 4 — зона проводимости

Поскольку $1s$ -АО в изолированных атомах лития полностью заполнены, то и МО, получаемые из них, также полностью заполнены. Электроны этих МО, не принимая участия в образовании связей и, таким образом, являясь частью положительно заряженных атомных остовов, при рассмотрении образования связи во внимание не принимаются. Атомы лития имеют по одному валентному электрону, находящемуся на $2s$ -АО. Если в кристалле лития содержится 10^{23} атомов, то взаимодействие 10^{23} $2s$ -АО приводит к возникновению зоны, состоящей из 10^{23} делокализованных МО, каждая из которых способна принять до двух электронов, так что в пределах указанной зоны может находиться $2 \cdot 10^{23}$ электронов. Понятно, что в кристалле имеется ровно столько электронов, чтобы заполнить только нижнюю половину $2s$ -энергетической зоны. А поскольку МО делокализованы, то ни одному из указанных электронов не приходится располагаться на разрыхляющей МО, т. е. эти электроны заполняют нижнюю часть зоны. Наличие частично заполненной валентной зоны делокализованных МО и ее перекрытие с вакантной зоной объясняют химическую связь и электрическую проводимость металлов. Электроны на заполненных МО нижней части валентной зоны перемещаются по кристаллу хаотически, так что их движение не приводит к результирующему разделению на электроны и положительные ионы в кристалле металла. Чтобы металл проводил электрический ток, электроны должны быть возбуждены на незаполненные делокализованные МО таким образом, чтобы их движение в одном

направлении компенсировалось электронами, движущимися в противоположном направлении, не полностью. Такое согласованное движение электронов возможно только при наложении разности потенциалов между двумя точками металлического образца. Тогда электроны возбуждаются на незанятые делокализованные МО, принадлежащие к этой же энергетической зоне ($2s$ -зона у лития) и обладающие несколько более высокой энергией. Этим и объясняется электрическая проводимость металлов.

Как ясно из электронной формулы ${}^4\text{Be}: 1s^2 2s^2 2p^0$, в изолированном атоме бериллия, в отличие от атома лития, имеется ровно столько электронов, чтобы полностью заполнить его $1s$ - и $2s$ -АО. Поэтому в кристаллическом бериллии имеется такое количество электронов, что они полностью заполняют его валентную $2s$ -энергетическую зону делокализованных МО (рис. 1.8). Если бы вакантная $2p$ -зона не перекрывалась с $2s$ -зоной, металлический бериллий не обладал бы хорошей электрической проводимостью, потому что для перемещения свободных электронов в его кристалле потребовалось бы энергия их возбуждения в $2p$ -зону, равная интервалу между $2s$ - и $2p$ -зонами. Однако эти две зоны в кристалле бериллия перекрываются, и, таким образом, у него появляются незанятые делокализованные МО, распо-

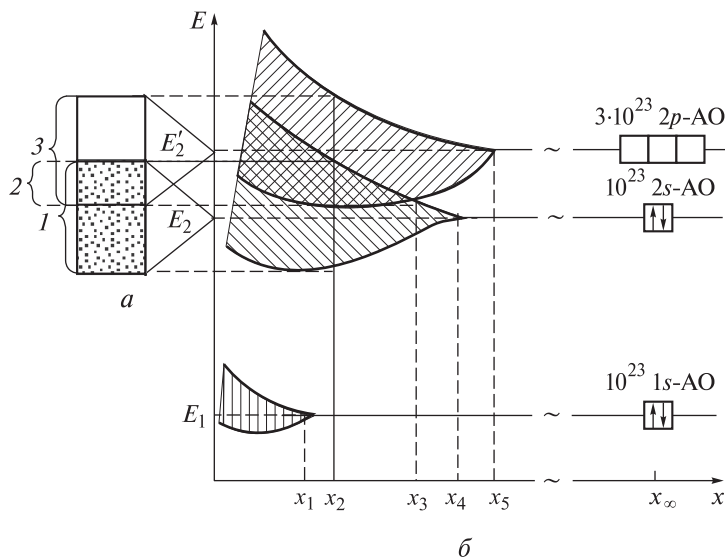


Рис. 1.8. Зонная структура (а), возникновение и перекрывание энергетических зон (б) кристалла бериллия:

1 — валентная $2s$ -зона (зона полностью заполнена электронами делокализованных МО, образованных из $2s$ -АО); 2 — область перекрывания валентной $2s$ - и вакантной $2p$ -зон; 3 — зона проводимости (зона не занятых электронами делокализованных МО, образованных из $2p$ -АО)

ложенные на бесконечно малом расстоянии над высшими заполненными МО. Благодаря этому бериллий является металлическим проводником.

На рис. 1.9 для сравнения приведена схема возникновения и перекрытия всех энергетических зон в кристалле кремния — элемента-неметалла, являющегося, так же как и s -металлы, проводником первого рода, т. е. электронным проводником, но относящегося к классу полупроводников. Его зонную структуру трактуют упрощенно. В действительности структура зоны проводимости и валентной зоны более сложная.

Особенностью зонной структуры кремния является то, что при образовании кристаллической решетки, начиная с некоторого межатомного расстояния x_2 ($x_2 > x_1 = r$), наблюдается sp^3 -гибридизация АО, что приводит не просто к перекрытию $3s$ - и $3p$ -зон, а к практически полному их слиянию с образованием единой sp^3 -гибридной валентной зоны. В кристаллическом кремнии каждый атом образует четыре направленные к вершинам тетраэдра насыщенные ковалентные связи, достраивая таким образом свою валентную

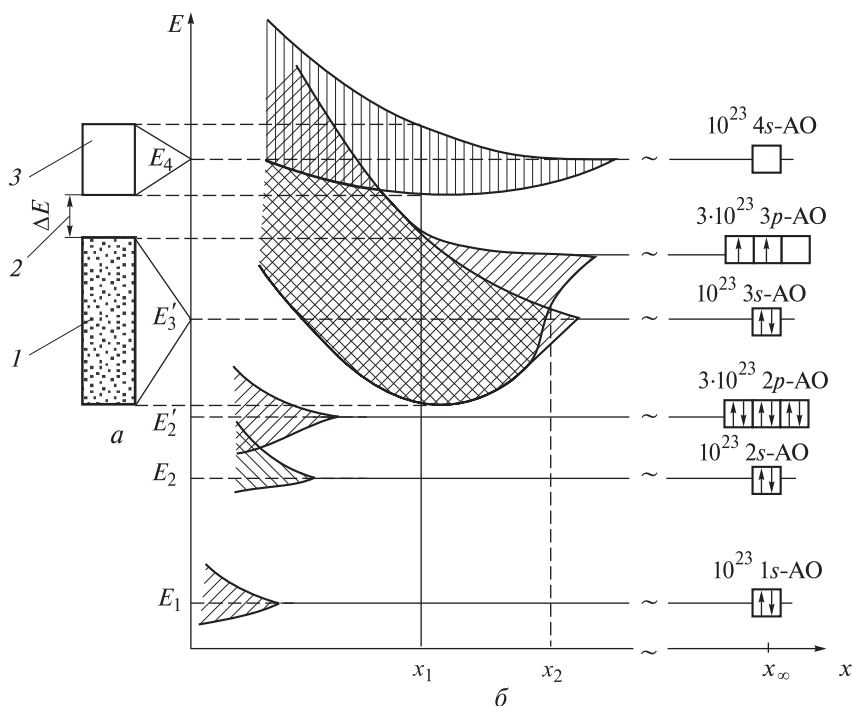


Рис. 1.9. Зонная структура (а), возникновение и перекрытие энергетических зон (б) кристалла кремния:

1 — sp^3 -гибридная валентная зона; 2 — запрещенная зона энергий, или межзонная щель шириной ΔE ; 3 — вакантная $4s$ -зона, или зона проводимости

оболочку до октета. При этом в sp^3 -гибридной валентной зоне все восемь N -состояний оказываются занятыми.

Еще одной характерной особенностью зонной структуры кремния является то, что вакантная $4s$ -зона не перекрывается с валентной на межатомных расстояниях $x_1 = r$, а отделена от нее *запрещенной зоной энергии*, или *межзонной щелью*. Электроны, находящиеся в валентной зоне, не участвуют в электрической проводимости, так как все состояния в этой зоне заняты. Чтобы это участие осуществлялось, необходимо перевести их в вакантную $4s$ -зону, называемую зоной проводимости, сообщив им энергию (нагреванием, облучением и т. п.), равную ΔE (см. рис. 1.9). Возбужденные таким образом электроны, попадая в эту зону, становятся способными участвовать в электрической проводимости. Энергетический промежуток между нижним краем зоны проводимости и верхним краем валентной зоны (ΔE) называют *шириной запрещенной зоны*. Это важнейшая характеристика кристаллического вещества. В зависимости от значения ΔE все кристаллические вещества подразделяют на три класса:

1) *металлы*, у которых $\Delta E = 0$, так как заполненная и свободная зоны перекрываются между собой и валентная зона, по сути, одновременно является и зоной проводимости; именно способность валентных электронов в металлах свободно перемещаться по всему объему кристалла и обуславливает их высокие электро- и теплопроводность;

2) *изоляторы*, или *диэлектрики*, у которых $\Delta E > 4$ эВ, например, алмаз ($\Delta E = 5,1$ эВ), кварц ($\Delta E = 5,2$ эВ), многие типичные соли, т. е. вещества с большой шириной запрещенной зоны, что не позволяет нагреванием или облучением возбудить в них электрическую проводимость; это объясняется тем, что энергия теплового возбуждения электронов при нагревании даже до температуры плавления ($E_k = (3/2)kT_{пл}$) недостаточна для преодоления запрещенной зоны: при нагревании кристалл расплавится прежде, чем возникнет электронная проводимость;

3) *полупроводники*, у которых $0,1 \text{ эВ} < \Delta E < 4,0 \text{ эВ}$, например, германий ($\Delta E = 0,78$ эВ), кремний ($\Delta E = 1,14$ эВ), бинарные соединения элементов 2-й и 16-й, 13-й и 15-й групп Периодической системы, т. е. вещества с промежуточным значением ширины запрещенной зоны. Электрическая проводимость этих кристаллов при комнатной температуре обычно невелика, а при $T = 0$ К они ведут себя подобно изоляторам. Однако при повышении температуры часть электронов приобретает энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны, в результате чего электрическая проводимость резко возрастает. Температурная зависимость последней у полупроводников противоположна таковой у металлов. В этом и заключается принципиальное различие этих веществ. К тому же электрическая проводимость полупроводников очень чувствительна к дефектам строения кристаллов и к нарушению состава, что также сильно отличает их от металлов. Легированием

полупроводников, т. е. введением в них примесных атомов других элементов, можно создавать или увеличивать их проводимость.

Примесная проводимость полупроводников возникает при наличии только строго определенной примеси, например, примеси, валентность атомов которой отличается от валентности основных атомов на единицу либо в большую, либо в меньшую сторону. В соответствии с этим примеси в полупроводниках принято подразделять на донорные и акцепторные. *Донорные* имеют большую валентность и создают электронную проводимость. Их называют еще *примесями n-типа*. Примером полупроводника с таким механизмом проводимости является кристалл германия (валентность IV), легированный фосфором (валентность V) (рис. 1.10, а). Фосфор имеет лишний электрон, который не будет ковалентно связан в кристалле, а следовательно, может легко отщепляться.

Введение примесей с большей валентностью искажает поле кристаллической решетки и приводит к возникновению в запрещенной зоне примесных энергетических уровней, которые при введении примесей n-типа расположены около «дна» зоны проводимости. Носителями заряда в этом случае являются только электроны, и при увеличении температуры их количество при переходе из примесной зоны в зону проводимости возрастает. Со временем примесные уровни истощаются и увеличение электрической проводимости возможно только за счет собственной проводимости полупроводника. *Уровень Ферми* (максимальный уровень, на котором есть электроны) в полупроводниках n-типа располагается в верхней половине запрещенной зоны и с возрастанием температуры смещается к ее середине.

Акцепторные примеси имеют меньшую валентность и создают так называемую дырочную проводимость. Их называют еще *примесями p-типа*. В качестве примера полупроводника с таким механизмом проводимости может выступать кристалл кремния (валентность IV), легированный бором

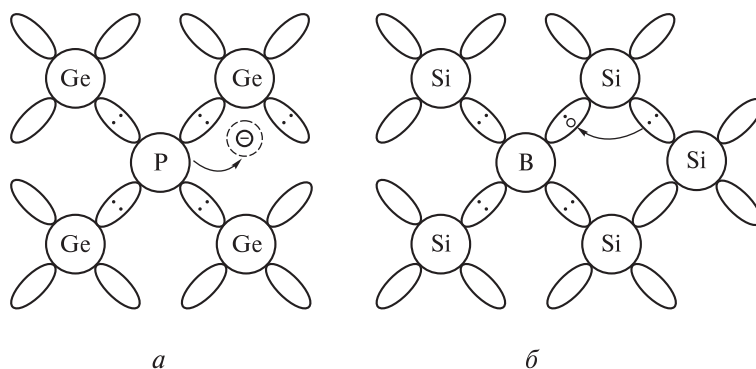


Рис. 1.10. Механизм возникновения проводимости n- (а) и p- (б) типов в легированных полупроводниках

(валентность III) (рис. 1.10, б). В силу того что атом бора имеет лишь три электрона для образования связей с четырехвалентным кремнием, он захватывает электрон от соседней ковалентной связи. Так на месте ушедшего электрона образуется *дырка*, которая является носителем тока и может свободно перемещаться по кристаллу.

При введении примесей с меньшей валентностью образуется примесный (свободный от электронов) уровень «потолка» валентной зоны. Электрон, приходя на этот уровень, создает дырку на новом месте, она перемещается под действием поля кристаллической решетки. Носителями заряда в этом случае являются только дырки, и при увеличении температуры ими заполняется примесная зона, так что дальнейшее увеличение электрической проводимости возможно только за счет собственной проводимости полупроводника. Уровень Ферми в полупроводниках *p*-типа располагается в нижней половине запрещенной зоны и с возрастанием температуры, как и в предыдущем случае, смещается к середине запрещенной зоны.

Зонная теория, позволяющая интерпретировать электрическую проводимость металлов, не дает никаких объяснений относительно их температурной зависимости. Это успешно делает другая теория — квантовая теория металлов.

Понятие об «электронном газе». Квантовая теория металлов. Наиболее специфическим свойством металлов, определяемым природой металлической связи и качественно отличающим их от других веществ в конденсированном состоянии, является *отрицательный температурный коэффициент электрической проводимости*. Это означает, что с возрастанием температуры электрическая проводимость металлов уменьшается. Поскольку носителями электричества в них являются обобществленные электроны, то, следовательно, эти электроны, называемые в соответствии с выполняемой ими функцией еще *электронами проводимости*, обладают особыми свойствами и специфическим поведением. Они, более или менее свободно перемещаясь в пространстве между катионами (атомными остовами), обуславливают металлическую электронную проводимость. Применив к электронам проводимости кинетическую теорию газов, П. Друде и Х.А. Лоренц ввели представление о них как об «электронном газе» в металле по аналогии с молекулами газообразного вещества, совершающего хаотическое движение. Такой подход позволил объяснить закон Ома и связь электрической проводимости с теплопроводностью (закон Видемана — Франца) по отношению к металлам.

Поскольку металлы обычно имеют высокую температуру плавления и высокую плотность, особенно по сравнению с молекулярными кристаллами, следует сделать вывод, что «электронный газ» очень прочно связывает положительные ионы в кристалле металла в единое целое. Простая модель ме-

таллической связи, основанная на представлении об «электронном газе», согласуется также с двумя другими взаимосвязанными характерными свойствами металлов — их *ковкостью* и *пластичностью*. Ковкое вещество легко поддается расплющиванию молотом в тонкие листы; пластичное вещество можно вытягивать в тонкую проволоку. Для того чтобы такая обработка металлов с изменением формы происходила без разрушения, атомные плоскости кристалла должны легко скользить одна по другой. Такое смещение атомов не вызывает появления больших сил отталкивания в металлах, потому что слой подвижного «электронного газа» постоянно смягчает перемещение положительных ионов, экранируя их друг от друга. Совсем по-иному обстоит дело в ионных кристаллах: валентные электроны у ионов прочно связаны с ядром и химическая связь почти полностью обусловлена электростатическим притяжением между противоположно заряженными ионами. Сдвиг ионных слоев в таких кристаллах приводит к сближению ионов одинакового заряда и вызывает сильное отталкивание между ними, в результате чего кристалл разрушается.

Остается необъясненным главное отличие металлов от других твердых тел, а именно температурная зависимость их электрической проводимости. В соответствии с теорией свободных электронов Друде — Лоренца кинетическая энергия E_k металлов определяется соотношением

$$E_k = \frac{3}{2} kT,$$

в котором k — постоянная Больцмана; T — температура. Учитывая, что

$$E_k = \frac{mr^2}{2},$$

получают выражение для скорости электронов r :

$$r = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

где m — масса электрона.

Из этого выражения следует, что с увеличением температуры скорость движения электронов, а вместе с ней и электрическая проводимость должны возрастать, однако электрическая проводимость падает. В этом и заключается еще одна характерная особенность металлов.

Поведение электронов проводимости правильно описывать квантовой теорией металлов, которая представляет собой приложение статистики к металлам. Основные положения этой теории следующие:

- 1) электроны системы являются неразличимыми;

2) требуется обязательное выполнение принципа Паули: в любой многоэлектронной системе в данном состоянии, определяемом набором четырех квантовых чисел, не может находиться более одного электрона с одной и той же ориентацией спина;

3) изменение состояния электрона определяется изменением хотя бы одного из четырех квантовых чисел.

Квантовая теория металлов позволяет вывести уравнение для расчета энергии Ферми E_0 — максимальной энергии, которую имеют электроны в металлах при $T = 0$ К:

$$E_0 = 36,1 \left(\frac{n_0}{V_0} \right)^{2/3},$$

где n_0 — число электронов проводимости, приходящихся на один атом; V_0 — молярный объем металла.

Эта энергия, рассчитанная по приведенному уравнению, для металлов 1-й группы Периодической системы, у которых $n_0 = 1$, составляет несколько электрон-вольт, что на два порядка выше средней энергии электронов при комнатной температуре, найденной по классической теории «электронного газа» — кинетической теории газов. Отсюда следует, что повышение температуры практически не влияет на скорость электронов. Такое состояние системы называется *вырожденным*. Следовательно, в металлах электроны проводимости энергетически вырождены. Именно вырождение электронов и служит главной причиной уменьшения электрической проводимости металлов с повышением температуры. Это объясняется тем, что с возрастанием температуры увеличиваются частота и амплитуда колебаний атомных остовов, расположенных в узлах кристаллической решетки, а следовательно, учащаются их столкновения с электронами проводимости, т. е. происходит более интенсивное рассеяние электронов. Вследствие этого сокращается длина свободного пробега электронов, т. е. уменьшается их подвижность. Колебания атомных остовов решетки в современной физике уподобляют стоячим звуковым волнам, кванты которых называют *фононами*. С повышением температуры энергия фононов возрастает, а вместе с ней увеличивается и рассеяние электронов на фононах. Таким образом, температурный ход электрической проводимости у металлов, т. е. ее снижение с возрастанием температуры, обусловлен уменьшением подвижности электронов проводимости при практически неизменной их концентрации.

2 ♦ Строение металлических кристаллов

Изучением симметрии, строения, образования и свойств кристаллов занимается *кристаллография* — наука о кристаллическом состоянии вещества. Совокупность методов описания внешних форм кристаллов и их закономерности составляют содержание *геометрической кристаллографии*. *Структурная кристаллография* изучает атомно-молекулярное строение кристалла методами электроно- и нейтронографии, а также рентгеноструктурного анализа (последний метод является самым строгим). *Кристаллохимия* как раздел кристаллографии изучает зависимость структуры и свойств кристаллов от их химического состава в двух аспектах: *стереохимическом* и *кристаллоструктурном*. В первом случае обсуждаются кратчайшие межатомные расстояния и валентные углы, рассматриваются координационные числа и координационные многогранники, во втором — анализируется относительное расположение атомов, молекул и других фрагментов структуры в пространстве кристаллического вещества. В кристаллохимии исследованы десятки тысяч кристаллических веществ, в том числе таких сложных, как белки и нуклеиновые кислоты.

2.1. Введение в кристаллографию

В основе геометрической кристаллографии лежат три основных закона:

1) *закон постоянства симметрии*: все кристаллы одного минерального вида имеют одну и ту же симметрию;

2) *закон постоянства углов между гранями*: угол между двумя соответствующими гранями данной формы постоянен для всех кристаллов данного минерала;

3) *закон рациональных отношений Гаюи*, или *закон целых чисел*, устанавливает связь между внешней формой кристалла и закономерностями его внутреннего строения: если в качестве трех координатных осей выбрать ребра кристалла, то взаимные наклоны граней кристалла таковы, что отрезки, отсекаемые ими на осях координат, соотносятся как целые числа. Согласно этому закону, числа, по которым вторичные формы выводятся из основной формы, всегда рациональны и просты, например 2, 3, 5 и т. д.

Основные понятия и определения кристаллографии. Центральным понятием геометрической кристаллографии является понятие *кристаллической структуры*, под которой понимают пространственное расположение атомов в кристаллическом веществе. Как правило,

говоря о кристаллической структуре, подразумевают среднее по времени расположение атомных ядер (*статическая модель*); при более полном рассмотрении включают и сведения об амплитудах и частотах колебаний атомов (*динамическая модель*). По характеру химических связей, присутствующих в веществах, кристаллические структуры подразделяют на *гомодесмические* и *гетеродесмические*. У первых атомы соединены одинаковыми химическими связями так, что все объединенные атомы образуют пространственный каркас. Гомодесмические структуры имеют металлы, ионные соединения (например, хлорид натрия NaCl , магнезиальная шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, или MgAl_2O_4), ковалентные вещества (например, алмаз). Для вторых характерно наличие структурных фрагментов, внутри которых атомы соединены наиболее прочными (чаще всего ковалентными) связями; атомы, принадлежащие различным структурным фрагментам, связаны гораздо слабее. Примерами гетеродесмических структур являются молекулярные органические кристаллы (внутри молекулы — прочные ковалентные связи, между молекулами — слабые силы Ван-дер-Ваальса и (или) водородные связи), неорганические кристаллы, у которых прочные структурные группировки составлены из анионов типа SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} или молекул CO_2 , I_2 и др. Эти группировки пространственно ограничены в трех измерениях. Кристаллическая структура, будучи индивидуальной для каждого вещества, является одним из основных физико-химических свойств.

Кристаллические тела представляют собой совокупность огромного числа частиц, упорядоченно расположенных в определенных местах пространства и образующих кристаллическую решетку. Под упорядоченным расположением частиц понимают свойство *пространственной периодичности*, или *трансляционной симметрии*, которым обладает кристаллическая решетка. Иначе говоря, существуют три не лежащих в одной плоскости вектора a , b , c , параллельных выбранным осям x , y , z , при перемещении вдоль которых, т. е. при параллельном переносе всего кристалла как единого целого, называемом *трансляцией*, на длину любого из них или кратную им длину, кристалл совмещается сам с собой. Если под a , b и c понимать наименьшие их значения при трансляции кристаллической решетки, то они будут называться *трансляционными периодами решетки* (или *периодами идентичности*). В общем случае эти векторы называют *кристаллографическими координатными осями*. С их помощью описывают кристаллографические решетки.

Кристаллографические координатные оси в отличие от обычных координатных осей имеют конечный размер и могут располагаться под углами α , β и γ , отличными от 90° (рис. 2.1). Точки, образующие кристаллическую решетку и являющиеся центрами тяжести частиц, называют *узлами*. Чаще всего они совпадают с положениями атомов в кристалле или с центрами групп атомов (молекул, комплексных ионов, фрагментов структуры).

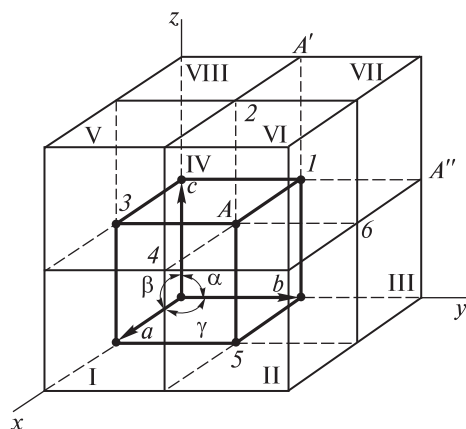


Рис. 2.1. Система кристаллографических координатных осей (a , b , c) и схема построения идеальной кристаллической решетки из элементарных ячеек (I–VIII) с обозначением периодов идентичности (a , b , c) решетки и углов между ними (α , β , γ):
1–6 — частицы; A , A' , A'' — эквивалентные пространственные частицы

Однако в структуре некоторых кристаллов такого совпадения не наблюдается, например в кристаллах иода и бензола. Прямая линия, проведенная через любые два узла, пройдет и через другие подобные узлы, расположенные на одинаковом расстоянии друг от друга.

Кристаллическая решетка построена из периодически повторяющихся совершенно одинаковых структурных единиц, индивидуальных для каждого кристалла и называемых *элементарными*, или *кристаллическими*, *ячейками* (см. рис. 2.1). Элементарная ячейка — это наименьшая часть кристаллической решетки, включающая все элементы симметрии, которыми обладает данный кристалл. Вершины элементарной ячейки есть узлы кристаллической решетки. В трехмерном пространстве любая элементарная ячейка кристаллической решетки представляет собой параллелепипед, содержащий как минимум восемь узлов. Оси a и b определяют длину ребер в его основании, а ось c — высоту. Углы α , β и γ , под которыми располагаются кристаллографические оси, характеризуют *сингонию*, или *сходноугольность*, кристаллической решетки.

На рис. 2.1 видно, что элементарная ячейка периодически повторяется в пространстве множество раз при переносе ее на расстояния a , b , c в направлении соответствующих векторов. Это свойство определяет дальний порядок кристаллической решетки: например, определенный атом, или ион, или вся элементарная ячейка встречается в этом направлении через равные промежутки. Элементарная ячейка является как бы «строительным блоком», который сам содержит определенное число частиц. Любой частице в элементарной ячейке соответствует пространственно эквивалентная частица в другой такой же элементарной ячейке того же кристалла (на рис. 2.1 они отмечены как A , A' , A''). Все элементарные ячейки соприкасаются гранями. Конечная внешняя форма кристалла не всегда соответствует форме элемен-

тарной ячейки, но направление кристаллографических осей определяется формой элементарной ячейки.

Длины ребер параллелепипеда a , b и c , а также углы α , β и γ называются *параметрами* элементарной ячейки. Их значения — индивидуальные характеристики конкретного кристалла. Если кристаллические решетки стереометрически (пространственно) одинаковы или сходны (имеют одинаковую симметрию), то геометрическое различие между ними заключается, в частности, в разных расстояниях между частицами, занимающими узлы кристаллической решетки. Расстояния между частицами, а также углы геометрических многогранников определяют физическими методами. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своими параметрами кристаллической решетки, своей кристаллической структурой, строго определенным расположением частиц вещества в трехмерном пространстве.

Кристаллы в отличие от некристаллов (аморфных и стеклообразных веществ) обладают *анизотропией*, или *векториальностью*, свойств. У них многие так называемые *векторные* свойства (электро- и теплопроводность, прочность, термическое расширение, скорость роста, растворение, травление и т. д.) зависят от направления и подчиняются *закону анизотропии*, который гласит: *векторные свойства кристаллического вещества в любой точке объема в параллельных и симметричных направлениях одинаковы, а в других направлениях различны*. Этим законом, справедливым для всех без исключения кристаллов, руководствуются в производстве оптических квантовых генераторов, в различных технологических процессах обработки монокристаллов полупроводников, например при резании их по определенным плоскостям, травлении и т. п. Однако теплоемкость, плотность и прочие *скалярные* свойства у всех веществ не зависят от направления. Явление анизотропии обусловливается особенностями внутреннего строения кристаллов и проявляется в других их свойствах (лучепреломление, пьезо- и пьезоэлектрические эффекты и др.).

Анизотропия скорости роста отдельных граней кристалла вызывает многообразие кристаллических форм. В связи с этим одно и то же кристаллическое вещество при различных способах его получения может иметь разную структуру, образовывать разные по форме и симметрии кристаллы. Это явление получило название полиморфизма, или многоформенности. Итак, *полиморфизм* — способность кристаллов существовать без изменения химического состава в нескольких кристаллических формах с различными структурой и свойствами. Кристаллические формы одного и того же вещества называют *полиморфными модификациями*, а их взаимные превращения — *полиморфными переходами*. Последние бывают *обратимыми*, или *энантиотропными*, и *необратимыми*, или *монотропными*. Полиморфные переходы происходят при нагревании или при увеличении давления либо при одновременном воздействии этих двух факторов и сопровождаются

выделением или поглощением теплоты, скачкообразным изменением внутренней энергии, энтропии и физических свойств (электро- и теплопроводности, плотности и др.). Каждая из полиморфных модификаций представляет собой отдельную фазу вещества.

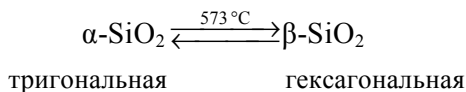
Полиморфизм кристаллов простых веществ называют аллотропией. *Аллотропия* — способность химических элементов существовать в виде двух и более простых веществ, различных по строению и свойствам. Она может быть обусловлена образованием молекул с разным числом атомов (например, O_2 и O_3) или различной структурой кристаллов (например, C). В последнем случае аллотропию считают разновидностью полиморфизма. *Аллотропные модификации*, или *аллотропы*, имеются примерно у половины химических элементов. У аллотропных модификаций также существуют энантио- и монотропные переходы.

Полиморфные и аллотропные модификации вещества, начиная с низкотемпературных, обозначают буквами греческого алфавита (α , β , γ и т. д.). Превращение низкотемпературной модификации в высокотемпературную протекает с поглощением теплоты. Некоторые соединения и простые вещества имеют более двух модификаций, например у оксида кремния SiO_2 их 10, у фторида кальция CaF_2 — шесть, у углерода C — четыре (алмаз, графит, карбин и фуллерен), у железа Fe — три.

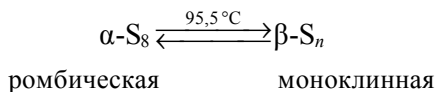
В настоящее время идет спор об аллотропии и аллотропных модификациях углерода: карбинов — два, а фуллерены известны от C_{20} до C_{540} , и каждый из них является аллотропной модификацией. А еще существует «море» графитовых (графеновых) нанотрубок.

Примерами энантиотропного перехода одной модификации в другую являются:

а) превращение при $t = 573^\circ C$ модификации диоксида кремния $\alpha-SiO_2$, кристаллизующейся в тригональной сингонии, в модификацию $\beta-SiO_2$, имеющую гексагональную кристаллическую решетку:



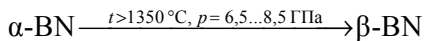
б) превращение ромбической серы $\alpha-S_8$ в серу моноклинную $\beta-S_n$:



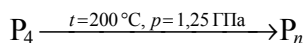
К монотропным переходам принадлежат:

а) превращение в присутствии натрия в качестве катализатора нитрида бора BN — мягкого белого графитоподобного вещества, кристаллизующегося в гексагональной сингонии (α -модификация — белый графит), в нитрид бора кубической сингонии (β -модификация — *эльбор*, в США называемый

боразоном) с твердостью, равной твердости алмаза, но с большей стойкостью к окислению:



б) превращение неустойчивой (метастабильной) модификации белого фосфора, состоящего из молекул P_4 и имеющего плотность $1,8 \text{ г/см}^3$, в наиболее устойчивую (стабильную) модификацию — черный фосфор с плотностью $2,6 \text{ г/см}^3$, состоящий из цепей состава P_n и имеющий слоистую структуру:



Часто вещество может существовать в форме метастабильной модификации длительное время, как, например, переохлажденные жидкости. Для некоторых веществ превращение метастабильной модификации в стабильную можно осуществить простыми приемами. Например, при нагревании красной модификации иодида ртути $\alpha\text{-HgI}_2$ до температуры 127°C она переходит в желтую модификацию $\beta\text{-HgI}_2$. При охлаждении желтая модификация не изменяет своей окраски, но при растирании тотчас же образуется красная модификация.

Некоторые вещества, близкие по составу и химической природе, по размерам частиц и свойствам, кристаллизуются в одинаковой форме. Сходство внешней формы кристаллов является следствием изоструктурности, т. е. сходного пространственного расположения частиц. Способность различных веществ существовать в одной и той же кристаллической форме называется *изоморфизмом*, или *равноформенностью*, а вещества, имеющие кристаллическую решетку одного типа, — *изоморфными*. Например, изоморфные нитрат натрия NaNO_3 и карбонат кальция CaCO_3 имеют ромбоэдрическую кристаллическую решетку. Кристаллические решетки изоморфных веществ отличаются необычной динамической лабильностью, т. е. взаимозаменяемостью отдельных частиц. Эта взаимозаменяемость возможна при условии, что частицы различаются размерами (объемом, диаметром, радиусом) не более чем на 15 %. Так, у серебра и золота атомные радиусы одинаковы, у кремния и германия близки друг к другу, близки они и у алюминия и хрома в соединениях, где эти элементы трехвалентны. Поэтому кристаллы Ag и Au, Si и Ge, Al_2O_3 и Cr_2O_3 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ являются попарно изоморфными. Характерная особенность изоморфных веществ — их способность совместно кристаллизоваться из растворов или расплавов с образованием *однородных твердых растворов замещения* или *внедрения* — смешанных кристаллов переменного состава, содержащих частицы обоих веществ. В отличие от механической смеси твердый раствор является однофазной двух- или трехкомпонентной системой переменного состава, имеющей кристаллическую решетку, характерную для какого-либо одного компонента. Из приведенных выше

примеров ясно, что компонентами могут быть как простые, так и сложные вещества. Твердые растворы называют *непрерывными*, если они образуются при любом соотношении реагентов.

Элементы и операции симметрии, виды кристаллографических систем. Соотношения между параметрами элементарной ячейки, а также расположение частиц (атомов, молекул) относительно узлов кристаллической решетки определяются законами внутреннего строения кристаллов — законами симметрии. *Симметрия* есть общее свойство системы, проявляющееся в неизменности некоторых ее характеристик при каких-либо преобразованиях. Классификация кристаллов осуществляется как раз на основе их симметрии, которую известный русский кристаллограф Е.С. Федоров определил так: «*Симметрия* есть свойство геометрических фигур... в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением».

Симметрия характеризуется элементами и операциями (рис. 2.2). *Операцией* симметрии называют операцию совмещения точки (или части фигуры) с другой точкой (или частью фигуры), например поворот тела на некоторый угол или какое-либо другое изменение его положения, в результате которого тело переходит в положение, ничем не отличающееся от первоначального. Обе совмещаемые части фигуры симметричны. Операции подразделяют на открытые и закрытые. *Элемент* симметрии — это воображаемый геометрический элемент, с помощью которого осуществляется операция симметрии, или, по-другому, это геометрический объект (точка, прямая линия, плоскость и др.), относительно которого изменяется положение тела. Элементы, как и операции симметрии, подразделяют на открытые и закры-

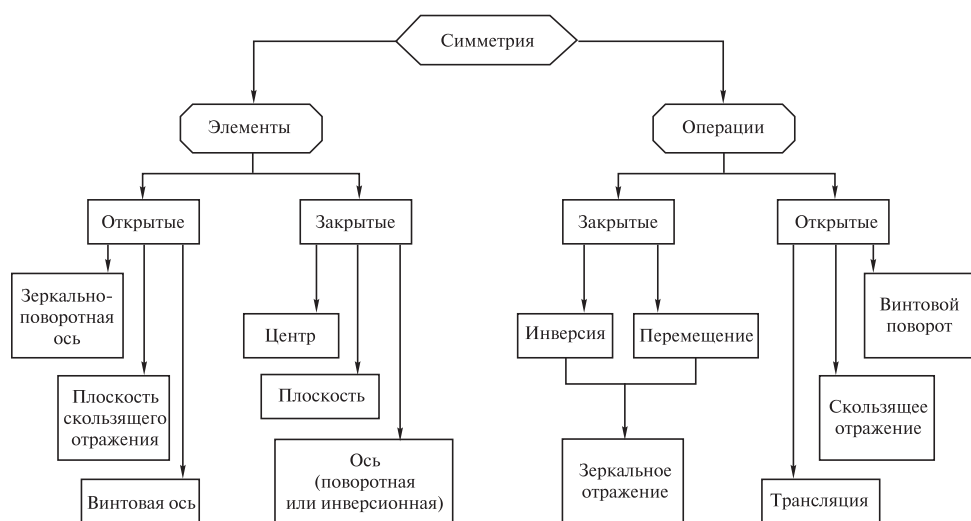


Рис. 2.2. Схема классификации элементов и операций симметрии

тые (см. рис. 2.2). Важнейшими закрытыми элементами симметрии являются оси, плоскости и центр симметрии. *Закрытыми* их называют потому, что они относятся к конечным фигурам и телам и характеризуют различные преобразования, исключая трансляцию — простейшую открытую операцию симметрии. *Открытыми* называют операции симметрии, связанные со сдвигом тела относительно первоначального положения. Им соответствуют *открытые* элементы симметрии. Последние свойственны только бесконечным телам, поскольку их действие не приводит к возвращению тел в исходное положение. Комбинации трансляции с поворотными осями симметрии и плоскостями зеркального отражения приводят к новым открытым элементам — винтовым осям симметрии и плоскостям скользящего отражения.

Для обозначения элементов симметрии используются две системы:

- а) *международная (Германа — Могена)*, основанная на инверсионных осях и применяющаяся в кристаллографии, в частности в кристаллохимии;
- б) *Шенфлиса*, базирующаяся на зеркально-поворотных осях и нашедшая применение в математике и теоретической физике (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Обозначение закрытых элементов симметрии

Название элемента симметрии (осуществляемая с его помощью операция симметрии)	Символ элемента симметрии	
	международный	по Шенфлису
Ось симметрии N -го порядка (поворот вокруг оси на угол $\alpha = 360/N$)	$N(1, 2, 3, \dots)$	$C_N(C_1, C_2, C_3, \dots)$
Плоскость симметрии (зеркальное отражение в плоскости)	m	σ
Центр симметрии (инверсии) (отражение в точке)	\bar{I}	i
Инверсионная ось симметрии N -го порядка (поворот вокруг оси на угол $\alpha = 360/N$ и отражение в точке)	$\bar{N}(\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \dots)$	—
Зеркально-поворотная ось симметрии N -го порядка (поворот вокруг оси на угол $\alpha = 360/N$ и отражение в плоскости, перпендикулярной оси)	—	$S_N(S_1, S_2, S_3, \dots)$

Осью симметрии называют всякую проходящую через тело прямую линию, при повороте вокруг которой на угол 360° тело совпадает само с собой N раз, т. е. приходит в положение, не отличающееся от первоначального; N называют *порядком* оси симметрии, который определяют следующим образом: если тело пришло в положение, не отличающееся от первоначального при повороте на угол α , то порядок оси $N = 360/\alpha$.

Из этого выражения следует, что ось симметрии 2-го порядка соответствует операции поворота на угол 180° , 3-го порядка — на угол 120° , 4-го порядка — на угол 90° и т. д. Оси симметрии бывают 1-, 2-, 3-, 4- и 6-го порядков. На рис. 2.3 показаны оси симметрии 2-го (*а*) и 4-го (*б*) порядков для куба и октаэдра; для куба число осей симметрии 2-го порядка больше — их шесть. У него имеются еще четыре оси симметрии 3-го порядка. Любое тело обладает осью симметрии 1-го порядка, т. е. совмещается само с собой при повороте на угол 360° вокруг любой прямой, проходящей через центр тяжести этого тела. Ось симметрии свидетельствует о нескольких операциях симметрии, присущих данному телу. Например, ось симметрии 4-го порядка отражает повороты на углы 90° , 180° , 270° , 360° , -90° , -180° , -270° и -360° . Так, два поворота на угол 90° каждый или один поворот на угол 180° дают один и тот же результат; три поворота на угол 90° каждый или один поворот на угол 270° приводят к одинаковому положению тела и т. д. Степени симметрии (совокупности всех элементов симметрии) куба и октаэдра совпадают.

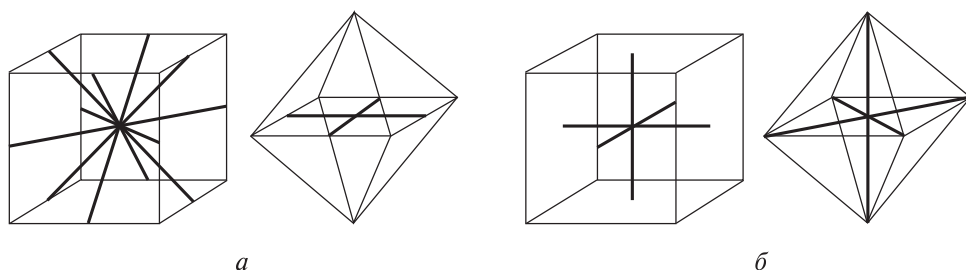


Рис. 2.3. Оси симметрии 2-го (*а*) и 4-го (*б*) порядков в кубе и октаэдре соответственно

Плоскость симметрии — воображаемая плоскость, делящая кристалл на две части, каждая из которых является зеркальным отражением другой. В соответствии с определением этот элемент симметрии соответствует операции зеркального отражения в плоскость. На рис. 2.4 видно, что плоскости симметрии у куба и октаэдра аналогичны, и их девять.

Центром симметрии называют точку внутри объемной фигуры, делящую пополам всякую проходящую через нее прямую, проведенную до пересечения с гранями фигуры. Этот элемент симметрии соответствует такой операции симметрии, при которой всякая точка с координатами (x, y, z) преобразуется в точку с координатами $(-x, -y, -z)$ при условии совпадения с этим элементом системы координат. У куба центр симметрии совпадает с его геометрическим центром.

Ограничений на элементы симметрии для молекул не существует, их оси симметрии могут иметь и бесконечный порядок. Кристаллы, в отличие от молекул, являются телами, которые можно рассматривать как

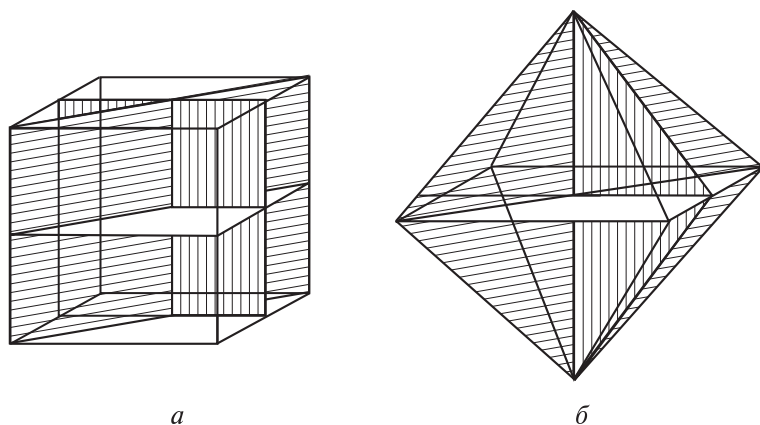


Рис. 2.4. Плоскости симметрии в кубе (а) и в октаэдре (б)

бесконечные периодические образования. Вследствие этого число возможных элементов симметрии в них ограничено. Так, в кристаллах отсутствуют оси симметрии не только 5-го, но и выше 6-го порядка. Аналогичные ограничения накладываются в кристаллах и на инверсионные оси. Еще одной особенностью кристаллов является то, что для них характерна и трансляция, свойственная только бесконечным периодическим образованиям, и поэтому отсутствует у конечных тел и фигур, а следовательно, и у молекул.

Набор элементов симметрии, которым обладают молекула, многогранник или другое физическое тело, называют *группой* симметрии. Группу симметрии, состоящую из закрытых элементов симметрии, называют *точечной группой* симметрии. При действии на тело закрытых элементов симметрии хотя бы одна точка этого тела (центр) остается на месте и не перемещается. Группы симметрии образуются из элементов по определенным законам. Действие одного из элементов симметрии группы на другой должно приводить к совпадению элемента с самим собой или к получению эквивалентного элемента симметрии. Поочередное действие двух элементов, принадлежащих одной группе симметрии, эквивалентно действию одного из элементов этой группы. Число групп, описывающих симметрию молекул, вообще говоря, бесконечно. Число кристаллографических точечных групп, которые характеризуют симметрию внешней формы кристалла, напротив, конечно, так как порядок осей симметрии в этом случае не может быть произвольным. Этих групп, как впервые было показано А.В. Гадолином, всего 32, 11 из которых содержат центр симметрии. Семь из этих 11 групп, называемых семью видами *сингонии* или семью *сходноугольностями*, определяют возможные соотношения между параметрами элементарной ячейки a , b , c , α , β , γ (табл. 2.2).

Таблица 2.2

**Семь видов сингоний кристаллов
и соответствующие им 14 типов решеток Браве**

№ п/п	Название сингонии, ее обозначение междуна- родным символом как точечной группы симметрии	Соотношения в элементарной ячейке		Тип решетки Браве в виде символа*, число узлов, приходящихся на одну ячейку, форма ячейки (номер на рис. 2.5)
		между длинами ребер	между углами, образуемыми осями	
1	Триклинная, $\bar{1}$	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P , 1, произвольный параллелепипед (1)
2	Моноклинная, $\frac{2}{m}$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	P , 1, прямой параллелепипед (2) C , 2, базоцентрированный прямой параллелепипед (3)
3	Ромбическая (орторомбическая), mmm	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P , 1, прямой параллелепипед (4) C , 2, базоцентрированный прямоугольный параллелепипед (5) I , 2, объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед (6) F , 4, гранецентрированный прямоугольный параллелепипед (7)
4	Тетрагональная, $\frac{4}{m} mm$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P , 1, призма на квадратном основании (8) I , 2, объемноцентрированная призма на квадратном основании (9)
5	Тригональная (ромбоэдрическая), $\bar{3}m$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P , 1, ромбоэдр (10)
6	Гексагональная, $\frac{6}{m} mm$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P , 1, правильная шестиугольная призма (11)
7	Кубическая, $m\bar{3}m$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P , 1, куб (12) I , 2, объемноцентрированный куб (13) F , 4, гранецентрированный куб (14)

* P — примитивная; C — базоцентрированная; I — объемноцентрированная; F — гранецентрированная.

Кристаллы, имеющие аналогичные соотношения между указанными параметрами, принадлежат к одному виду сингонии. В названиях сингоний отражаются величины углов между линейными параметрами элементарных ячеек, а также многоугольники, составляющие плоские сетки кристаллических решеток. Параллелепипед, построенный на трех периодах идентичности a , b , c , исходящих из одного узла кристаллической решетки, определяет всю решетку. Размножая этот параллелепипед, т. е. элементарную ячейку, параллельными переносами в направлениях трансляции, соответствующих периодам идентичности, можно получить полную кристаллическую решетку. Центросимметричные кристаллографические точечные группы (сингонии) в табл. 2.2 приведены, начиная с групп с минимальным числом элементов симметрии. Как ясно из таблицы, кроме симметрии элементарные ячейки кристаллических решеток могут отличаться и числом содержащихся в них узлов решетки. Возможные типы ячеек для всех видов сингоний были выведены теоретически французским ученым О. Браве. Их оказалось 14, и в дальнейшем они получили название *четырнадцати типов решеток Браве* (рис. 2.5).

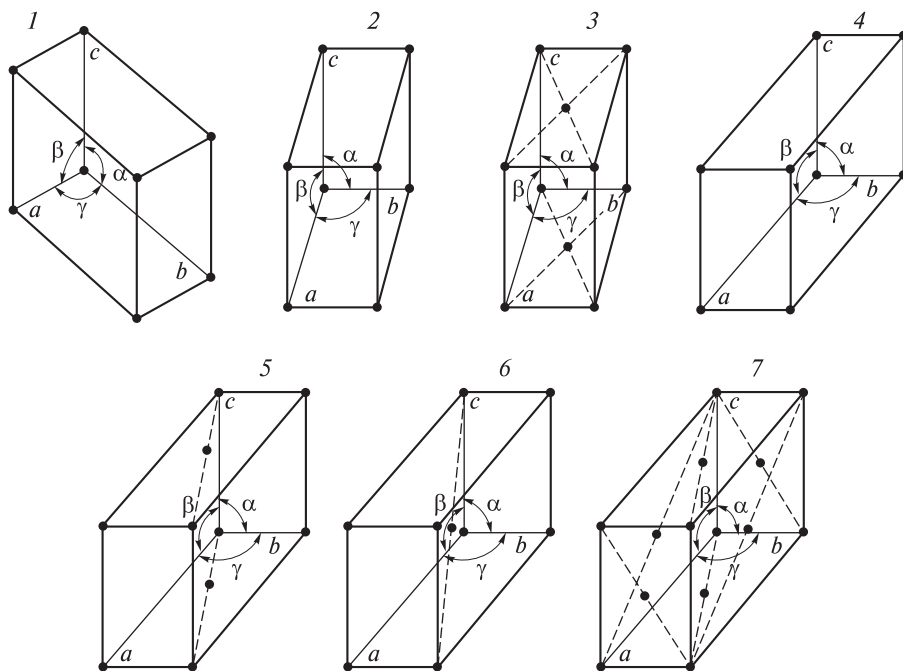


Рис. 2.5 (начало). Четырнадцать типов решеток Браве, соответствующих семи видам сингоний (основных кристаллографических систем):

1 — произвольный параллелепипед; 2 — прямой параллелепипед; 3 — базоцентрированный прямой параллелепипед; 4 — прямоугольный параллелепипед; 5 — базоцентрированный прямоугольный параллелепипед; 6 — объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед; 7 — гранецентрированный прямоугольный параллелепипед

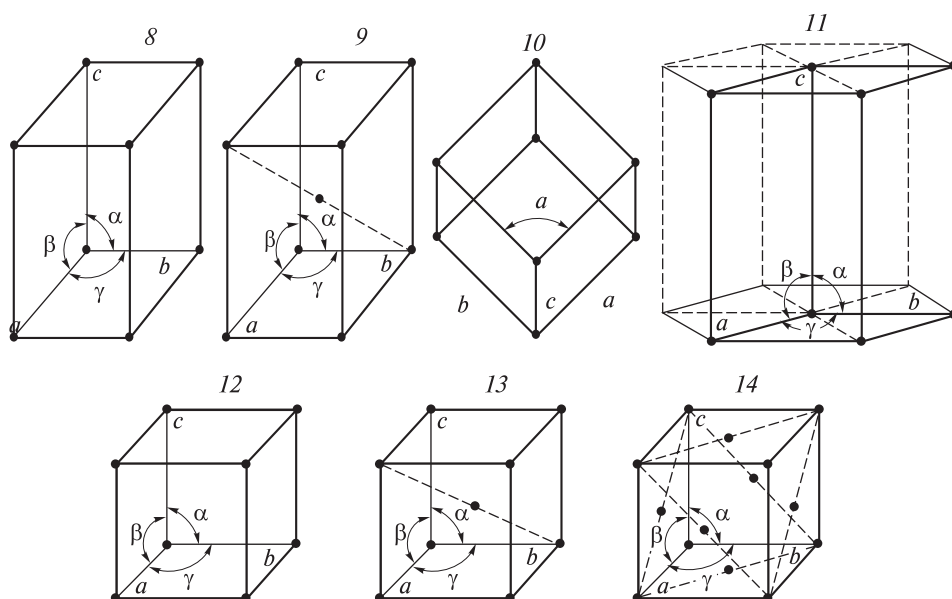


Рис. 2.5 (окончание). Четырнадцать типов решеток Браве, соответствующих семи видам сингоний (основных кристаллографических систем):

8 — призма на квадратном основании; 9 — объемноцентрированная призма на квадратном основании; 10 — ромбоэдр; 11 — правильная шестиугольная призма; 12 — куб; 13 — объемноцентрированный куб; 14 — гранецентрированный куб ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры решетки)

Кристаллы условно можно рассматривать как бесконечные образования. Такое допущение справедливо по той причине, что их элементарная ячейка в тысячи раз меньше размеров объекта. Элементарная ячейка может совмещаться сама с собой при сдвиге всей решетки вдоль одного из отрезков, соединяющих узлы решетки. Если рассматривать решетку как бесконечное образование, то положение решетки после сдвига не отличается от первоначального. Так же как каждой молекуле присущ определенный набор закрытых элементов симметрии, каждому кристаллу соответствует определенный набор открытых и закрытых элементов симметрии. Этот набор, характеризующий расположение атомов в кристалле, называют *кристаллографической пространственной группой симметрии*. Поскольку число решеток Браве конечно, как и число возможных открытых и закрытых элементов симметрии для кристалла, то конечно и число кристаллографических пространственных групп симметрии. Впервые такие группы симметрии в 1890 г. вывел Е.С. Федоров. Математическим путем он получил все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве и доказал, что таких групп симметрии может быть 230. В знак заслуг Е.С. Федорова в развитии кристаллографии наряду с термином «пространственные группы симметрии» используется термин «федоровские группы симметрии». В обо-

значении этих групп на первое место ставят символ решетки Браве, а затем символы основных элементов симметрии, достаточных для получения всех элементов симметрии данной группы, например: $I \frac{4}{m} \overline{3} m$, где I — объемноцентрированная элементарная ячейка; $4/m$ — основные элементы симметрии: ось симметрии 4-го порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии m ; $\overline{3} m$ — два семейства плоскостей симметрии, проходящих через ось. Наличие оси симметрии 4-го порядка в символе группы симметрии доказывает, что группа относится к тетрагональной сингонии.

2.2. Внутреннее строение металлических кристаллов

Установить связь между формой макро- или микрокристалла и его внутренним строением, обусловленным распределением элементарных материальных частиц в пространстве, удалось лишь после открытия в 1895 г. рентгеновского излучения. Явления рассеяния (дисперсии) и концентрации светового излучения, используемые в оптической микроскопии и спектроскопии, не могли быть применены для определения внутреннего строения кристаллов. Это связано с тем, что длина волны излучения, используемого в микроскопе, несоизмерима с размерами рассматриваемого объекта. Поскольку размеры объекта имеют порядок $0,1 \dots 1,0$ нм, то для определения внутреннего строения пригодно рентгеновское излучение. Оно обладает большой проникающей способностью, вызывает ионизацию газов, не отклоняется электромагнитным полем и представляет собой электромагнитные колебания, аналогичные световым, но с меньшими длинами волн ($\lambda = 0,01 \dots 0,1$ нм). Это излучение генерируется на аноде рентгеновской трубки под действием пучка электронов, вылетающих из катода.

Методы исследования строения кристаллов. С использованием рентгеновского излучения были разработаны два метода исследования вещества — *рентгеноструктурный (РСА)* и *рентгенофазовый (РФА)* анализ. Оба относятся к группе дифракционных методов исследования, в основу которых положено нерезонансное взаимодействие исследуемого объекта с пучком рентгеновского излучения. В результате такого взаимодействия образуется *рентгенограмма* или *дифрактограмма* — зафиксированная фото- или дифрактометрическим методом дифракционная картина, содержащая важную информацию о составе, строении и геометрии объекта исследования.

Метод РСА используют для исследования атомно-молекулярного строения веществ, главным образом кристаллов. Он основан на изучении дифракции рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda \approx 0,1$ нм.

В 1912 г. М. фон Лауэ предположил, что кристаллы могут служить дифракционными решетками для рентгеновского излучения. Если направить

излучение на кристалл, то оно частично им поглотится, а частично пройдет его насквозь (рис. 2.6). В этом же году У.Л. Брэгг показал, что поглощение и испускание рентгеновского излучения кристаллами с математической точки зрения эквивалентно отражению света от параллельных плоскостей. У.Л. Брэгг и независимо от него Ю.В. Вульф вывели *условие интерференционного отражения рентгеновского излучения от кристаллов (условие Брэгга — Вульфа)*: чтобы две (1 и 2) испускаемые волны имели одинаковую фазу и усиливали друг друга, длины их пути должны отличаться на разность, равную целому числу длин волн, т. е. на $n\lambda$, где n — целое число, а λ — длина волны рентгеновского излучения. На рис. 2.6 видно, что эта разность есть $CB + BD$. Она связана с углом отражения θ и межплоскостным расстоянием d соотношением

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

которое называют *уравнением Брэгга — Вульфа*, являющимся математическим выражением условия интерференционного отражения рентгеновского излучения от кристалла.

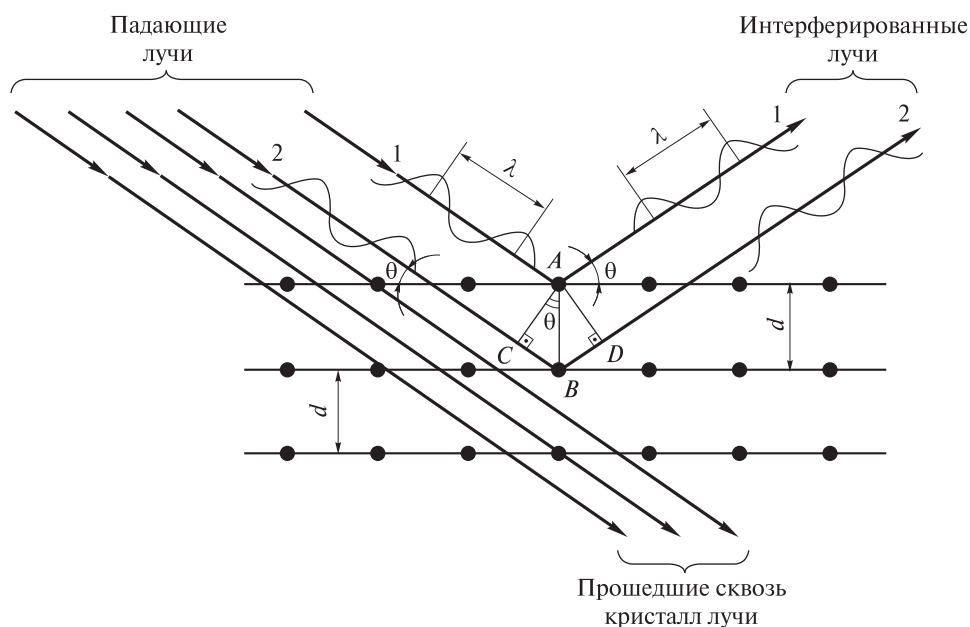


Рис. 2.6. Схема, иллюстрирующая рассеяние рентгеновского излучения от плоскости кристаллической решетки в представлении кристалла как дифракционной решетки, вызывающей интерференцию рентгеновского излучения (к выводу уравнения Брэгга — Вульфа):

1, 2 — лучи; λ — длина волны; θ — угол отражения; d — межплоскостное расстояние

Поглощаемое рентгеновское излучение вызывает возбуждение электронов в атомах кристалла. Когда электроны возвращаются на более низкие энергетические уровни, атомы испускают рентгеновское излучение. Лучи интерферируют, т. е. взаимодействуют друг с другом. Те лучи, фазы которых совпадают, усиливают друг друга и могут быть обнаружены. Лучи, имеющие противоположные фазы, взаимно уничтожаются и поэтому не могут быть обнаружены. Таким образом, вновь испускаемое атомами рентгеновское излучение образует дифракционную картину — *лауэграмму*. На ней кроме центрального пятна имеется большое число других пятен, расположение которых характерно для данного кристалла и его угла поворота к направлению рентгеновского излучения (рис. 2.7). Дифракционные пятна на лауэграмме располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, но обязательно проходящим через пятно от первичного пучка. Восстановив по очертаниям интерференционных пятен расположение в пространстве частиц, вызвавших дифракцию, можно сделать вывод о внутреннем строении кристалла.

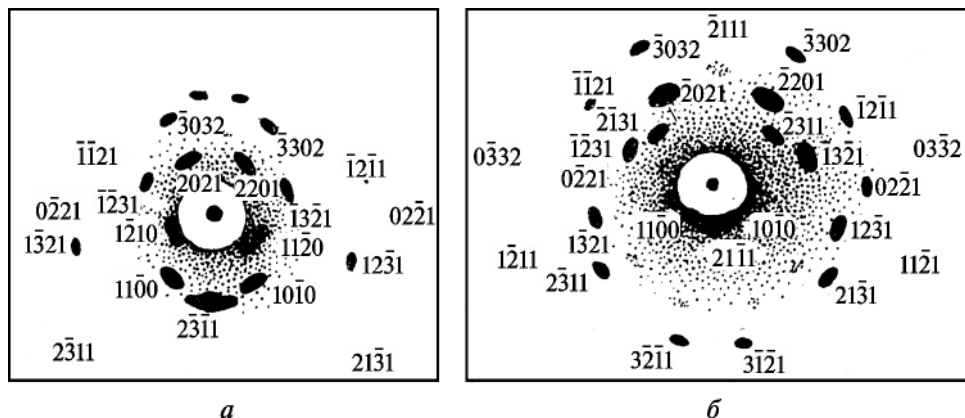


Рис. 2.7. Лауэграмма (рентгеновские снимки) кристалла магния:

a — $\alpha = 0$, $\beta = 10^\circ$; *б* — $\alpha = 0$, $\beta = 5^\circ$

Расшифровка дифракционной картины позволяет точно найти координаты каждого ядра, рассчитать межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы с точностью до $10^{-4} \dots 10^{-3}$ нм и $0,2 \dots 1,0^\circ$ соответственно, а также определить форму и конфигурацию молекулы или элементарной ячейки кристаллической решетки. Метод РСА дает наиболее надежные результаты такого типа. Как правило, полное определение структуры возможно на монокристаллах размером $0,1 \dots 0,5$ мм. Использование полихроматического излучения позволяет не только получать сведения о симметрии кристалла, но и правильным образом его ориентировать.

Метод РФА применяют для качественного и количественного определения фазового состава кристаллических образцов. Этот метод, как и РСА, основан на явлении дифракции рентгеновского излучения. Разные фазы дают различные дифракционные картины. Дифракционная картина полифазного образца представляет собой сумму дифракционных картин отдельных фаз. При качественном РФА по линиям рентгенограммы или положению дифракционных пиков на дифрактограмме рассчитывают брэгговские углы θ , по уравнению Брэгга — Вульфа определяют межплоскостные расстояния d и сравнивают их с известными значениями для индивидуальных фаз. Фазу считают установленной при наличии не менее трех ее самых интенсивных линий и примерного соответствия соотношения интенсивностей линий справочным данным. Количественный РФА смеси основан на зависимости отношения интенсивностей линий фаз 1 и 2 (I_1/I_2) от отношения концентраций этих фаз (C_1/C_2). Наиболее часто используют *метод внутреннего эталона*, когда сравнивают два образца, в одном из которых концентрация определяемой фазы 1 (C_1) известна.

В настоящее время благодаря усовершенствованию методов РСА и РФА при исследовании используют не крупные, идеально сформированные монокристаллы, а тонкодисперсные порошки (*метод порошка Дебая — Шеррера*, или *метод порошкового рентгена*). При этом на одной пленке сразу получают статическую картину распределения пятен в виде колец и дуг-полос, расположенных симметрично относительно первичного пучка на определенных расстояниях от него, — *дебаетграмму* (рис. 2.8). Зная расстояния между симметричными дугами-полосами, можно легко вычислить соответствующие им межплоскостные расстояния d в кристалле. Метод порошка наиболее прост и удобен с точки зрения техники эксперимента. Однако получаемая с его помощью единственная информация — о межплоскостных расстояниях — позволяет расшифровать лишь самые простые структуры.

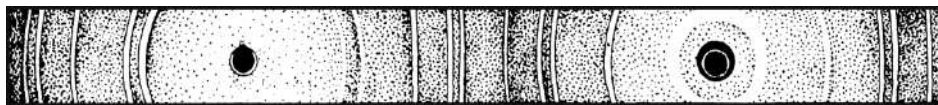


Рис. 2.8. Типичная дебаеграмма (порошковая рентгенограмма) кристаллов алюминия

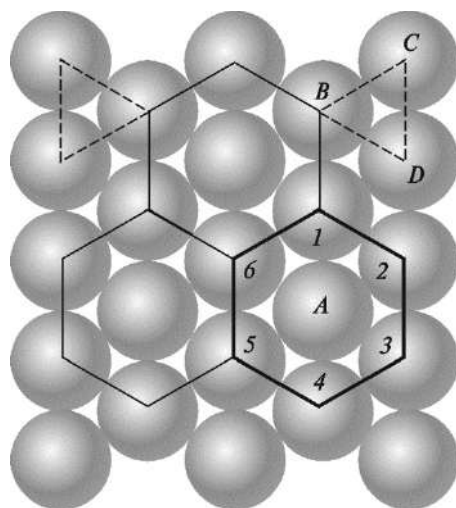
Таким образом, по рассеянию узкого пучка рентгеновского излучения, падающего на небольшой монокристалл, можно вычислить длину волны каждой линии рентгеновского спектра. И наоборот, используя рентгеновское излучение известной длины волны, можно определить расстояние между плоскостями кристаллической решетки и тип кристаллической структуры вещества.

Типы кристаллических структур металлов. Металлические кристаллы уже по внешнему виду отличаются от ковалентных каркасных и молекулярных кристаллов, которые свойственны другим простым веществам. Непременные признаки металлических кристаллов — характерный металлический блеск и непрозрачность. Поскольку металлическая связь большей частью прочна, то большинство металлических кристаллов тверды, прочны, тугоплавки и малолетучи. Чем больше электронов участвует в образовании металлической связи, тем прочнее связь частиц в кристалле. Среди металлов имеются легкоплавкие и высоколетучие, атомы которых имеют один-два валентных электрона (ртуть, щелочные металлы). В то же время переходные металлы центральной части Периодической системы (4–10-я группы), имеющие четыре–восемь валентных электронов, образуют очень прочные кристаллические решетки и относятся к числу наиболее тугоплавких и малолетучих веществ (например, цирконий, вольфрам и др.).

При затвердевании металлических расплавов происходит их массовая кристаллизация. При этом в силу условий роста, соприкосновения и срастания одновременно возникает множество мелких кристаллов неправильной формы, называемых *кристаллитами* или *зернами*. Их размер зависит от условий кристаллизации, содержания примесей, вида термической обработки и других факторов. Поскольку рост отдельного кристаллита протекает в окружении ему подобных, то исключается возможность значительного увеличения его размеров. По этой причине кристаллиты не обнаруживаются визуально на изломе металла, а образец кажется монолитным. Пространственная ориентация кристаллитов различна и случайна, границы деформированы. Их внутренняя структура также не идеальна вследствие различных напряжений, неравномерного теплоотвода и других факторов. Поверхностные слои кристаллитов по свойствам и даже по составу могут сильно отличаться от внутренних слоев. При быстрой кристаллизации в условиях, далеких от равновесного хода процесса, обычно получается вещество в поликристаллическом состоянии, т. е. представляющее собой совокупность огромного числа беспорядочно ориентированных кристаллитов. Большинство природных и искусственных твердых веществ, используемых в технике, находится именно в таком состоянии. Медленная кристаллизация, наоборот, способствует образованию более крупных кристаллитов.

Независимо от скорости кристаллизация металлов осуществляется по *принципу наиболее плотной упаковки*: у металлов более вероятна та кристаллическая структура, которая отвечает наименьшему в данных условиях значению энергии Гиббса. Как правило, такая структура имеет наиболее плотную упаковку частиц в кристалле. Если атомные остовы металлов моделировать шарами, то наиболее плотная их упаковка может быть достигнута при размещении шаров по *гексагональной* схеме (рис. 2.9). На рисунке видно, что каждый шар, например *A*, в слое окружен шестью другими (*1–6*).

Рис. 2.9. Гексагональная схема упаковки шаров (частиц) в слое (сплошными линиями показан повторяющийся гексагональный мотив упаковки, штриховыми — положение шаров (частиц) B , C , D , образующих внутренние пустоты)



При этом центры любых трех соприкасающихся соседних шаров образуют равносторонний треугольник (BCD), внутри которого находится углубление (пустота, лунка). Вокруг каждого шара имеется шесть таких углублений. Шары второго слоя размещаются в углублениях, образованных шарами первого слоя. В соответствии со стерическими ограничениями поместиться в них могут только три шара, которые окажутся над центрами треугольников, направленных вершинами либо вниз, либо вверх (рис. 2.10).

Пусть шары второго слоя расположены над центрами треугольников, направленных вершинами вниз. Тогда при укладке шаров третьего слоя возможны два варианта. Если шары третьего слоя будут занимать места над центрами треугольников второго слоя с вершинами, направленными вверх, т. е. располагаться непосредственно над шарами первого слоя, то возникает *гексагональная плотная упаковка* и соответствующая ей *гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура* (рис. 2.11, *а*). Если шары третьего слоя окажутся над центрами треугольников второго слоя, вершины которых направлены вниз, т. е. будут располагаться на втором слое непосредственно над шарами первого слоя, то упаковку называют *кубической плотной* или *гранецентрированной кубической*, а соответствующую

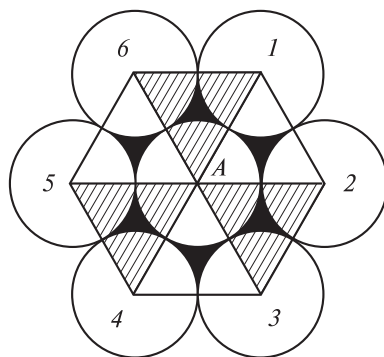


Рис. 2.10. Возможные расположения шаров (частиц) A и $1-6$ по гексагональной схеме во втором слое (штриховкой обозначены треугольники, направленные вершинами вниз)

структуру упаковки — *гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой* (рис. 2.11, б). Как в ГПУ, так и в ГЦК упаковках каждый шар имеет 12 ближайших соседей. Различие между двумя рассмотренными упаковками заключается лишь во взаимной ориентации треугольников, образованных шарами верхних и нижних слоев.

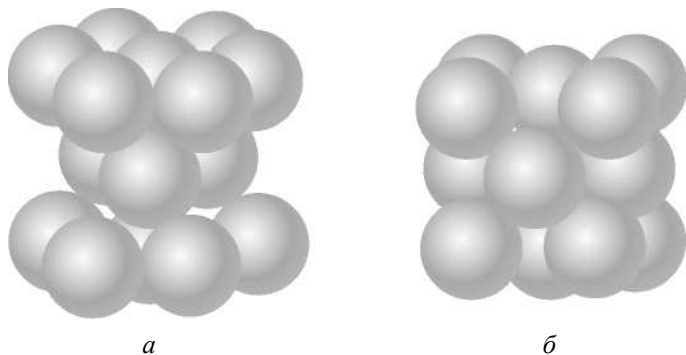


Рис. 2.11. Трехмерные изображения гексагональной плотной (а) и гранецентрированной кубической (б) упаковок

Как бы плотно ни располагались слои, часть пространства остается незаполненной, т. е. создаются внутренние пустоты. В ГЦК и ГПУ упаковках имеется два вида пустот — *тетраэдрические* и *октаэдрические*. Первые образуются при помещении шара (частицы) в выемку над тремя плотноупакованными шарами (рис. 2.12, а), т. е. заключены между четырьмя сферами, образованными четырьмя шарами (частицами), центры которых расположены в вершинах тетраэдра (рис. 2.12, б). Вторые формируются при размещении двух шаров (частиц) — одного сверху, другого снизу — в выемках, образованных четырьмя шарами (частицами), уложенными по квадратной схеме (рис. 2.13, а), т. е. между тремя шарами (частицами) одного слоя и тремя

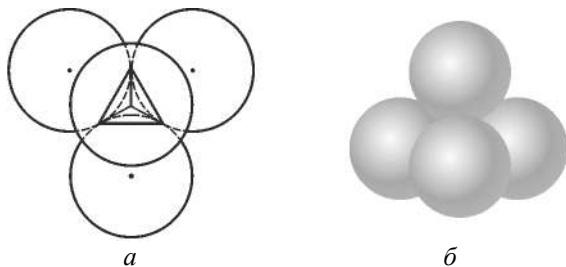


Рис. 2.12. Образование тетраэдрической пустоты в наиболее плотной упаковке шаров (частиц): а — вид сверху; б — трехмерное изображение

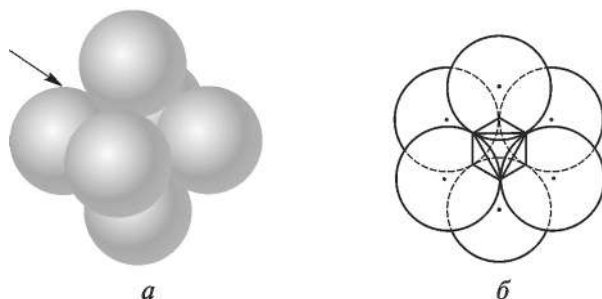


Рис. 2.13. Образование октаэдрической пустоты в наиболее плотной упаковке шаров (частиц): *а* — трехмерное изображение; *б* — вид сбоку (указан стрелкой)

другого (рис. 2.13, *б*). Роль пустот становится чрезвычайно важной в том случае, когда частицы, образующие кристалл, неодинаковы по размерам. Тогда частицы с большим радиусом располагаются так, чтобы получилась плотная упаковка, а меньшие — в пустотах этой упаковки. Принцип максимально плотной упаковки реализуется не только для сферических частиц, но и для частиц произвольной формы. При их упаковке «выступ» одной частицы помещается во «впадине» соседней.

Шары (частицы) могут укладываться и по *квадратной* схеме (рис. 2.14). Тогда каждый шар (частица), например *А*, в слое контактирует с четырьмя другими, так что центры четырех соседних образуют квадрат. Шары (частицы) в последующих слоях располагаются в углублениях. Это приводит к образованию менее плотной *квадратной*, или *объемно-центрированной кубической* (ОЦК), упаковки и возникновению соответствующей ей *объемно-центрированной кубической структуры* (рис. 2.15).

Существует еще одна возможность упорядоченного расположения равновеликих шаров, при котором их размещение будет наименее упак-

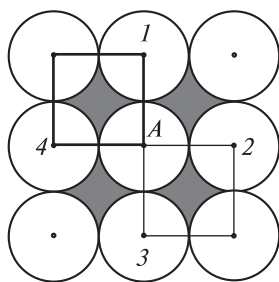


Рис. 2.14. Упаковка шаров (частиц) *А* и *1–4* в одном слое по квадратной схеме с изображением углублений затемнением

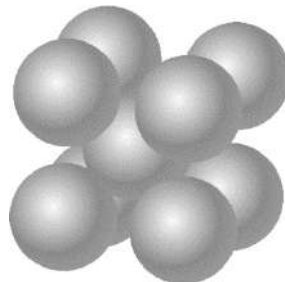


Рис. 2.15. Трехмерное изображение ОЦК упаковки шаров (частиц)

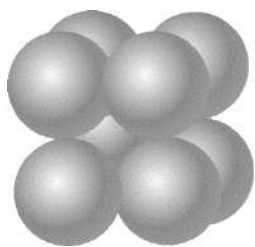


Рис. 2.16. Трехмерное изображение ПК упаковки шаров (частиц)

ванным по сравнению с тремя рассмотренными выше схемами. Эта так называемая *простая кубическая* (ПК) упаковка (рис. 2.16) и соответствующая ей *примитивная структура*. «Кубические» пустоты в этом случае слишком малы, чтобы вместить еще один шар (частицу) того же размера. Поэтому размещение еще одного шара (частицы) такого же размера в указанной пустоте приводит к тому, что исходные шары (частицы) слегка расходятся в стороны. В результате образуется ОЦК упаковка.

Название структурного типа, как правило, происходит от названия того вещества, для которого структура была определена первой. Так, для металлов кристаллические ГПУ структуры относят к структурному типу Mg, ГЦК структуры — к структурному типу Cu, а ОЦК структуры — к структурному типу α -W.

Поскольку в металлических кристаллах связи не имеют определенной направленности, а остовы атомов, лишенные внешних электронов, укладываются в пространстве как шары одинакового радиуса, то, следовательно, принцип наиболее плотной упаковки для них становится господствующим. Именно поэтому кристаллиты большинства металлов (примерно 2/3, как установлено методом РСА) имеют наиболее плотно построенные кристаллические решетки: ГПУ, или типа Mg, и ГЦК, или типа Cu. Кристаллиты некоторых металлов (большая часть из оставшейся 1/3) имеют менее упакованную ОЦК решетку, или решетку типа α -W, и еще меньшее их число (всего несколько металлов) — наименее упакованную ПК решетку.

Каждый из перечисленных структурных типов характеризуется специфическим мотивом расположения частиц в элементарной ячейке, определенной формой координационных полиэдров, а также своими значениями

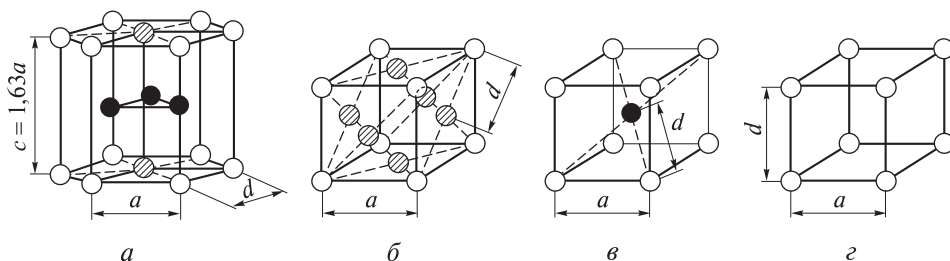


Рис. 2.17. Элементарные ячейки металлических кристаллов с указанием расположения в них частиц (● — внутри ячейки; ⊙ — в центре граней ячейки; ○ — в вершинах ячейки):

a — ГПУ (показаны три ячейки); b — ГЦК; c — ОЦК; d — ПК (a — параметр решетки — расстояние между атомами по ребру ячейки; d — кратчайшее расстояние между атомами)

набора количественных параметров, позволяющих их идентифицировать. На рис. 2.17, *a–г* приведены элементарные ячейки, соответствующие указанным решеткам металлических кристаллов. Для большей наглядности размеры шаров уменьшены. Чтобы подчеркнуть гексагональную симметрию, на рисунках ГПУ структур изображены три ячейки, образующие гексагональную призму (см. рис. 2.17, *a*). Если ГПУ структура образована равновеликими шарами, то соотношение параметров элементарной ячейки $c/a = 1,63$. В структурах металлов это соотношение изменяется в пределах от 1,57 до 1,89.

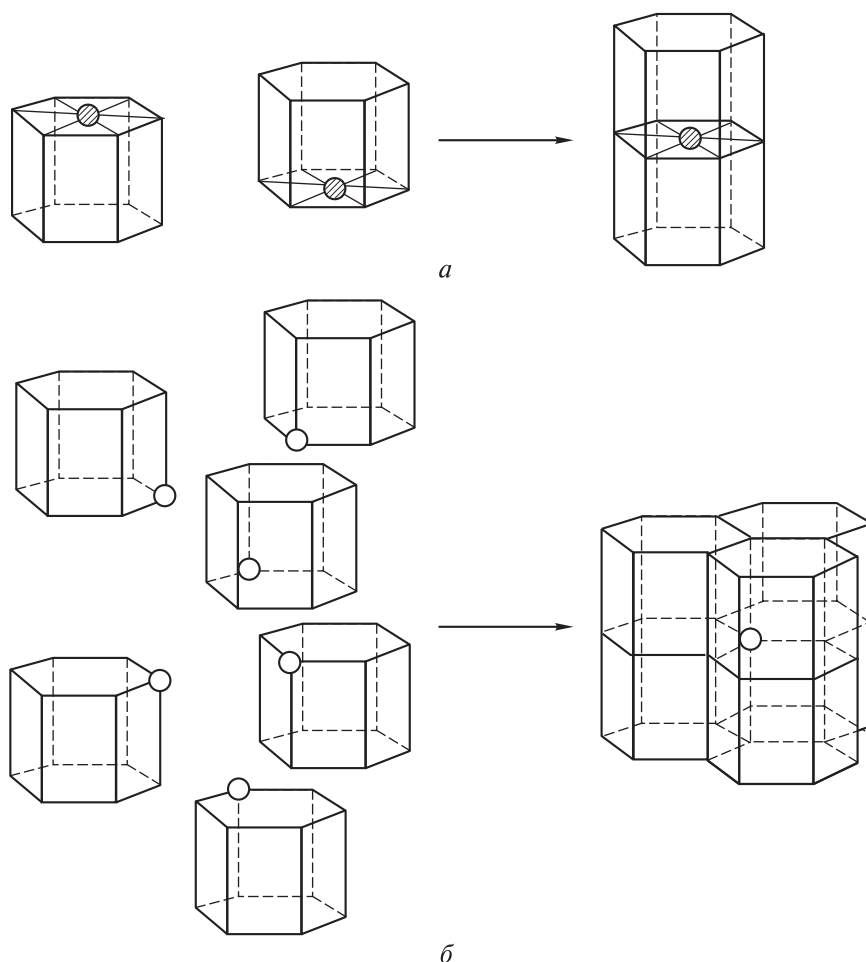


Рис. 2.18. Обобщение гексагональными призмами частиц, расположенных: *a* — в центре их граней (принадлежат одновременно двум призмам); *б* — в их вершинах (принадлежат одновременно шести призмам)

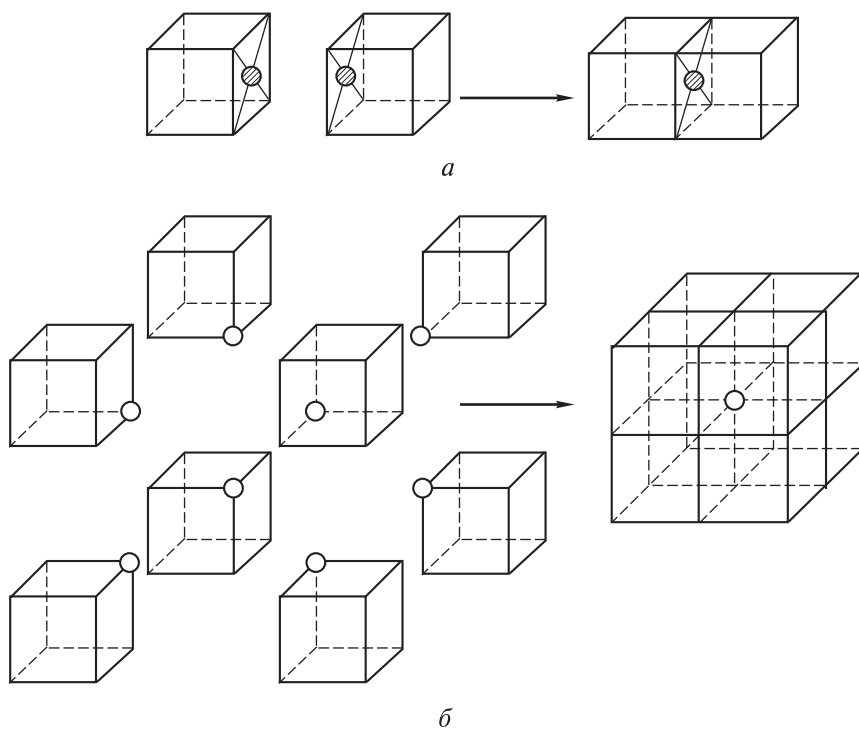


Рис. 2.19. Обобщение ГЦК-, ОЦК- и ПК-ячейками частиц, расположенных: *a* — в центре их граней (принадлежат одновременно двум ячейкам); *б* — в их вершинах (принадлежат одновременно восьми ячейкам)

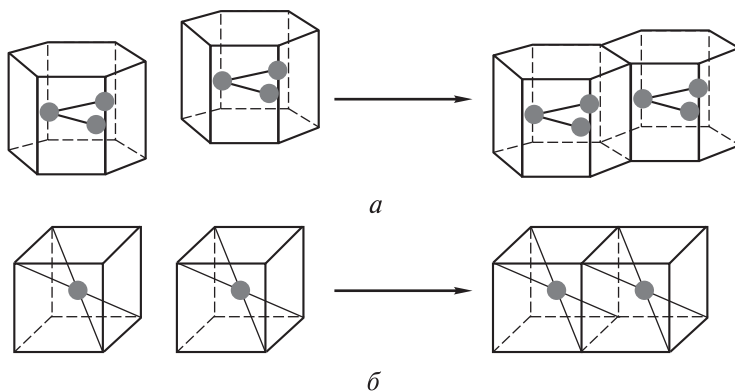


Рис. 2.20. Объединение гексагональных призм (*a*) и ОЦК-ячеек (*б*) и расположение частиц внутри них

Следует отметить, что кристаллическая решетка не представляет собой сумму изолированных ячеек и частиц. Входящие в данную ячейку частицы могут одновременно принадлежать другим окружающим ее элементарным ячейкам (рис. 2.18, 2.19). Анализ рис. 2.20 показывает, что частицы, расположенные внутри структурных единиц, принадлежат только этим единицам.

Количественные характеристики элементарных ячеек. Основными количественными характеристиками любой ячейки являются следующие (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Структурный тип решетки и значения основных количественных характеристик ее элементарной ячейки

Структурный тип решетки	Координационный полиэдр	Основные количественные характеристики элементарной ячейки					Примеры металлов
		КЧ	Z	d	$r_{эфф} = d/2$	$\rho_{уп} (\%)$	
ГПУ (тип Mg)	Гексагональный аналог кубооктаэдра	12	2^*	a^{**}	$\frac{a}{2}$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$ (74,05)	Mg, Be, Co, Mn, Zn, Cd, Ce, Os, α -Ti, Sr, Sc, Y, La, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Tl
ГЦК (тип Cu)	Кубооктаэдр	12	4	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{8}$ (74,05)	Cu, Ca, Pb, Al, Ag, Au, Ni, γ -Fe, Rh, Pd, Ir, Pt
ОЦК (тип α -W)	Куб	8	2	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$ (68,02)	α -W, V, Cr, Ba, Mo, α -Fe, K, Li, Na, Rb, Cs, Nb, Ta
ПК (α -Po)	Октаэдр	6	1	a	$\frac{a}{2}$	$\frac{\pi}{6}$ (52,36)	α -Po, α -Sn

* Для гексагональной призмы, состоящей из трех ячеек, $Z = 2 \cdot 3 = 6$.
 ** Параметр решетки (ячейки).

1. *Координационное число (КЧ)* — число одинаковых частиц, расположенных на кратчайшем расстоянии от данной частицы, или число ближайших соседей. Как ясно из табл. 2.3, для ГПУ- и ГЦК-ячеек их 12, для ОЦК-ячейки — восемь, для ПК- — шесть. Принцип определения КЧ и других количе-

ственных характеристик элементарных ячеек наглядно иллюстрируют рис. 2.21, 2.22. Видно, что для ГПУ- (рис. 2.21, *а*) и ГЦК-ячеек (рис. 2.21, *б*) каждый атом, например *A*, соприкасается с 12 другими атомами, шесть (1–6) из которых находятся в общей плоскости с данным атомом и еще три (7–9) сверху и три (10–12) снизу от него. Для ОЦК-ячейки (рис. 2.22, *а*) на кратчайшем расстоянии от частицы *A*, расположенной внутри, находятся восемь частиц в вершинах; для ПК-ячейки (рис. 2.22, *б*) — это шесть частиц (1–6).

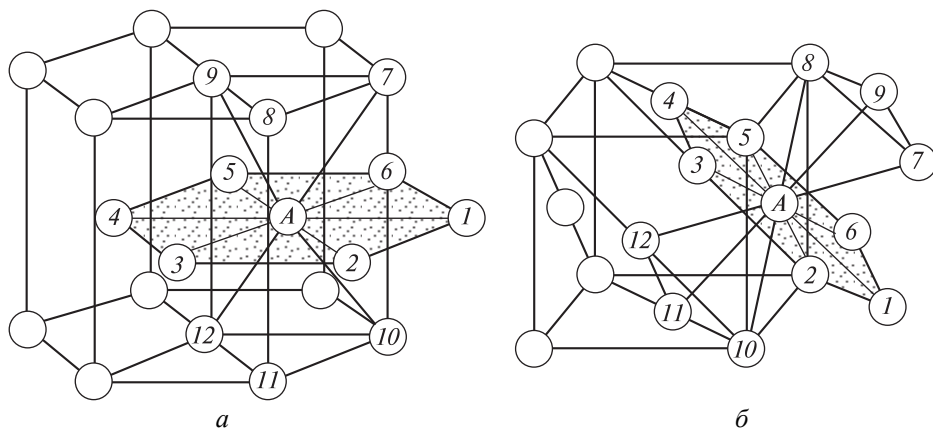


Рис. 2.21. Определение КЧ наиболее плотноупакованных ячеек:
а — ГПУ; *б* — ГЦК (1–12 — частицы)

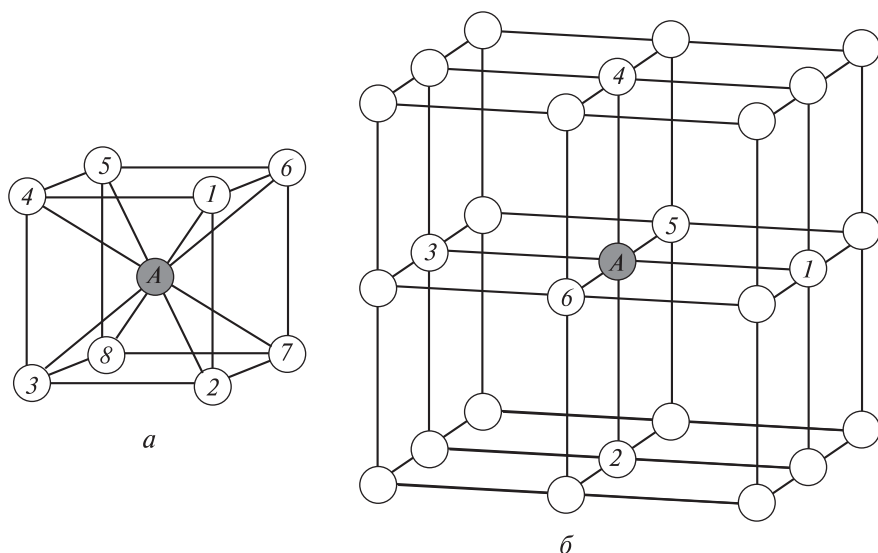


Рис. 2.22. Определение КЧ в ОЦК- (*а*) и ПК- (*б*) ячейках

2. *Число формульных единиц вещества в ячейке Z* — число частиц, необходимое и достаточное для ее построения; формульной единицей вещества для металлических кристаллов является атом. Для подсчета Z необходимо проанализировать рис. 2.18–2.20, на которых показано обобществление частиц ячейками. На рис. 2.18, б и 2.19, б видно, что каждая частица, находящаяся в вершине гексагональной призмы, принадлежит одновременно шести призмам, а частицы, расположенные в вершинах ГЦК-, ОЦК- и ПК-ячеек, принадлежат восьми элементарным ячейкам. Следовательно, на данную структурную единицу приходится соответственно $1/6$ и $1/8$ их часть. Частицы, находящиеся в центре граней, при объединении ячеек принадлежат двум ячейкам (см. рис. 2.18, а и 2.19, а), так что на данную структурную единицу приходится $1/2$ их часть. Очевидно, что после объединения ячеек частицы внутри них будут им же и принадлежать (см. рис. 2.20). Для ГПУ-призмы это три частицы, а для ОЦК-ячейки — одна. Таким образом, учитывая число вершин и граней в ячейках, а также долю приходящихся на них частиц, получают следующие значения Z , которые также соответствуют числу узлов, приходящихся на одну ячейку:

ГПУ — $1/6 \cdot 12 + 1/2 \cdot 2 + 3 = 6$ (поскольку гексагональная призма — это совокупность трех ячеек, то для одной ячейки $Z = 6/3 = 2$);

ГЦК — $1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$;

ОЦК — $1/8 \cdot 8 + 1 = 2$;

ПК — $1/8 \cdot 8 = 1$.

3. *Кратчайшее расстояние между частицами d* — это расстояние между центрами соприкасающихся шароподобных частиц. Каждая частица в ГПУ-призме соприкасается с 12 другими, расположенными на кратчайшем расстоянии, равном длине ребра призмы: $d = a$. В ГЦК-ячейке кратчайшее расстояние между частицами есть половина диагонали грани: $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$,

в ОЦК-ячейке — это половина диагонали куба: $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$, а в ПК-ячейке оно равно параметру ячейки, т. е. длине ребра куба: $d = a$.

4. *Эффективный радиус $r_{\text{эфф}}$* шароподобных частиц — радиус шара, касающегося другого шара в элементарной ячейке; этот радиус равен половине кратчайшего расстояния между частицами при условии, что все частицы ячейки одного размера. В соответствии с этим приведенные в табл. 2.3 значения d необходимо поделить пополам.

5. *Плотность упаковки частиц в ячейке, или доля пространства, занятая ими в ней, $\rho_{\text{уп}}$* — отношение объема касающихся шароподобных частиц, приходящихся на одну ячейку ($V_{\text{ш}} = (4/3)\pi r_{\text{эфф}}^3 Z$), к объему всей ячейки ($V_{\text{я}} = fa^3$, где f — геометрический коэффициент (фактор), учитывающий форму ячейки при вычислении объема, равный для куба единице, а для

гексагональной призмы $\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{2\sqrt{6}}{3} = 2,60 \cdot 1,63 = 4,24$ (см. рис. 2.17, а), что

легко доказывается геометрическими законами построения таких структурных единиц). Как ясно из табл. 2.3, относительная эффективность упаковки частиц (шаров) одинакового размера изменяется в зависимости от типа упаковки, т. е. от вида элементарной ячейки, следующим образом: ГПУ = ГЦК > ОЦК > ПК; для ПК

$$\rho_{\text{уп}} = \frac{V_{\text{ш}}}{V_{\text{я}}} = \frac{4/3\pi r_{\text{эфф}}^3 Z}{fa^3} = \frac{4/3\pi(a/3)^3 1}{1a^3} = \frac{\pi}{6}, \text{ или } 52,36 \%.$$

Характеристики 2–5 определяются длиной a ребра куба (для ГЦК-, ОЦК- и ПК-ячеек) или длиной стороны a шестиугольного основания призмы (для ГЦК-ячейки) и связаны с физическими свойствами кристалла (его плотностью ρ и молярной массой M) соотношением

$$a = \sqrt[3]{\frac{ZM}{f\rho N_A}}$$

(где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро), которое легко устанавливается на основании связи между плотностью вещества и объемом элементарной ячейки:

$$\rho_{\text{уп}} = \frac{m}{V} = \frac{ZM}{fa^3 N_A}.$$

Таким образом, зная систему элементарной ячейки, а следовательно, и всей кристаллической решетки, молярную массу и плотность вещества, можно рассчитать значение a , т. е. определить все геометрические размеры ячейки, в том числе и значение d , которое может совпадать при определенном угле скольжения θ со значением параметра d в уравнении Брэгга — Вульфа. Это можно наглядно проиллюстрировать на примере ПК-ячейки, для которой $d = a$.

Однако в такой ячейке может быть несколько видов рентгенографических плоскостей (рис. 2.23). Их обозначают в соответствии с законом рациональных отношений Гаюи символами, называемыми *индексами граней Миллера*, которые представляют собой три взаимно простых числа, взятых в круглые скобки: (hkm) . Эти числа обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым данной плоскостью на осях, причем длины отсекаемых отрезков измерены единичными отрезками. Если плоскость пересекает оси в отрицательном направлении, то над цифрами ставят черточки: $(\bar{h}\bar{k}\bar{m})$.

Итак, для ПК-ячейки индикация плоскостей такова: если плоскость пересекает одну ось координат (например, x) и соответствует заштрихованной грани на рис. 2.23, а, то ее обозначают как (100) , если две оси (x и y) и

соответствуют заштрихованным плоскостям на рис. 2.23, б, то в виде (110), и, наконец, если три (x , y и z) и соответствуют заштрихованным плоскостям на рис. 2.23, в, то как (111). Все плоскости, аналогичные, например, последней, а это $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11, 1\bar{1}\bar{1}, 11\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, \bar{1}1\bar{1}, 1\bar{1}1)$, образуют вместе с ней семейство плоскостей, представляющих собой восемь граней октаэдра, обозначаемое символом $\{111\}$. Направление, перпендикулярное плоскости (111), обозначают как $[111]$, а совокупность аналогичных направлений к семейству таких плоскостей — как $\langle 111 \rangle$.

Если рентгеновское излучение R падает перпендикулярно плоскости (100) (см. рис. 2.23, а), то оно встретит две плоскости, отстоящие на расстоянии $d_{(100)} = a$; если перпендикулярно плоскости (110), то плоскостей три и расстояние между ближайшими из них будет равно половине диагонали грани куба, т. е. $d_{(110)} = a\sqrt{2}/2$ (см. рис. 2.23, б); когда излучение будет падать перпендикулярно плоскости (111), оно на своем пути встретит четыре

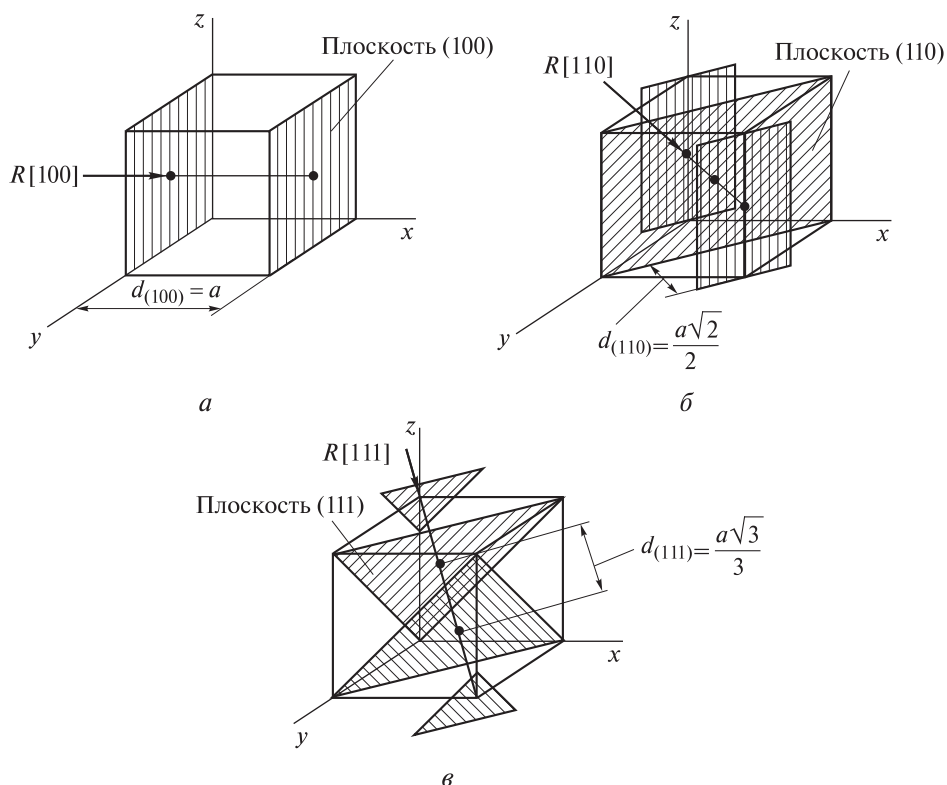


Рис. 2.23. Виды рентгенографических плоскостей (а–в) в решетке ПК и расстояние d между ними (a — параметр решетки; R — рентгеновское излучение)

плоскости, каждая из которых находится от ближайших плоскостей на расстоянии, равном $d_{(111)} = a\sqrt{3}/3$ (см. рис. 2.23, в). Соотношения обратных величин

$$\frac{1}{d_{(100)}} : \frac{1}{d_{(110)}} : \frac{1}{d_{(111)}} = \frac{1}{a} : \frac{2}{a\sqrt{2}} : \frac{3}{a\sqrt{3}} = 1 : \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{2}\sqrt{2}} : \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{3}\sqrt{3}} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

являются характеристикой данного типа элементарной ячейки. Эти соотношения постоянны для данной кристаллической решетки и в конечном итоге определяют соотношение расстояний на рентгенограмме кристалла.

2.3. Дефекты металлических кристаллов

Кристалл, состоящий из совершенно одинаковых элементарных ячеек, называется *идеальным*. Идеальные кристаллы получить практически невозможно. Применяемые в технике кристаллы являются неидеальными. Они отличаются от идеальных тем, что состоят из некоторого числа блоков правильного кристаллического строения. Эти блоки имеют размер менее половины микрона, расположены практически параллельно друг другу, но все же несколько дезориентированы — приблизительно на сотые–десятые доли минуты. Наблюдаемое явление называется *мозаичностью* структуры кристаллов, которая ведет к возникновению различных (линейных, поверхностных, объемных и др.) дефектов строения.

Опыты показали, что существует мозаичность двоякого рода: *грубая*, обнаруживаемая даже невооруженным глазом, при которой блоки имеют относительно большие размеры ($10^4 \dots 10^5$ нм), и *тонкая*, с блоками меньшего размера ($1 \dots 10^3$ нм), а потому визуально не наблюдаемая. В одних кристаллах присутствует мозаичность только первого рода, в других — только второго рода. Отдельные блоки мозаичности любого рода являются идеальными кристаллами. При этом сохраняются внешний вид и анизотропия свойств кристалла. Причина мозаичности заключается в правильном росте кристаллов (образование дендритов). Грани растущего кристалла могут адсорбировать посторонние вещества, наличие которых нарушает его рост.

Отличительной особенностью реальных кристаллов является то, что в них всегда присутствуют разнообразные дефекты. Некоторые из этих дефектов являются неизбежными, принципиально неустранимыми, другие могут быть устранены, или их число в кристалле значительно уменьшено. Но все они так или иначе влияют на электрофизические свойства кристаллов. Некоторые из этих свойств в большей мере определяются кристаллохимическими особенностями вещества и в меньшей — дефектами; для других свойств, называемых *структурно-чувствительными*, — решающее значе-

ние имеют дефекты, выступающие в роли носителей этих свойств. Таким образом, термин «дефект», обычно связываемый с аномальностью явления, в настоящее время приобрел смысл нормального структурного элемента кристалла, определяющего его свойства. Следует подчеркнуть, что многие структурно-чувствительные свойства кристаллов являются исключительными, нетривиальными, возникающими только по причине дефектности кристалла.

Классификация дефектов и методы исследования процессов их образования. Дефектами называют различные разупорядоченности, или нарушения регулярности структуры — строгой периодичности в расположении частиц, всегда имеющиеся в реальных кристаллах. Они появляются на различных стадиях многоступенчатого производства материала, в многочисленных процессах изготовления из него изделий, а также при эксплуатации их в реальных условиях. Особенно много дефектов на поверхности материала, а также на границе кристаллитов. Чем медленнее осуществляется кристаллизация, тем более совершенной оказывается их структура. При этом образуются крупные кристаллиты с меньшим числом дефектов. Основными причинами появления дефектов являются:

- а) неравновесные условия кристаллизации металла;
- б) присутствие в его составе разнообразных примесных и легирующих элементов;
- в) различные (механические, термические, радиационные и др.) воздействия на материал, вследствие которых возникают всевозможные деформации его кристаллической решетки.

Дефектами строения кристаллов считаются любые отклонения от периодичности расположения частиц решетки, те или иные нарушения стехиометрического состава, различные примеси, отсутствие частиц в отдельных узлах решетки, смещение их из узловых положений в междоузлия, разнообразные трещины, поры и т. д. В настоящее время существует несколько способов классификации дефектов металлических конструкционных материалов (при этом один и тот же вид дефектов может принадлежать различным группам):

а) по *происхождению*, или по *генетическим признакам*, дефекты подразделяют на *литейные, сварочные, термические, деформационные, коррозионные* и др.;

б) в зависимости от *геометрического размера* (мкм) их классифицируют на *субмикро-* (0,1...200), *микро-* (200...1000) и *макро-* (> 1000) дефекты; к микродефектам обычно относят большое число различного рода нарушений периодичности в расположении частиц в кристаллической решетке: вакансии, дислокации, дефекты упаковки, границы раздела и т. п., к макродефектам — всевозможные поры, трещины, полости, раковины, включения газов и маточного раствора и т. п.;

в) по *морфологическим признакам* дефекты бывают *наружные, внутренние, внедрения, в сочленениях* и т. д.;

г) в соответствии с *геометрическими признаками* выделяют *точечные и протяженные* дефекты, или, по Б.Ф. Ормонту, дефекты *первого и второго* рода соответственно;

д) по *структурным признакам* различают *трещины, поры, избыточные фазы, неметаллические включения, границы кристаллитов* и др.

К настоящему времени сформировались два основных подхода в исследовании процессов дефектообразования: *термодинамический* и *кристаллохимический*. Первый базируется на основных принципах термодинамики и поэтому является более общим, второй — на выявлении особенностей тех пространственно-геометрических искажений в структуре кристалла, которыми сопровождается появление в нем различных дефектов. Решающим обстоятельством при выборе того или иного подхода является природа дефектов. Если изучаются точечные дефекты, то преимущество отдается термодинамическому подходу, поскольку такие дефекты, в отличие от протяженных, являются термодинамически обратимыми, а их концентрация в кристалле определяется обычными термодинамическими параметрами. В том случае, когда речь идет об исследовании протяженных дефектов, приходится использовать кристаллохимический подход, поскольку указанные дефекты всегда термодинамически неравновесны, и, следовательно, их состояние в кристалле не может быть описано обычными законами равновесной термодинамики.

Для изучения дефектов в кристаллах используют электронную, рентгеновскую и оптическую микроскопию, спектроскопические методы, химическое травление и другие методы. Дефектообразование в кристалле — это процесс, развивающийся в пространстве и времени и поэтому неизбежно связанный с перемещением частиц в кристалле. Этот процесс не может быть понят до конца без уяснения законов такого перемещения, т. е. законов диффузии в твердых телах. В свою очередь, перенос вещества в кристаллических телах всегда связан с их дефектностью. Эта особенность приобретает исключительное значение, если учесть, что подавляющее большинство твердофазных процессов идет лишь тогда, когда обеспечивается доставка реагирующих веществ в зону реакции. А поскольку идеально упорядоченный кристалл не способен к какому-либо транспорту вещества и, по образному выражению известного специалиста в области физической химии твердого тела В.Н. Чеботина, в этом плане, по существу, является мертвым объектом, то развитие реакционной способности кристаллических тел сводится, в сущности, к заселению их дефектами.

Итак, знание кинетики процессов дефектообразования, понимание явлений переноса вещества в твердом теле, а также установление основных закономерностей, определяющих скорость различного рода твердофазных реакций, позволяют сформировать представление о методах управления яв-

лениями дефектообразования и разработать способы синтеза кристаллов с заданным уровнем дефектности, т. е. получать материалы с заданными электрофизическими свойствами: оптическими, эмиссионными, фото- и пьезоэлектрическими, магнитными, прочностными, антикоррозионными и др.

Точечные дефекты. Если нарушение периодичности в расположении частиц локализовано в пределах одного или нескольких узлов решетки, то имеют дело с точечными дефектами. Если нарушение охватывает более обширную область кристалла, например, кристаллографическую плоскость, оказавшуюся сдвинутой, или несколько плоскостей (или блоков), то говорят о протяженных дефектах. Особенно много точечных и протяженных дефектов на поверхности кристаллитов. Ее структура может быть ступенчатой, и на ней часто адсорбируются частицы веществ окружающей среды, так как поверхностные атомы кристалла всегда валентно ненасыщены и поэтому проявляют к ним большую активность. Размеры точечных дефектов сравнимы с размерами параметров решетки. Точечными они названы условно, поскольку точка как геометрическое понятие не имеет размеров. Иногда их, также условно, именуют *нуль-мерными* дефектами. Условность такого названия проистекает оттого, что в отличие от геометрической точки точечный дефект имеет размеры.

Возникновение точечного дефекта в реальном кристалле является следствием неизбежного контакта кристалла с окружающей средой и обмена с ней энергией или веществом. Если дефекты в кристалле появились в результате обмена теплотой — одной из форм энергии, то их называют *тепловыми*, если в результате обмена веществом, то — дефектами *нестехиометрии* или дефектами, обусловленными *посторонними примесями*. Тепловое воздействие на кристалл, например его нагревание, может приводить к тому, что вместо идеального упорядочения, при котором все узлы решетки заняты, а междоузлия пусты, часть узлов окажется пустой, а часть междоузлий занятой. В соответствии с этим различают четыре основных вида точечных дефектов: *вакансии*, *примесные атомы внедрения* и (или) *замещения*, *дислоцированные атомы*, *дефекты Френкеля* и *Шоттки* (рис. 2.24). Первые два относятся к элементарным видам точечных дефектов.

Вакансии являются наиболее часто встречающимися собственными точечными дефектами и представляют собой свободные узлы в кристаллической решетке (рис. 2.24, а). Образованию вакансий в первую очередь способствуют тепловые колебания атомов, но вакансии могут также возникать и под действием механических напряжений, радиоактивного излучения и других факторов. При появлении вакансии кристаллическая решетка искажается: ближайшие к дефекту этого вида атомы смещаются от своего равновесного положения в кристаллической решетке. Направления их смещения на рис. 2.24, а указаны стрелками. Например, для металлов с ГЦК решеткой такие смещения в сторону вакансии (В) или от нее составляют

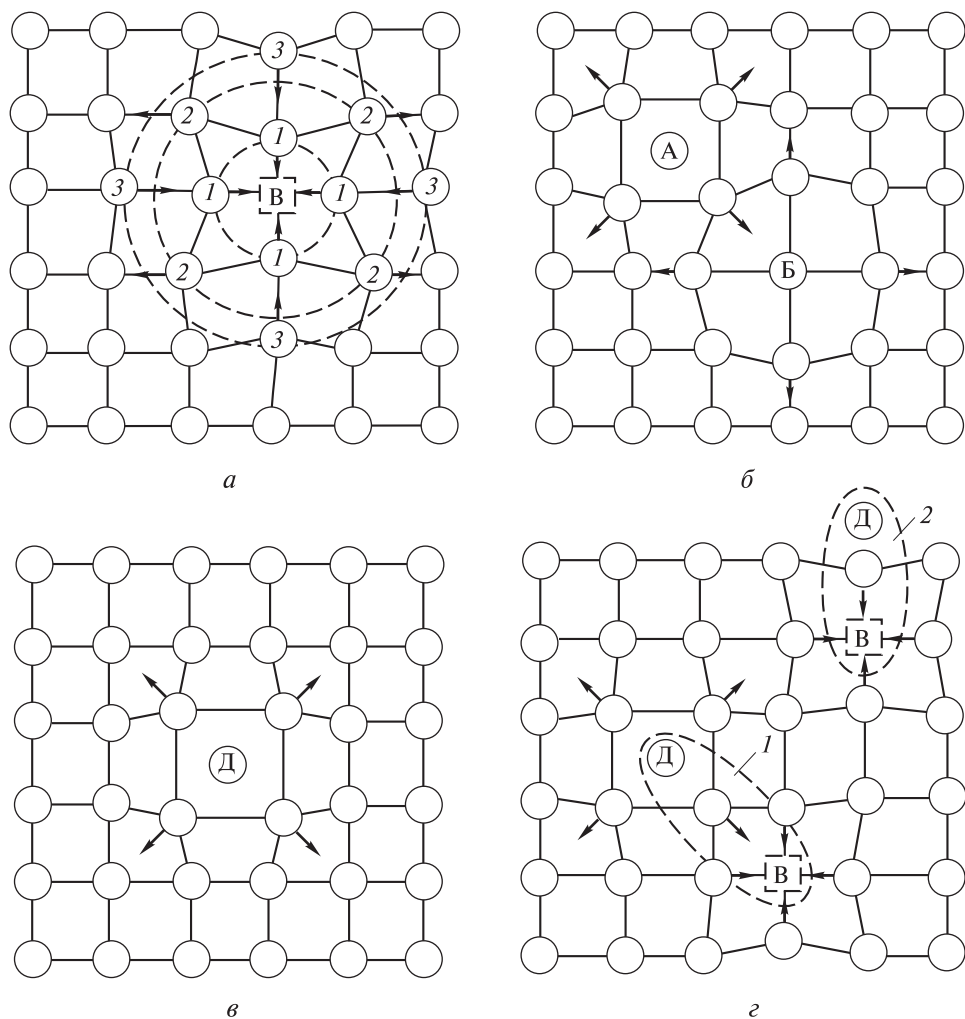


Рис. 2.24. Основные виды точечных дефектов в кристаллах:

a — вакансии (В), 1–3 — слои атомов; *б* — примесные атомы внедрения (А) и замещения (Б); *в* — дислоцированный атом (Д); *г* — дефекты Френкеля (1) и Шоттки (2)

(в процентах от межатомного расстояния): 0,84 (в сторону вакансии для первого, ближайшего к ней, слоя атомов, обозначенных цифрами 1); 0,25 (в сторону от вакансии для второго, промежуточного для нее, слоя атомов, обозначенных цифрами 2) и 0,03 (в сторону вакансии для третьего, наиболее удаленного от нее, слоя атомов, обозначенных цифрами 3).

В кристаллах с посторонними примесями, примером которых могут служить кристаллы таких конструкционных материалов, как технически

чистые металлы, имеются две разновидности точечных примесных дефектов, являющихся дефектами не только физической, но и химической природы. Это дефекты, обусловленные примесными атомами внедрения и (или) примесными атомами замещения (рис. 2.24, б). В первом случае частицы внедряющейся примеси располагаются в пустотах (междоузлиях) кристаллической решетки, во втором занимают любые регулярные узлы, замещая атомы основного металла. В результате в обоих случаях образуются твердые растворы, называемые соответственно *твердый раствор внедрения* и *твердый раствор замещения*. В них примеси являются растворенным веществом, а основной металл — растворителем. На практике реализуется тот вид твердого раствора, образование которого энергетически более выгодно. Это обусловлено химической природой растворителя и растворенного вещества, а также особенностями их кристаллического строения. Аналогичные твердые растворы образуются и в сплавах, т. е. при легировании материалов.

Для образования твердых растворов внедрения необходимо, по крайней мере, чтобы междоузельные пустоты вмещали атомы примеси или легирующего компонента. Это условие выполняется, когда отношение атомных диаметров растворенного и основного металлов не превышает 0,6. Тогда при совместной кристаллизации частицы вещества-примеси располагаются в междоузлиях кристаллической решетки основного вещества. Например, атомы меди или лития, попадая в кристаллическую решетку германия, образуют твердые растворы внедрения. Обычно в элементарной ячейке основного вещества появляются при этом некоторые искажения под влиянием внедренных атомов; могут даже измениться параметры его кристаллической решетки. Однако если атомы примеси малы и не вызывают заметных изменений параметров решетки, то это будет сопровождаться только увеличением пикнометрической плотности вещества. По Хэггу, внедряющиеся атомы могут занимать октаэдрические пустоты в ГЦК- и ГПУ-решетках, если их радиус меньше 0,59 радиуса атома металла $r_{\text{мет}}$, а для внедрения в тетраэдрические пустоты — меньше $0,41r_{\text{мет}}$, что во многих случаях оказывается более или менее справедливыми. К твердым растворам внедрения относятся сплавы ряда металлов, растворы водорода, азота, углерода, бора в металлах, твердые растворы MgF_2 и др. Особенно много структур внедрения образуют с водородом, азотом, углеродом и бором *d*-металлы 3–8-й групп. Например, *аустенит* считается твердым раствором внедрения атомов углерода в октаэдрические пустоты решетки $\gamma\text{-Fe}$, водород в палладии также образует твердый раствор внедрения и т. п.

При внедрении в молекулярную кристаллическую решетку одного вещества молекул другого образуются *соединения включения*, которые называются *клапратами* или молекулами типа «гость — хозяин». Примерами таких соединений являются гидраты газов, которые образуются в результате включения в междоузлия кристаллов льда молекул аргона, ксенона, сероводорода, хлора и т. п.

Общими требованиями, благоприятствующими образованию *твердых растворов замещения*, являются:

- 1) не слишком большое различие между атомными радиусами частиц примеси и частиц основного металла, образующего кристалл;
- 2) одинаковость решеток, в которых кристаллизуется растворитель и растворяемая примесь, т. е. изоморфизм обоих компонентов;
- 3) близость химической природы растворителя и растворенного вещества.

Чем строже выполняются первые два требования, тем благоприятнее условия для растворения примеси. Обычно это наблюдается у элементов, близко расположенных друг к другу в Периодической системе, как правило в одной группе, имеющих одинаковое число валентных электронов и мало различающихся значениями потенциала ионизации и электроотрицательности. Указанные условия определенным образом влияют на прочностные характеристики кристалла, но не вызывают сколько-нибудь существенных изменений в его электрофизических свойствах. Принципиальные изменения этих свойств возникают лишь при невыполнении третьего требования. В этом случае природа растворяющейся примеси не только определяет природу создаваемых ею дефектов, но может коренным образом изменить характер собственного беспорядка основного металла. Неограниченные твердые растворы замещения образуют серебро и золото, кремний и германий, а также двойные соли алюминия и хрома: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — так называемые *квасцы*. Например, если подвесить бесцветный кристалл алюмокалиевых квасцов в темно-фиолетовом растворе хромокалиевых, то он будет продолжать расти так же, как в своем собственном растворе. При этом образуется двухслойный кристалл с темно-фиолетовым внешним слоем. Легкая кристаллизация этих квасцов может давать и другие самые разнообразные сочетания: темный кристалл внутри бесцветного, слоистые кристаллы либо кристаллы с различной интенсивностью окраски, состав которых отражается формулой $\text{KAl}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где x может принимать значения от нуля до единицы. На основе изоморфизма оксидов Al_2O_3 и Cr_2O_3 в настоящее время разработана технология выращивания искусственных рубинов для часовой промышленности, квантовых усилителей и генераторов.

Если расплавить эквимольную смесь изоморфных хлорида KCl и бромида KBr калия, то при охлаждении получится гомогенная кристаллическая фаза состава $\text{KCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$. Более того, в решетке KCl ионы Br^- , а в решетке KBr ионы Cl^- могут произвольно замещать друг друга, причем в обоих случаях образуется гомогенная фаза состава $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. В других случаях замещение может происходить до известных пределов.

Твердые растворы замещения могут получаться на основе не только атомных кристаллических решеток, но и кристаллических решеток соединений, когда в эти соединения попадают атомы другого рода. Так, в арсениде галлия GaAs атомы мышьяка As могут замещаться атомами фосфора.

К похожим на дефекты, обусловленные примесными атомами внедрения, относятся и дефекты, вызываемые *дислоцированными атомами* — атомами основного металла, смещенными из своих равновесных положений и находящимися в междоузельных пространствах (рис. 2.24, в). Эти атомы преимущественно располагаются в ближайших пустотах наибольшего объема, поскольку искажения кристаллической решетки в этом случае будут минимальными.

Вакансии и дислоцированные атомы могут образовываться одновременно. Впервые гипотезу возникновения такого вида нерегулярностей в кристаллической решетке сформулировал Я.И. Френкель (1926 г.). Он предположил, что при подводе теплоты к кристаллу отдельные частицы в результате тепловых флуктуаций могут приобрести энергию, достаточную для того, чтобы покинуть регулярный узел и расположиться в ближайшем междоузлии (рис. 2.24, г). При этом энергия, необходимая для образования таких *парных дефектов*: вакансии в узле решетки и собственные частицы в междоузельных пространствах (*междоузельные атомы*), называемых еще *дефектами Френкеля* или *структурами смещения*, — существенно выше, чем энергия, требующаяся для возникновения индивидуальных вакансий или дислоцированных атомов. В связи с этим концентрация дефектов Френкеля в металлических материалах существенно ниже, чем остальных точечных дефектов. Междоузельные частицы нередко называют *интерстициальными* (от лат. *interstitium* — промежуток). При тепловом разупорядочении в бинарном кристалле теоретически возможны два вида таких дефектов: в первом из них в междоузлие смещается катион, во втором — анион (этот вид дефектов Френкеля называется *антифренкель*).

Несколько позднее В. Шоттки постулировал другую модель теплового разупорядочения: элементарная частица покидает узел, оставляя после себя вакансию, и уходит на поверхность кристалла, где достраивает его решетку (рис. 2.24, г). Такую разновидность парных дефектов называют *структурами разрыхления* или *дефектами Шоттки*. В оставленные вакансии могут переходить атомы изнутри кристалла. При этом атомы перемещаются к поверхности кристалла, а вакансии диффундируют внутрь. Нагревание способствует образованию таких структур. Возможным, хотя и маловероятным, является и обратный процесс: частица с поверхности внедряется в одно из междоузлий решетки. Такие дефекты получили название *антишоттки*.

Протяженные дефекты. Характерной особенностью реальных кристаллов является наличие в них таких нарушений периодичности решетки, которые сопоставимы с размерами кристалла. Это — *протяженные дефекты*: микротрещины, открытые и закрытые микрокаверны, поры, мозаика (беспорядочное расположение маленьких блоков в кристалле) и др. Протяженные дефекты подразделяют на линейные, поверхностные и объемные. Они оказывают существенное влияние преимущественно на прочностные

характеристики кристаллических материалов. Это и послужило причиной их усиленного изучения. Особенно быстрое развитие получило учение о линейных дефектах, что связано с их очень заметным влиянием на такие важные характеристики материала, как прочность и пластичность, которые зависят, хотя и не напрямую, от плотности дислокаций в нем.

Под *линейными* дефектами подразумевают такие отклонения от идеальности кристалла, которые локализованы вдоль определенной линии, поэтому их нередко называют *одномерными*. Чаще всего линейные дефекты возникают при обрыве или смещении кристаллографических плоскостей. По этой причине их называют *дислокациями* (от лат. *dislocation* — смещение). Таким образом, дислокации — это линии, вдоль и вблизи которых нарушено характерное для кристалла правильное расположение атомных плоскостей. Дислокации возникают как в процессе затвердевания самого металла, так и при механических или иных воздействиях на изделия, изготовленные из него. Их плотность, под которой подразумевают число дислокаций, приходящихся на единицу поверхности сечения кристалла, в поликристаллических материалах обычно составляет $10^6 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$. Однако в зависимости от условий проведения технологического процесса она может существенно колебаться: от $10^3 \dots 10^4 \text{ см}^{-2}$ в отожженных до $10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$ в пластически деформированных материалах. В кристаллах, предназначенных для полупроводниковой электроники, плотность дислокаций составляет $10 \dots 100 \text{ см}^{-2}$. Удовлетворительным принято значение, не превышающее $10^3 \dots 10^4 \text{ см}^{-2}$. Если плотность дислокаций достигает 10^{12} см^{-2} и более, то кристалл считается сильно деформированным.

В реальных металлах и сплавах число дислокаций оказывается достаточным для образования ими сплошной трехмерной сетки, в узлах которой пересекаются отдельные дислокации. Расстояние между узлами составляет около 10^{-4} см . Дислокации образуются из обрывов или смещений атомных плоскостей. Чаще всего это связано с тепловыми или механическими воздействиями на кристалл. Случайный характер возникающих при этом в кристалле напряжений приводит к тому, что направление сдвига и линии, вдоль которых он происходит, могут быть различными. Обычно наблюдается два предельных случая, в соответствии с которым выделяют дислокации двух видов:

а) *краевые* (рис. 2.25, а), имеющие место тогда, когда деформация кристаллической решетки такова, что край сдвинутой (оборванной) плоскости оказывается перпендикулярным направлению сдвига. На рис. 2.25, а показано, как в результате смещения трех верхних рядов атомов в направлении, указанном стрелкой, напротив некоторых узлов в местах, где должны быть другие узлы решетки, окажутся середины расстояний между узлами. В результате как бы появляется дополнительная полуплоскость, заканчивающаяся внутри кристалла по линии, выходящей из кристалла на поверхность перпендикулярно плоскости рисунка в точке, отмеченной знаком \perp .

Это так называемая *ось (линия) дислокации* O . Стрелка, указывающая направление сдвига, перпендикулярна оси дислокации. Поскольку атомы могут перемещаться, то и ось дислокации может сдвигаться, например влево, и тогда вся нижняя часть кристалла окажется сдвинутой относительно верхней части. Выделяют краевые дислокации *положительные* — уходящие за плоскость рисунка и обозначаемые знаком \perp , и *отрицательные* — имеющие обратное направление и изображаемые противоположным знаком \top . В обоих знаках вертикальная линия символизирует сдвинутую (оборванную) плоскость, а горизонтальная — плоскость, в которой возникло усилие сдвига, — плоскость сдвига;

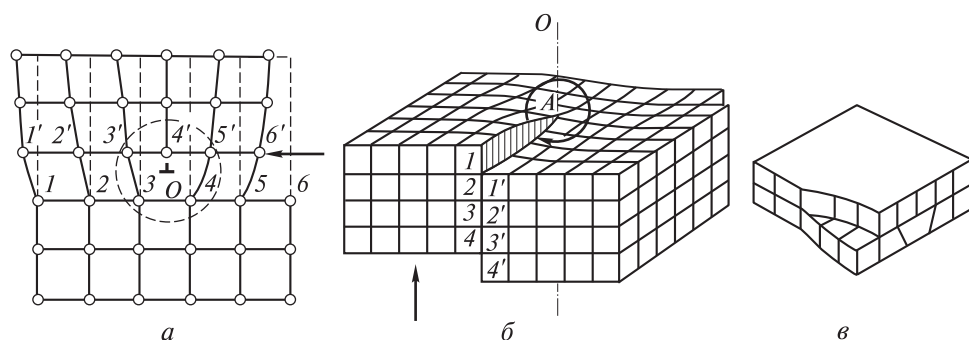


Рис. 2.25. Основные виды дислокаций:

a — положительная краевая (область дислокации очерчена окружностью, 1–6 — узлы); b — правая винтовая; $в$ — смешанная

b) *винтовые* (рис. 2.25, b), возникающие, когда направление сдвига совпадает с направлением дислокации, а деформация приобретает винтообразный характер. Из рис. 2.22, b видно, что стрелка, показывающая направление сдвига, параллельна оси дислокации O — перпендикуляр к поверхности, проходящему через точку A . Этот вид дислокации можно представить, если мысленно сделать в кристалле разрез, а затем сдвинуть одну часть кристалла относительно другой в направлении, указанном стрелкой, на одно межатомное расстояние. Тогда атомные плоскости в кристалле превратятся в подобие винтовой лестницы без ступенек — отсюда и возникает название этого вида дислокаций.

В реальных кристаллах наряду с указанными выше видами дислокаций существуют и так называемые *смешанные*, которые содержат компоненты как краевых, так и винтовых дислокаций (рис. 2.25, $в$). Чтобы охарактеризовать искажения кристаллической решетки, связанные с любым видом дислокаций, необходимо прежде всего иметь информацию о величине сдвига и его направлении. Такую информацию несет в себе *вектор Бюргерса*.

Смысл этого понятия заключается в следующем. Пусть одна из атомных плоскостей кристалла имеет два участка — искаженный I и неискаженный

ный 2 (рис. 2.26). Искривленный содержит одну краевую дислокацию. Оконтурировать эти участки начинают с узла S , делая по четыре шага (показаны стрелками): вправо, вниз, влево и вверх. При такой трансляции контур на искривленном участке, в отличие от неискаженного, не замыкается. Как видно на рисунке, для его замыкания не хватает еще одного шага, равного расстоянию между двумя соседними узлами (точки F и S). Такая «невязка» этого контура является следствием того, что одна из его сторон содержит на один узел больше.

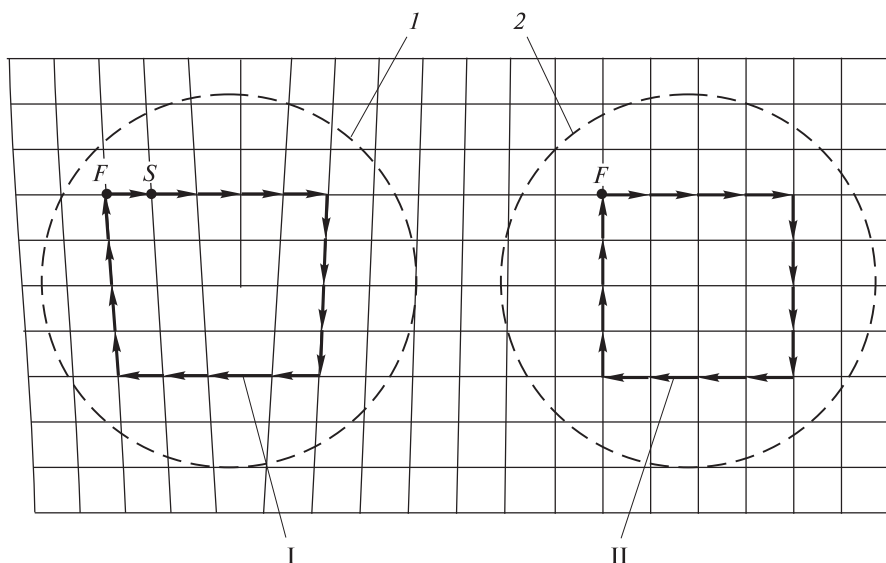


Рис. 2.26. Контурь (I, II) и вектор Бюргерса (FS) искривленного (I) и неискаженного (2) участков

Очевидно, что «невязка» контура Бюргерса, вызванная наличием дислокации, может быть использована в качестве меры искажения решетки. Она показывает ее величину, в данном случае близкую к величине параметра решетки.

Для описания дислокаций условились пользоваться правилом, которое в зарубежной литературе обозначается как *правило FSRH* (от начальных букв: finish, start, right hand — финиш, старт, правая рука). Именно в соответствии с этим правилом построены контуры Бюргерса на рис. 2.26. Отрезок между узлами F и S есть вектор Бюргерса, показывающий величину и направление сдвига атомной плоскости. Таким образом, вектор Бюргерса представляет собой меру искажения решетки, связанного с наличием дислокации. В качестве единицы измерения искажения используется параметр решетки. В случае наличия винтовой дислокации характеристикой сдвига является шаг винта. В качестве его меры также используется параметр решетки.

В отечественной литературе для определения направления сдвига атомных плоскостей часто используют *правило винта*: КНПВ (конец, начало, по правому винту).

В настоящее время дислокации любого вида легко выявляются опытным путем с помощью *металлографического* метода, базирующегося на следующих положениях:

1) энергия, накапливаемая в кристалле при возникновении дислокаций, не распределяется по нему равномерно, а локализуется вблизи дислокаций, точнее в *ядре* — той части кристалла, где искажения решетки, вызванные дислокацией, максимальны (как правило, эта часть соответствует примерно трем периодам решетки). Поэтому в местах расположения дислокаций скапливаются чужеродные атомы, а вокруг дислокаций создаются упругие напряжения;

2) одним из важнейших свойств дислокаций является то, что они никогда не обрываются внутри кристалла, а либо выходят на его поверхность (таких подавляющее большинство), либо замыкаются в петлю.

Все это приводит к тому, что при обработке дефектного кристалла соответствующими химическими реагентами места выхода дислокаций на поверхность кристалла оказываются химически более активными по сравнению с бездефектной поверхностью и поэтому быстро травятся. Это приводит к образованию микроскопических углублений — *«ямок (фигур) травления»*, которые легко обнаруживаются с помощью обычного микроскопа. Форма ямок зависит от ориентации кристаллографических плоскостей, подвергающихся травлению (от индексов грани). Например, на семействе плоскостей $\{111\}$ германия и кремния получаются треугольные ямки, на семействе плоскостей $\{100\}$ — квадратные, на семействе плоскостей $\{110\}$ — прямоугольные. По числу ямок можно оценить с хорошим приближением плотность дислокаций в кристалле. В полупроводниках она обычно меньше, чем в металлах, где ее значение даже в отожженных образцах может достигать 10^8 см^{-2} . Металлографическим методом можно определять не только плотность дислокаций, но и ориентацию поверхностей пластин, вырезанных из кристалла, а также степень его неоднородности.

Если пространственное искажение решетки может быть очерчено поверхностью, разделяющей, например, две неискаженные части кристалла, то такой дефект называют *поверхностным*, или *плоскостным*, дефектом. В отличие от линейного, или одномерного, он является *двумерным* дефектом. Типичными местами возникновения такого рода протяженных дефектов являются границы:

а) кристаллитов, т. е. отдельных мелких кристаллов поликристаллического тела (рис. 2.27, а);

б) блоков — разориентированных друг относительно друга под малыми углами областей одного кристаллита со структурой, близкой к идеальной (рис. 2.27, б);

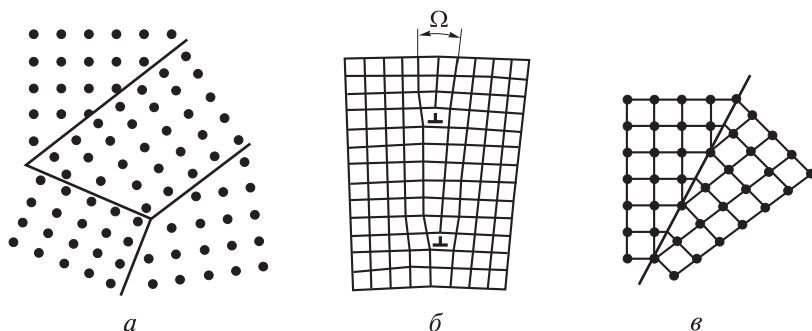


Рис. 2.27. Виды плоскостных дефектов, возникающих на различных границах простой кубической решетки:

а — кристаллиты с границами, разориентированными под большими углами;
б — блок с малоугловой границей (Ω — угол разориентировки); *в* — двойник с когерентной границей

в) двойников — кристаллов, решетки которых являются зеркальным отражением друг друга (рис. 2.27, в);

г) участков решетки с различной упаковкой атомных слоев;

д) кристаллографических сдвигов — смещений плоскостей, возникших в кристалле при тепловом воздействии.

К двумерным дефектам в кристалле относят и его поверхность.

Различные виды границ отличаются величиной *угла разориентировки* Ω : для границ блоков его значение обычно составляет 1° , для границ кристаллитов может достигать десятков градусов. В последнем случае границы представляют собой широкие полосы нарушения кристаллической структуры, обеспечивающие плавный переход от одной ориентации кристаллической решетки к другой. Чем больше угол разориентировки, тем выше энергия кристаллической решетки. Энергия решетки с поверхностными дефектами всегда больше энергии решетки с линейными дефектами. Границу, все атомы которой принадлежат одновременно обоим соприкасающимся кристаллитам, называют *когерентной* и, наоборот, *некогерентной*, когда указанное условие не соблюдается.

Взаимодействие дефектов и их влияние на свойства кристаллов.

Различные виды дефектов обладают определенной подвижностью и могут взаимодействовать друг с другом, что приводит к снижению энергии кристаллической решетки. Это достаточно распространенное для металлических материалов явление. «Реакции» между дефектами бывают эндо- и экзотермическими. Перемещение дефектов по решетке требует затрат энергии, определяемых природой дефектов и направлением их движения, а также зависит от структуры кристаллической решетки. Дефекты могут притягиваться и отталкиваться друг от друга. Так, пустые узлы в подрешетках атомов металла и неметалла притягиваются друг к другу, а одноименные

отталкиваются. Электроны притягиваются к анионной вакансии, образуя так называемые *F*-центры, и отталкиваются от катионной вакансии. Они также втягиваются в места дислокаций и вакансий валентных решеток кремния и германия. «Продукты взаимодействия дефектов» обладают уже новыми свойствами. Точечные дефекты часто взаимодействуют с дислокациями, а вакансии, собираясь в области дислокаций, образуют микрокаверны. Атомы в междоузлиях, реагируя друг с другом вблизи дислокаций, создают скопления атомов примесей, а затем и ячейки новой фазы. Дефекты возникают и, обладая средней продолжительностью жизни, затем исчезают. При этом может устанавливаться равновесие, положение которого нарушается при изменении температуры, а также в результате воздействий электрического поля, освещения и других факторов.

Разные виды дефектов влияют на различные свойства кристаллов. Во-первых, следует отметить, что дефекты кристаллической решетки изменяют заданные свойства металлических материалов, влияют на их химические, электрохимические и термодинамические характеристики, а также способствуют протеканию в них процессов диффузии и фазовых превращений. Например, хорошо известен вакансионный механизм диффузии, когда атомы легирующих или примесных элементов перераспределяются в металле в результате последовательного перемещения в вакантные узлы. Особенно существенную роль в процессах диффузии ионов металлов при образовании поверхностных оксидных пленок играют точечные дефекты.

Во-вторых, любой вид неоднородности (по составу, наличию примесей, очагов остаточного напряжения, электрической проводимости отдельных участков) приводит к увеличению скорости как химической, так и электрохимической коррозии. Дефекты структуры, выходящие на поверхность металла, обладают повышенной реакционной способностью и являются первыми очагами коррозии. Посторонние примеси концентрируются у линейных дислокаций и дырок по границам кристаллитов. Эти агрегации увеличивают скорость окисления металла и облегчают образование *питтингов* — точечных разрушений металлических конструкций на большую глубину.

В-третьих, практически все виды дефектов влияют не только на рост кристалла, но и на его механические свойства. Например, микротрещины, дислокации, вакансии делают кристалл менее прочным. По микротрещинам и дислокациям быстро идут процессы диффузии примесей внутрь кристалла. С дефектами такого рода связано изменение не только прочности, но и адсорбционных свойств, а также явление скопления примесей в определенных местах, например вдоль дислокаций, по которым может начаться образование новой фазы как результат кристаллизации примесей.

На прочность кристаллов влияют не только дефекты, но и среда, в которой они находятся. Так, А.Ф. Иоффе показал, что при погружении кристаллов хлорида натрия NaCl в воду прочность их возрастает до значения,

близкого к теоретическому, что объясняется растворением особенно дефектного поверхностного слоя кристалла и ликвидацией дефектов строения. П.А. Ребиндер и его последователи показали, что поверхностно-активные вещества окружающей кристалл среды, адсорбируясь на его поверхности, понижают поверхностное натяжение, проникают в микротрещины, «расклинивают» их и резко снижают разрывную прочность твердых тел, чем пользуются при их обработке резанием и дроблении. Прочность изделий из металлов резко уменьшается при их рекристаллизации, т. е. при укрупнении металлических кристаллов. Например, рекристаллизация вольфрама в нитях ламп накаливания ведет к их разрушению. Старение металлов также связано с рекристаллизацией.

В-четвертых, многочисленные дефекты влияют и на другие свойства кристаллов: оптические, электрические, каталитические, магнитные. Например, вакансии в анионной подрешетке галогенидов щелочных металлов являются центрами притяжения электронов. Попадая в места таких вакансий, электроны приводят к возникновению F -центров, вследствие чего бесцветные прозрачные кристаллы (например, NaCl и др.) приобретают синюю или пурпурную окраску. Это явление обусловлено поглощением света электронами, захваченными такого рода дефектами кристаллической решетки. Влияние дислокаций и других видов дефектов на электрические свойства полупроводникового материала объясняется рассеиванием на них носителей зарядов.

Электрическая проводимость полупроводников, их фото- и термоэлектрические свойства существенно зависят также и от типа кристаллической решетки. Твердые тела с дефектами строения и в раздробленном состоянии (например, губчатая платина, мелко раздробленный никель, оксид цинка состава ZnO_{1-x} и др.) являются лучшими катализаторами. Сульфат свинца PbSO_4 , находящийся в деструктурированном, мелкораздробленном состоянии в массе электродных пластин аккумулятора, легко восстанавливается катодным действием тока и окисляется анодным действием. Однако образование упорядоченных кристаллов на отрицательно заряженных пластинах свинцового аккумулятора ведет к потере способности восстанавливаться при зарядке аккумулятора. Все это и многое другое свидетельствует о сильной зависимости свойств твердых тел от дефектов их строения, а значит, и от способа их получения.

Изучение реальных кристаллов имеет огромное значение для ряда отраслей новой техники, особенно для электроники, промышленности сверхтвердых и жаропрочных сплавов, производства адсорбентов, катализаторов и др. Возможность сознательного управления свойствами этих веществ фактически определяется знанием природы содержащихся в них дефектов и умением изменять их концентрацию.

3 ♦ Химические основы металлургических процессов

Изучением и разработкой промышленных методов извлечения металлов из руд занимается *металлургия*. Получение, или технология, металлов имеет свои особенности, связанные с характером исходного сырья и требованиями к качеству готовой продукции, и носит многостадийный характер. Главными стадиями технологии большинства металлов являются: восстановление металлов из их соединений, очистка черновых металлов, получение компактных слитков либо заготовок для производства изделий. Восстановление осуществляют пиро-, гидро- и электрометаллургическими методами. Очистка основывается на различии в физических и химических свойствах металлов и примесей, поэтому существуют физические и химические способы очистки. Металлы с высокой температурой плавления получают не в форме слитков, а в виде порошка, который подвергают порошковой металлургии: вначале его прессуют, придавая форму готового изделия, а затем спекают.

3.1. Распространенность и природные соединения металлов

Мировое производство металлов приближается к одному миллиарду тонн в год, при этом никоим образом не коррелируясь с их запасами в природе. Так, производство алюминия соизмеримо с производством хрома и меди, хотя запасы последних в земной коре на три порядка меньше запасов алюминия. Следует также отметить, что разведанные запасы сырья, из которого могут быть получены металлы, существенно меньше суммарных запасов. Например, суммарные запасы меди оцениваются в 10^{15} т, в то время как разведанные колеблются в пределах $(1...2) \cdot 10^9$ т, т. е. на шесть порядков меньше. Если существующие темпы производства меди сохраняются, то к концу следующего столетия ее ресурсы будут практически исчерпаны. На грани истощения находятся и разведанные сырьевые запасы хрома, никеля, циркония, свинца, молибдена, олова, серебра, кадмия, ртути.

В настоящее время ощущается большой дефицит некоторых сырьевых ресурсов алюминия (например, бокситов) и высококачественных сырьевых ресурсов железа, не говоря о медных, цинковых и никелевых. К тому же прогрессирующая год от года добыча металлов, особенно в последние десятилетия, заметно сказалась на природных запасах сырья. Богатые металлами месторождения, располо-

женные вблизи металлургических центров, оказались выработанными. Новые разведанные месторождения обычно находятся далеко от мест их переработки, поэтому в связи с возникшей серьезной проблемой приходится разрабатывать *бедные* месторождения — месторождения с пониженным содержанием основного металла и нежелательными примесями. Это значительно удорожает себестоимость металла, так как металлургические процессы характеризуются большой энергоемкостью.

Ниже приведены данные о распространенности важнейших элементов-металлов в природе и их современном мировом производстве:

Содержание ω (кларк, или % (масс.)) элементов-металлов в земной коре на глубине до 16 км	Производство в мире, т/год
Fe (4,7)	$7 \cdot 10^8$
Al (8,8), Mn (0,1), Cr ($8,3 \cdot 10^{-3}$), Cu ($4,7 \cdot 10^{-3}$)	$\sim 10^7$
Zn ($8,3 \cdot 10^{-3}$), Ni ($8,0 \cdot 10^{-3}$), Pb ($1,6 \cdot 10^{-3}$)	$10^6 - 10^7$
Na (2,6), Mg (2,1), Sn ($8,0 \cdot 10^{-3}$), Mo ($1,0 \cdot 10^{-4}$)	$10^5 - 10^6$
Ti (0,6), Co ($4,0 \cdot 10^{-3}$), U ($2,5 \cdot 10^{-4}$), W ($1,0 \cdot 10^{-4}$), Sb ($5,0 \cdot 10^{-5}$)	$10^4 - 10^5$
Zr ($2,0 \cdot 10^{-2}$), V ($1,5 \cdot 10^{-2}$), Nb ($2,0 \cdot 10^{-3}$), Bi ($2,0 \cdot 10^{-5}$), Cd ($8,0 \cdot 10^{-6}$), Ag ($7,0 \cdot 10^{-6}$), Hg ($4,5 \cdot 10^{-6}$), Au ($5,0 \cdot 10^{-8}$)	$10^3 - 10^4$

Все изложенное выше свидетельствует о существовании очень актуальной современной проблемы — *проблемы сохранения мировых запасов металлов*. Для ее решения человечество должно предпринять очень серьезные меры, среди которых самыми важными являются:

1) разработка наисовременнейших технологий переработки сырья, позволяющих не только максимально извлекать из него металлы, но и обеспечивать их минимальные потери;

2) создание принципиально новых изделий, машин, аппаратов, установок, обладающих одновременно максимальной производительностью и минимальной металлоемкостью, которая может быть достигнута заменой металлов полимерами, керамикой, композиционными материалами;

3) повторное (вторичное) использование металлов, из которых изготовлены изделия, отслужившие свой срок;

4) получение металлов из донных отложений рек, морей и океанов, где содержание многих из них достигает высоких значений, например, запасы никеля, меди и кобальта составляют около $30 \cdot 10^9$ т.

Под *распространенностью* понимают содержание, или среднюю долю, атомов в атмосфере, гидросфере и литосфере. Поскольку масса сравнительно хорошо изученного слоя земной коры — литосферы — значительно больше массы атмосферы и гидросферы вместе взятых, то часто, говоря

о содержании элементов в земной коре, имеют в виду их среднее содержание в атмосфере, гидросфере и литосфере. Для обозначения распространенности используют термин *кларк* (в честь Ф.У. Кларка, впервые в 1889 г. выполнившего точные подсчеты распространенности), под которым обычно подразумевают массовую долю атомов элемента, выраженную в процентах. Как ясно из приведенных выше данных, самыми распространенными элементами-металлами, в порядке убывания их кларков, являются Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti. На их долю приходится около 23 % массы земной коры. Наименее распространенными элементами-металлами оказываются рений Re и металлы платиновой группы. Распределение металлов в земной коре может быть равномерным (рассеянные металлы, см. п. 2.1) и неравномерным, в виде месторождений (все остальные). Небольшая часть металлов (главным образом золото, серебро, ртуть, платина, рутений, рений, палладий, осмий, иридий) находится в земной коре в свободном виде — в форме простых веществ, остальные (их подавляющее большинство) присутствуют в ней в виде различных химических соединений с другими элементами, т. е. в виде природных соединений.

Природные соединения, в виде которых металлы встречаются в земной коре, называются *минералами*. Минерал — это индивидуальное вещество, по-другому — природное тело, с определенной кристаллической структурой, приблизительно однородное по составу и одинаковое в своей массе по физическим свойствам, образующееся в результате физико-химических процессов на поверхности или в глубине Земли. Вследствие явления полиморфизма одно и то же вещество может образовывать разные кристаллические структуры, а следовательно, и разные минералы. Так, карбонат кальция CaCO_3 может кристаллизоваться в виде двух разных минералов — кальцита и арагонита. Кальцит является главным породообразующим минералом карбонатных пород — мела, известняка, мрамора.

Совокупность (*агломерат*) нескольких минералов представляет собой горную породу. Другими словами, горная порода есть смесь разных минералов. Например, такая горная порода, как гранит, состоит из минералов — кварца, полевого шпата и слюды. Если содержание нужного металла в горной породе таково, что ее добыча рентабельна, то порода называется рудой. Руды являются основным промышленным источником природных соединений металлов, хотя многие металлы содержатся в морской и океанской воде, минеральных водах, растительных и животных организмах. *Руда* — минеральное образование, содержащее металлы в таких соединениях и концентрациях, при которых их промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно. Например, в XX в. разрабатывались только те медные руды, в которых содержание меди было не менее 6 %. В настоящее время очень богатыми считаются руды с 5 % меди, так как добываемые руды содержат ее не более 3 %. Как правило, руда является сме-

сью различных минералов. Тот минерал, из которого извлекается необходимый металл, называется *рудным*, остальные именуются *пустой породой*.

В зависимости от вида содержащегося металла руды бывают железными, медными, медно-никелевыми, полиметаллическими и др. Полиметаллические руды содержат несколько металлов в концентрациях, достаточных для их промышленного получения. По химическому составу, точнее по природе атомов, связанных с атомами металла, руды подразделяют на *галогенидные*, *сульфидные*, *окисленные*. Среди окисленных руд различают *окисные* и *карбонатные*, *сульфатные* и *фосфатные*, *силикатные* и *алюмосиликатные* и др. Некоторые малоактивные металлы (см. рис. 1.3) встречаются в природе в форме простых веществ, входящих в состав так называемых *самородных руд*.

У каждого металла имеется по несколько минералов. Ниже приведены примеры минералов, имеющих промышленное значение.

1. Активные металлы — металлы, располагающиеся в крайней левой части электрохимического ряда напряжений (см. рис. 1.3). Это главным образом щелочные и щелочно-земельные металлы, магний и некоторые др. В природе они обычно встречаются в концентрированном состоянии в виде солей, как растворенных в природных водах (прежде всего Мирового океана), так и образующих залежи в результате кристаллизации из воды морей и соленых озер при ее испарении и других процессах. Чаще всего этими солями являются галогениды (в большей степени хлориды), сульфаты, карбонаты и гидрокарбонаты. Наиболее важные минералы указанной группы металлов — *каменная соль (галит)* NaCl , *сильвин* KCl , *сильвинит* $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, *карналлит* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *флюорит* CaF_2 , *криолит* $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, точнее $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, *мирабилит*, или *глауберова соль*, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *ангидрит* CaSO_4 , *гипс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *барит* BaSO_4 , *целестит* SrSO_4 , *магнезит* MgCO_3 , *доломит* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, *кальцит* CaCO_3 , *известняк*, *мрамор*, *мел* и др.

Из приведенных примеров ясно, что некоторые минералы представляют собой не простые, а двойные соли и что «поставщиком» активных металлов, главным образом легких, являются в основном галогенидные, сульфатные и карбонатные руды. Что касается галогенидов (чаще хлоридов и реже — фторидов и иодидов) металлов, то этот вид солей в металлургии играет огромную роль: они являются очень удобными промежуточными соединениями для разделения, очистки и получения не только активных, но и многих других металлов, например титана, циркония, гафния, тантала, ниобия, редкоземельных металлов, олова, алюминия, золота, платины. Так, при переработке руд, содержащих титан, получают тетрахлорид титана TiCl_4 , который затем сжигают, получая тонкодисперсный диоксид титана TiO_2 — минеральную составляющую титановых белил. Разделение ниобия и тантала в промышленности осуществляют ректификацией. Их соли NbCl_5 и TaCl_5 образуют раствор, хорошо подчиняющийся закону Рауля. Коэффициент

разделения при однократном испарении их при нормальном давлении составляет 1,38. По расчету для получения продуктов 99,9%-ной чистоты достаточно 48 ступеней. Фракционной кристаллизацией комплексных фторидов $K_2[ZrF_6]$ и $K_2[HfF_6]$ разделяют цирконий и гафний. Этот процесс основан на том, что растворимость первой соли в воде несколько ниже растворимости второй и 16–18 перекристаллизаций позволяют снизить содержание $K_2[HfF_6]$ в $K_2[ZrF_6]$ с 2,5 до 0,01 %. Таким образом, можно констатировать, что галогенидные руды технологически очень востребованы.

Сульфатные (и особенно фосфатные) руды практически не используются для получения металлов, хотя являются довольно чистыми минералами. Это связано с тем, что технологически очень трудно избавиться от серы и фосфора, являющихся вредными примесями практически в любом металле. Эти руды применяют в основном для получения солей активных металлов, таких как *гипс* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *мирабилит* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, *фосфорит* $Ca_3(PO_4)_2$ и др. К тому же сульфаты применяют в металлургии, главным образом как промежуточные соединения при переработке вторичного сырья и отходов цветных металлов, например, для получения таких металлов, как медь и цинк. В отличие от сульфатных руд карбонатные, наоборот, широко используются, поскольку очень легко переводятся в оксидные руды разложением при нагревании. Среди карбонатных руд имеются содержащие не только минералы активных металлов, но и минералы таких металлов, как железо, медь, например, *шпатový железняк*, или *сидерит*, $FeCO_3$, *малахит* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ и др.

2. Металлы средней активности — металлы, располагающиеся в середине электрохимического ряда напряжений (см. рис. 1.3). В состав руд они обычно входят в виде оксидов, часто содержащих то или иное количество воды, и сульфидов. Наиболее распространенными и важными в промышленном отношении минералами этой группы металлов являются:

а) среди простых оксидных минералов — *красный (гематит)* Fe_2O_3 и *бурый (гетит)* $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ *железняк*, *боксит* $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, *пирролюзит* MnO_2 , *браунит* Mn_2O_3 , *рутил* TiO_2 , *бадделейт* ZrO_2 , *касситерит* (оловянный камень) SnO_2 и др.;

б) среди сложных (смешанных) оксидных минералов — *ильменит* $FeO \cdot TiO_2$ или $FeTiO_3$, *хромистый железняк* $FeO \cdot Cr_2O_3$ или $Fe(CrO_2)_2$, *магнезиальная шпинель* $MgO \cdot Al_2O_3$ или $Mg(AlO_2)_2$, *желтая хромовая руда* $PbO \cdot CrO_3$ или $PbCrO_4$ и др. В этих минералах, состоящих из двух оксидов, один (первый) обладает основным характером (металл в нем находится в низшей степени окисления), другой (второй) — кислотным или амфотерным (металл в них присутствует в высшей или одной из промежуточных степеней окисления). Иногда это могут быть оксиды одного и того же металла, находящегося в различной степени окисления, например: *магнетит* $FeO \cdot Fe_2O_3$, Fe_3O_4 или $Fe(FeO)_2$, *гаусманит* $2MnO \cdot MnO_2$, Mn_3O_4 или

Mn_2MnO_4 и др.; сложные оксидные минералы типа $\text{MO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ называют *шпинелями*; они обладают сходной кристаллической структурой и отличаются высокой химической устойчивостью;

в) среди простых сульфидных минералов — *железный*, или *серный*, *колчедан (пирит)* FeS_2 , *цинковая обманка*, или *сфалерит*, ZnS , *свинцовый (галенит)* PbS и *медный* CuS *блеск*, *киноварь* HgS , *аргентит* Ag_2S , *молибденит* MoS_2 и др.; к сложным сульфидным минералам относят *медный колчедан (халькопирит)* $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \overset{+2}{\text{FeS}_2}$ или $\text{Cu}_2\text{Fe} \overset{+2}{\text{S}_3}$ и некоторые другие; сульфидные руды образуют в основном цветные тяжелые металлы.

Из приведенных примеров минералов следует, что многие металлы средней активности встречаются в виде соединений с кислородом. Это означает, что оксидные руды достаточно широко распространены в природе, как и сульфидные, поскольку сера, являясь довольно сильным элементарным окислителем ($\chi = 2,6$), со многими металлами образует сульфиды. Эти руды, как правило, являются полиметаллическими, т. е. содержат минералы одновременно нескольких металлов, поэтому их переработка всегда связана с обогащением и последующим разделением. Еще одной особенностью сульфидных руд является то, что они часто загрязнены мышьяком, образующим с металлами арсениды NiAs , CoAsS и др.

Руды металлов могут представлять собой и более сложные соединения, например: *нефелин* $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, *берилл* $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, *полевой шпат*, или *ортотлаз*, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и др. Эти минералы являются компонентами *силикатных* или *алюмосиликатных* руд, очень трудно поддающихся переработке ввиду большой устойчивости указанных минералов, и поэтому из них получают только те металлы, которые в виде других минералов практически не встречаются. В первую очередь это относится к бериллию, цирконии и некоторым другим металлам. Так, промышленными минералами циркония являются *бадделейт* ZrO_2 и *циркон* ZrSiO_4 . Первый очень богат цирконием и удобен в переработке, однако большие его залежи находятся в Бразилии. В России цирконий присутствует главным образом в виде циркона, переработка которого вследствие его высокой устойчивости затруднена, поэтому цирконий, произведенный в России, существенно дороже полученного в Бразилии. Переработка силикатных и алюмосиликатных руд, как правило, — процесс многостадийный: вначале их переводят в галогениды, затем разделяют и, наконец, выделяют металл.

3. Пассивные металлы — металлы, располагающиеся в основном в крайней правой части электрохимического ряда напряжений (см. рис. 1.3). Они могут встречаться в природе в свободном состоянии вследствие малой их активности, находясь в составе самородных руд. Сказанное относится в первую очередь к золоту, серебру, меди, ртути и металлам платиновой группы; последние обычно присутствуют в виде смеси, в которой преобладает платина (около 80 %). Реже встречается самородное серебро — обычно

в виде смеси с золотом, еще реже — медь и ртуть. Кроме них, хотя и крайне редко, встречаются самородные олово, свинец, сурьма, висмут и некоторые другие металлы. Причиной нахождения их в самородном состоянии являются особые геологические условия, позволившие металлу восстановиться из соединения и сохраниться в неизменном виде. Особой разновидностью является исключительно редкое самородное железо (с примесью кобальта и никеля), имеющее метеоритное происхождение. Кроме того, самородное железо может образовываться и в земной коре. Случается, что самородки указанных выше металлов могут достигать значительной массы: так, среди обнаруженных самородков самые крупные имели массу 112 кг (золото), 13,5 т (серебро) и 420 т (медь).

Следует отметить, что рассеянные металлы в концентрированном виде в природе практически не встречаются. Собственных руд они не образуют и содержатся, как правило, в небольших концентрациях в разнообразных горных породах. Так, ванадий обычно присутствует в природных силикатах, например в граните, а также в различных сульфидных рудах. Кадмий является примесью к цинку в цинковых рудах. Германий в небольших количествах содержится в каменном угле, из золы которого его извлекают в виде оксида GeO_2 , а также в свинцово-цинковых рудах. В самородной платине обычно содержатся рутений, родий, палладий, осмий и иридий. В небольших концентрациях соединения некоторых металлов присутствуют в морской воде и в воде горячих источников.

В основе подавляющего большинства методов получения металлов лежат различные реакции их восстановления из окисленного состояния. Для осуществления этих реакций требуются значительные затраты энергии. Энергия может быть передана находящемуся в окисленной форме металлу всевозможными способами. Реакции восстановления проводятся в растворах, расплавах, в газовой среде, при сильном нагревании или без него, под действием электрического тока или при его отсутствии. В соответствии с этим все методы восстановления подразделяются на пиро-, гидро- и электрометаллургические.

3.2. Пирометаллургические методы восстановления

Название этой группы методов произошло от греческого слова *pur* — огонь. Все они основаны на восстановлении металлов из их соединений в безводных условиях при высокой температуре с помощью различных восстанавливающих агентов: оксида углерода (II), кокса, водорода, кремния, более активных металлов. Среди последних чаще используются такие металлы, как натрий, калий, магниевый кальций, бериллий, алюминий. Требующиеся для проведения процессов затраты энергии должны быть равноценны энтальпиям образования соединений, из которых осуществляется восстановление.

Выбор восстановителя для пирометаллургического процесса определяется в первую очередь соображениями экономичности. Наиболее дешевыми и доступными восстановителями являются оксид углерода (II) и кокс — богатый углеродом твердый остаток, образующийся при сухой перегонке определенных сортов каменного угля. С их помощью могут быть восстановлены металлы, находящиеся в природе в виде оксидных руд.

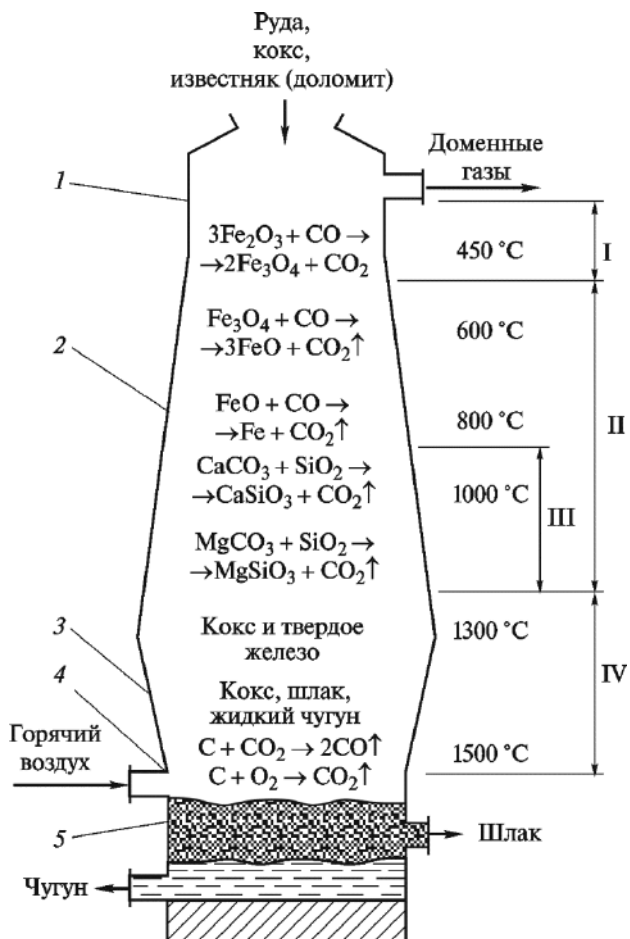
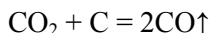


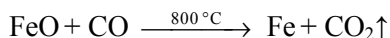
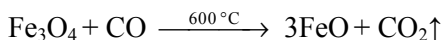
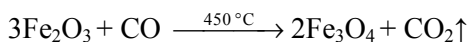
Рис. 3.1. Схема доменной печи с указанием зон и уравнений протекающих в них процессов при выплавке чугуна:

1 — колошник; 2 — шахта; 3 — распар; 4 — фурма; 5 — горн; I — зона предварительного подогрева; II — зона восстановления; III — зона науглероживания; IV — зона плавления

Оксид углерода (II) обычно получается в самой системе, используемой для восстановления металла. Примером может служить доменное производство основного продукта тяжелой промышленности — чугуна (рис. 3.1). Химизм превращения железной руды, например красного железняка Fe_2O_3 , в чугун сводится к следующему. Процесс в доменной печи организован по принципу противотока: твердая шихта продвигается сверху вниз, а газы, наоборот, снизу вверх. *Шихта* — смесь измельченной руды, кокса и флюса. Роль флюса выполняют карбонаты кальция и магния в виде известняка CaCO_3 или доломита $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Они связывают оксид кремния (IV), содержащийся в железной руде в качестве пустой породы, переводя его в форму низкоплавящихся силикатов (см. уравнения на рис. 3.1). Шихта по мере движения в домне сверху вниз нагревается от 450°C (верхние слои) до 1500°C (нижние слои). В нижних слоях кокс сгорает под действием воздуха, вдуваемого через фурмы 4 в нижнюю часть доменной печи (или воздуха, обогащенного кислородом), превращаясь в диоксид углерода CO_2 , который, поднимаясь выше, реагирует с новыми слоями кокса с образованием угарного газа CO :

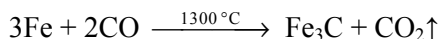


Затем уже CO , поднимаясь еще выше, восстанавливает руду до металла (непрямое восстановление). При этом последовательно протекают следующие реакции:



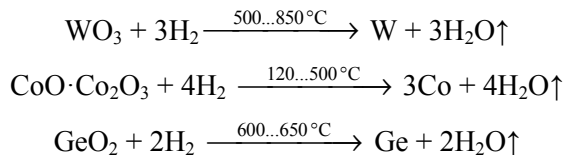
Третья реакция, являясь при температуре доменной печи заметно обратимой, доходит практически до конца вследствие удаления CO_2 (положение равновесия смещено в направлении протекания прямой реакции).

Применение второго дешевого восстановителя — кокса — не всегда приемлемо. Это связано с тем, что ряд металлов образует с углеродом термически устойчивые карбиды, поэтому при получении этих металлов образуется не сам металл, а соответствующий карбид или его сплав с металлом. Сказанное прежде всего относится к некоторым переходным металлам, например, вольфраму, железу и др. Так, при получении чугуна в доменном производстве (см. рис. 3.1) в нижних слоях шихты частично образуется цементит Fe_3C :



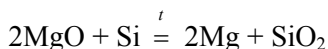
который, оставаясь в чугуне, доводит содержание углерода в нем до 5 %. Вследствие того, что кокс содержит много примесей, в чугуне присутствуют

также и другие элементы, в частности сера и фосфор. Карбидообразование происходит либо непосредственно, либо через газовую фазу. Примесь карбида, зачастую даже в незначительных количествах, может существенно ухудшать технологически важные характеристики металла, например, делать его хрупким. В таких случаях, чтобы исключить это отрицательное явление, в качестве восстановителя используют более дорогой водород. С точки зрения термодинамики водород является слабым восстановителем. Но так как пирометаллургическое восстановление есть равновесный гетерогенный процесс, при проведении которого возможно создание условий для удаления образующейся в процессе реакции воды, то в результате смещения положения равновесия вправо восстановлению водородом подвергаются и довольно прочные оксиды. Поскольку можно производить водород достаточно высокой степени чистоты, то и восстановленные с его помощью металлы получаются более чистыми, но для этого необходимо использовать и оксиды с минимальными количествами примесей, что не всегда технологически выполнимо. В противном случае полученный металл будет загрязнен продуктами восстановления примесей водородом. Применяя водород, производят порошкообразные вольфрам, кобальт, германий и др.:



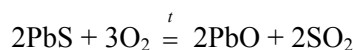
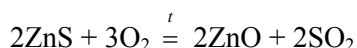
В лабораторных условиях, используя этот восстановитель, из соединений получают очень чистое железо, а также такие редкие металлы, как рений (из NH_4ReO_4) и осмий (из $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$). Некоторые физические свойства, структура и химическая активность получаемых таким образом металлов существенно зависят от температуры, при которой проводится восстановление: чем ниже температура, тем более мелкокристаллическое состояние, а следовательно, и большую реакционную способность приобретает металл.

В производстве чистых хрома, марганца и магния в качестве восстановителя применяют кремний:

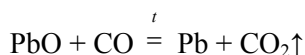
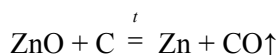


Этот неметалл используется по большей части при производстве сплавов железа.

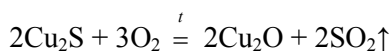
При извлечении металлов из сульфидных и карбонатных руд эти руды сначала превращают в соответствующие оксиды путем обжига или прокаливания на воздухе. Так, при обжиге цинковой обманки ZnS или концентрата, содержащего галенит PbS , получают оксиды соответственно цинка и свинца:



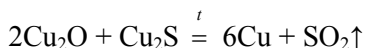
Затем их восстанавливают углеродом или его оксидом CO:



В промышленности в ряде случаев используется свойство сульфидов некоторых металлов восстанавливать оксиды этих же металлов, т. е. способность металлов самовосстанавливаться из смеси этих соединений. Примерами могут служить процессы получения меди и свинца из их сульфидных руд. Рудный концентрат, содержащий сульфид меди Cu_2S , сначала обжигают, превращая часть Cu_2S в оксид меди Cu_2O :



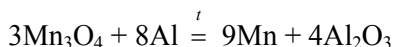
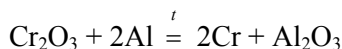
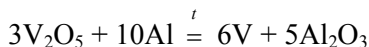
Затем в процессе выдержки Cu_2O восстанавливается оставшейся частью Cu_2S до металла:



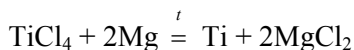
Аналогичные процессы протекают и при получении свинца из сульфида свинца PbS . В результате получают черновые металлы, содержащие до 1...2 % примесей и требующие дополнительной очистки.

Восстановление металлов при высокой температуре из их соединений более активными металлами называют *металлотермией*. Этот метод, открытый в 1856 г. Н.Н. Бекетовым, относится к пирометаллургическим методам и используется для восстановления металлов, как правило, из очень прочных оксидов, различных галогенидов (чаще хлоридов и фторидов) и сульфидов. Если при температуре проведения металлотермического восстановления ни один из реагентов или продуктов не находится в газообразном состоянии, то возможность осуществления этого процесса определяется только на основании его энергетического эффекта. Если же восстанавливаемый металл выделяется в виде газа, то энтропия системы возрастает и, следовательно, становится возможным использование в качестве восстановителей даже не очень активных металлов. Среди активных металлов наиболее часто при металлотермии в качестве восстановителей используются алюминий, кальций и магний. Это связано с их очень высокой активностью в металлотермических реакциях, обусловленной большой экзотермичностью их оксидов. Металлотермические реакции обычно сопровождаются выделением большого количества теплоты. Соответственно используемым металлам металлотермические методы называют *алюмо* (алюмино)-, *кальций*- и *магнийтермией*.

Алюмотермическим восстановлением оксидов получают магний, кальций, стронций, ванадий, хром, марганец, кобальт, т. е. те металлы, энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ оксидов которых меньше $\Delta_f H_{298}^0$ оксида алюминия Al_2O_3 :



Основная масса титана, циркония и гафния производится магниитермическим восстановлением их хлоридов, например:



Титан получается в виде губки, очень чистым. Он практически не содержит кислорода, ухудшающего его механические свойства вследствие образования твердого раствора (кислорода в титане) и, таким образом, препятствующего его технологическому применению. Переплавляя затем губчатый титан в вакууме или в атмосфере инертного газа, получают компактный металл.

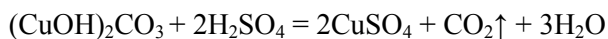
Для производства металлов очень высокой степени чистоты (в первую очередь это касается бериллия и урана, циркония и гафния, тантала и ниобия и др.) в качестве исходных веществ при металлотермическом восстановлении используют хлориды и фториды. Так, уран чистотой примерно 99,98 % производят магниитермическим восстановлением его тетрафторида в металлических бомбах, футерованных изнутри огнеупорным материалом. Предварительно требуется локальный нагрев смеси до температуры начала реакции; далее реакция протекает самопроизвольно, причем экзотермически, разогревая остальную часть смеси. Вследствие большого различия в значениях плотности продуктов реакции они расслаиваются на металл и шлак. Для получения тантала и ниобия высокой степени чистоты используют соответственно фторотанталаты и фторониобаты калия. Восстановителями в этом случае служат калий, натрий, магний, кальций, а также их гидриды (NaNH , CaH_2). Практический выход металла при восстановлении его галогенидов приближается к теоретическому.

Однако хлориды и фториды применяют в качестве исходных веществ для производства металлов только в том случае, когда их получение невозможно из оксидов в силу высокой устойчивости последних к действию водорода, более активных металлов и образованию карбидов при реакции с углеродом. Чистота получаемых металлов, как и в случае восстановления водородом, существенно зависит от чистоты исходных веществ.

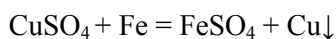
Металлотермический метод иногда применяют и для восстановления сульфидных руд, например, молибденита MoS_2 алюминием или кинновари HgS — железом. Следует отметить, что применение этого метода экономически оправдано для получения редких и дорогих металлов. Этот факт объясняется тем, что в металлотермическом процессе практически всегда окисляют более активный металл, чтобы получить менее активный, а это является нецелесообразным с точки зрения энергетических затрат.

3.3. Гидрометаллургические методы переработки руд

В основе всех гидрометаллургических методов лежат процессы извлечения металлов из руд, концентратов и отходов различных производств в виде соединений с помощью водных растворов различных химических реагентов (выщелачивание) с последующим выделением металлов из растворов (например, цементацией, электролизом и др.). Эти методы обычно используют, когда исходная порода содержит сравнительно небольшое количество нужного металла. Их широко применяют в производстве таких металлов, как медь, висмут, золото, серебро, вольфрам, молибден, цинк, кадмий, уран и др. Гидрометаллургические процессы являются многостадийными. Чем более чистый металл требуется получить, тем больше необходимо стадий: растворение, осаждение, снова растворение, снова осаждение и т. д. Эти методы с успехом используются при переработке как богатых, так и бедных руд и перспективны для *геотехнологии* — подземной переработки руд и другого ископаемого сырья. В последнем случае реагент (например, серную кислоту) закачивают в полость в толще руды для выщелачивания (растворения), а затем полученный раствор выкачивают на поверхность и перерабатывают. Процессы гидрометаллургического восстановления осуществляют при комнатной температуре. Восстановлению подвергают металлы, содержащие не только простые (элементарные), но и комплексные ионы. Металлы обычно получают в мелкораздробленном состоянии. Ниже приведены примеры реакций при гидрометаллургической переработке различных руд. Так, медную карбонатную руду, содержащую основную соль $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, вначале обрабатывают раствором серной кислоты:

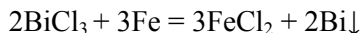


затем из полученного раствора CuSO_4 медь выделяют действием железа в виде металлолома:



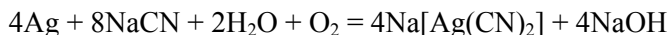
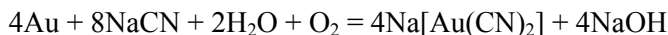
В настоящее время около 20 % мировой добычи меди осуществляется с использованием гидрометаллургии.

Аналогично проводят и гидрометаллургическую переработку висмутовых руд; их обрабатывают раствором хлороводородной кислоты HCl , получая раствор хлорида висмута BiCl_3 , из которого металлический висмут извлекают цементацией на железе:



Цементацией в технике называют вытеснение одного металла другим из раствора его ионного соединения, чаще всего соли. Этот метод очень удобен. Он позволяет выделять из раствора даже весьма малые количества металла, поэтому широко используется для извлечения ценных металлов из растворов их соединений, например серебра из содержащих его жидких промышленных отходов.

Гидрометаллургические методы широко применяют и при переработке самородных руд. Так, руду, содержащую небольшие количества самородного золота и серебра, а также сульфида серебра, обрабатывают 0,1...0,2%-ным (масс.) раствором цианида натрия NaCN или цианида калия KCN в присутствии воздуха. В результате золото и серебро, окисляясь кислородом воздуха до одновалентных ионов, переходят в раствор в виде прочных анионных комплексов с ионами CN^- :



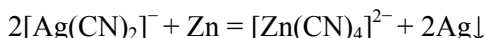
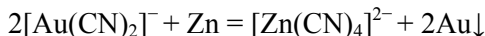
Установлено, что повышение давления кислорода способствует протеканию обеих реакций. Способность золота и серебра окисляться в таких условиях кислородом обусловлена существенным увеличением их активности и восстановительных свойств. Возрастание этих характеристик является следствием значительного уменьшения их электродных потенциалов $\varphi_{\frac{\text{Au}^+}{\text{Au}}}^0$ и

$\varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0$. Значения последних в свою очередь определяются концентрацией ионов золота и серебра, которая весьма и весьма мала и зависит от степени диссоциации их анионных комплексов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Сульфид серебра также хорошо растворяется в растворах цианидов натрия и калия:



Из полученного раствора золото и серебро осаждают действием металлического цинка:



Примером многостадийного гидрометаллургического процесса переработки руды является получение вольфрама. Исходным сырьем служат руды *вольфрамит* $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ и *шеелит* CaWO_4 . Сначала их обжигают и измельчают в порошок. Затем порошок обрабатывают горячим раствором гидроксида натрия NaOH . Из полученного раствора кристаллизацией выделяют соль Na_2WO_4 . При необходимости ее несколько раз перекристаллизовывают для получения продукта более высокой степени чистоты. После этого очищенную соль растворяют в воде. Добавляя в полученный раствор хлороводородную кислоту HCl , из него осаждают вольфрамовую кислоту H_2WO_4 . Действием раствора аммиака кислоту растворяют; при этом образуется паравольфрамат аммония состава $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Выделенные кристаллы этой соли нагреванием до температуры выше 250°C превращают в триоксид вольфрама WO_3 , который затем водородом при температуре $500\ldots 850^\circ\text{C}$ восстанавливают до порошкообразного металла. Если требуется вольфрам особой чистоты, то WO_3 растворяют в растворе NaOH и затем действием раствора HCl осаждают H_2WO_4 . Последние операции повторяют несколько раз.

С гидрометаллургической переработкой вольфрамовых руд схожа переработка руд, содержащих молибден. Она также многостадийна. Конечным продуктом является MoO_2 , из которого молибден получают пирометаллургическим восстановлением водородом.

3.4. Электрометаллургические методы получения

Электрометаллургия как область металлургии занимается процессами получения и рафинирования металлов и сплавов с помощью электрического тока. Электрометаллургические процессы подразделяют на *электротермические* (например, плавка стали в электрических печах) и *электрохимические* (например, электролитическое получение алюминия). В основе последних лежит *электролиз* — совокупность процессов электрохимического окисления-восстановления, происходящих на погруженных в электролит электродах при прохождении электрического тока. В металлургии электролиз используется для получения и очистки металлов, а в технике — для нанесения металлических покрытий (гальваностегия) и воспроизведения формы предметов (гальванопластика). Электролиз водных растворов электролитов называют *гидроэлектрометаллургией*; электролиз расплавов солей или оксидов металлов при высокой температуре именуют *пироэлектрометаллургией*. Электрометаллургическими процессами можно выделить металл любой активности, но только из соединений ионного типа.

Организация и виды промышленного электролиза. Электролиз осуществляют в электролитической ячейке, называемой в технике *электро-*

лизером. Электролизер представляет собой ванну (специальную емкость) с раствором или расплавом электролита, в которую погружены два электрода, соединенные с внешним источником постоянного тока: анод — с положительным полюсом, катод — с отрицательным. В растворе или расплаве электролита ионы находятся в хаотическом тепловом движении. Под действием внешнего электрического поля их движение становится преимущественно направленным: анионы движутся к аноду, катионы — к катоду. Это преимущественное направление в движении ионов проявляется как электрический ток, протекающий через электролит, т. е. внутреннюю цепь электролизера. На аноде происходит анодное окисление, на катоде — катодное восстановление.

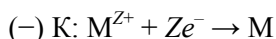
Аноды обычно изготавливают из платины, никеля, коррозионно-стойкой стали, графита, а также титана, покрытого слоем оксида какого-либо металла; катоды — из графита, стали, ртути, платины, никеля и др. При этом, как правило, используют перфорированные электроды, что позволяет увеличивать площадь их поверхности и облегчать удаление газа из межэлектродного пространства. Они могут быть как моно-, так и биполярными (во втором случае одна из сторон — анод, другая — катод). При использовании биполярных электродов упрощается устройство коммуникационных линий, снижается расход электрической энергии и повышается коэффициент использования производственных площадей.

Для исключения взаимодействия продуктов, образующихся при электролизе на аноде и катоде, электролизеры оборудуют либо диафрагмами из асбеста, керамики или пластмассы, либо очень эффективными ионообменными мембранами. Последние проницаемы только для ионов одного знака, что обеспечивает очень высокую чистоту продуктов электролиза. Корпуса электролизеров изготавливают из стали, пластмассы, стекла, керамики. В целом конструкция электролизера должна быть такой, чтобы обеспечивать одновременно и равномерное распределение тока по поверхности электродов, и малые омические потери на всех участках электрической цепи.

Различают электролиз растворов электролитов и электролиз их расплавов. Первый вид электролиза сложнее, поскольку в растворе часто присутствует несколько видов катионов, анионов, а также молекул электрохимически активных веществ. Между всеми ними наблюдается конкуренция за участие в электродных процессах. При электролизе растворов электролитов применяют нерастворимые и растворимые аноды. Нерастворимые аноды в процессе электролиза химически не изменяются и служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь. В качестве их материалов используются золото, платина, платиновые металлы, графит, диоксид свинца PbO_2 , оксид рутения RuO_2 и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных потенциалов. Вследствие высокой анодной поляризации некоторые металлы с отрицательным значением потенциала практически не растворяются

и поэтому также могут быть использованы в качестве материалов нерастворимых анодов. Это железо и никель в щелочной среде, свинец в растворах, содержащих ионы SO_4^{2-} , титан, тантал, коррозионно-стойкая сталь и другие металлы. Электролиз растворов с нерастворимыми анодами в свою очередь может сопровождаться химическим разложением либо электролита, либо растворителя.

Гидроэлектрометаллургическим методом получают сравнительно малоактивные металлы, такие как медь, цинк, никель, кобальт, хром, серебро, золото, олово, свинец, кадмий и др. При этом на катоде осаждается металл:



а на нерастворимом аноде выделяется галоген или кислород и регенерируется соответствующая кислота, например H_2SO_4 при электролизе сернокислых электролитов. Электролиз с нерастворимыми анодами осуществляется в электролизерах как без диафрагм (получение цинка), так и с диафрагмами при получении хрома, марганца и других металлов.

Электролизом с растворимым анодом осуществляют очистку чернового металла от вредных примесей. Этот процесс получил название *электролитического рафинирования*. Он нашел широкое применение в металлургии таких металлов, как медь, серебро, золото, свинец, олово и др.

Особенности проведения электролиза расплавов. Пироэлектрометаллургическими методами получают металлы преимущественно высокой химической активности, которые окисляются кислородом воздуха и водой и которые другими методами получить невозможно. Это прежде всего щелочные (литий, натрий), щелочно-земельные (кальций, стронций) и редкоземельные (скандий, иттрий, лантан и лантаноиды) металлы, а также бериллий, магний, алюминий, уран и др. При электролизе расплавов энергозатраты возрастают с увеличением температуры, поэтому для снижения энергоемкости производства требуется, насколько это возможно, понизить температуру расплава. Известно, что смеси плавятся при более низких температурах, чем индивидуальные (чистые) компоненты, поэтому, как правило, осуществляют электролиз смеси, состоящей из исходного вещества и вещества, которое не подвергается электролизу одновременно с исходным. В большинстве случаев такими веществами являются легкоплавкие галогениды, чаще всего хлориды и фториды.

Электролиз расплавов электролитов в основном проводится с нерастворимыми анодами и подчиняется тем же закономерностям, что и электролиз растворов электролитов. По характеру протекающих электродных процессов электролиз расплавов электролитов проще, поскольку в электролите имеется лишь один вид разряжающихся катионов и один вид разряжающихся анионов, однако имеется целый ряд технологических особенностей, которые следует учитывать при проведении процесса:

а) обеспечение минимально необходимой температуры расплава с помощью тепловой изоляции, поскольку излишне высокая температура усиливает растворимость и испарение металла, а также неприемлема с экологической точки зрения; эта температура должна быть выше температуры плавления металла, чтобы можно было легко удалять его из электролизера;

б) поддержание состава расплава электролита таким, чтобы его плотность была больше плотности выделяемого металла, если он (например, натрий, магний и др.) собирается на поверхности электролита, и, наоборот, была меньше таковой, если он (например, алюминий и др.) собирается под электролитом; следует подчеркнуть, что выделяющийся на катоде металл всегда должен быть защищен от действия воздуха;

в) создание постоянно высокой концентрации ионов выделяемого металла в расплаве во избежание нарушения процесса; с этой целью в электролит непрерывно добавляют соли осаждаемого металла;

г) обеспечение хорошей смачиваемости катода выделяемым металлом, приводящей к осаждению его на катоде в виде компактного слоя; в противном случае металл осаждается несплошным слоем, что увеличивает его растворимость в электролите и уменьшает катодный коэффициент выхода по току;

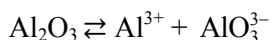
д) изготовление оборудования из материалов, стойких в условиях электролиза расплавленных сред, что будет способствовать решению экологических проблем.

Для учета этих особенностей при электролизе расплавов используют, как правило, смеси солей с добавками оксидов, что понижает температуру плавления и вязкость, увеличивает электрическую проводимость и смачиваемость, а также уменьшает растворимость металла в расплаве. Нерастворимые графитовые аноды часто заменяют полупроводниковыми оксидными анодами. Характер и последовательность протекания электродных процессов любого вида электролиза зависят в основном от условий его проведения (температуры, напряжения, плотности тока и др.), состава раствора (расплава) электролита и вида материала электродов. Если на одном и том же электроде возможно протекание двух и более процессов, то наиболее вероятен тот, осуществление которого требует минимальных затрат энергии.

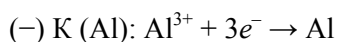
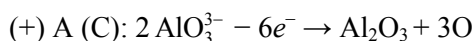
Примеры крупномасштабного промышленного электролиза.

1. Алюминий в промышленности получают из оксида алюминия Al_2O_3 , источником которого являются бокситы и нефелин. Сырье должно быть чистым, так как примеси при электролизе восстанавливаются и загрязняют алюминий. Вследствие тугоплавкости Al_2O_3 ($t_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$) его растворяют в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ($t_{\text{пл}} = 1009^\circ\text{C}$), содержащем небольшие количества фторида кальция CaF_2 . Добавки последнего способствуют поддержанию температуры расплава ниже 1000°C , улучшают электрическую проводимость электролита, уменьшают его плотность. Все это способствует

выделению алюминия на дне электролизной ванны. Электролизу подвергают расплав следующего состава, % (масс.): 10,5 Al_2O_3 , 89,5 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Процесс обычно проводят при температуре 950...980 °С. Анодами являются электроды из графита, катодом служит расплавленный алюминий, собирающийся на дне ванны. В расплавленном криолите Al_2O_3 подвергается диссоциации, описываемой уравнением



Образующиеся ионы затем участвуют в электродных процессах:



Выделение атомарного кислорода при окислении ортоалюминат-ионов AlO_3^{3-} приводит к сгоранию графитовых анодов — окислению графита до смеси оксидов углерода. На 1 т выплавленного алюминия потери графита при этом составляют около 750 кг. Электролитический алюминий обычно имеет чистоту 99,5...99,7 %, которую можно повысить до значения 99,9 %, применяя исходные вещества высокой степени очистки.

2. Литий в технике в настоящее время получают в основном электролизом расплава хлорида лития LiCl в смеси с хлоридом калия KCl в массовом соотношении 1:1. Рабочая температура электролиза 400...450 °С. В качестве анода обычно используют графитовый стержень. Катодом служит графитовый стержень или решетка. Проведение электролиза смеси LiCl-KCl позволяет снизить температуру плавления, уменьшить летучесть и повысить устойчивость расплава на воздухе. Подобным образом производят и другие активные металлы. Так, при получении натрия к исходному хлориду натрия NaCl добавляют фторид натрия NaF и KCl . Таким образом удается понизить температуру процесса примерно на 200 °С по сравнению с температурой, когда используется чистый NaCl .

3. Электролизом расплава хлорида магния MgCl_2 с добавлением KCl и NaCl либо расплава природного минерала карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предварительно обезвоженного, получают в технике магний. Одним из способов производства кальция является электролиз расплава хлорида кальция CaCl_2 с добавкой флюорита CaF_2 . Электролизом смесей фторидов или хлоридов бериллия и натрия получают металлический бериллий.

4. В случае редкоземельных металлов электролитом служит расплавленная смесь их фторидов с фторидами лития LiF и бария BaF_2 , что позволяет осуществлять электролиз при температурах 850...1000 °С. Как и при производстве алюминия, анод изготавливают из графита. Вследствие высокой химической активности образующихся металлов процесс ведут в атмосфере гелия. Аналогичным методом получают и уран. Побочным продуктом электролиза расплавов хлоридов является хлор.

Существуют и другие, менее масштабные, методы получения металлов, например термическое разложение малопрочных соединений (в частности, оксалатов, карбониллов, иодидов и др.). Их используют для получения небольших количеств металлов со специфическими свойствами (например, мелкодисперсного пиррофорного железа) либо для глубокой их очистки от примесей (например, иодидное рафинирование титана, циркония и др.). Иногда методы термического разложения соединений металлов сочетают с их нанесением на стеклянные или керамические подложки и применяют для получения материалов даже в нанохимии.

3.5. Порошковая металлургия

Порошковая металлургия — многостадийное производство изделий из порошков металлов, состоящее из следующих операций: получение металлического порошка, составление из него шихты, формование, прессование и спекание штабиков (заготовок, прессовок, брикетов), их последующая обработка в изделия. Термин «порошковая металлургия» несколько неточен, поскольку относится к металлообработке, а не к отрасли металлургии. По причине сходства с технологией традиционной керамики порошковую металлургию называют *металлокерамическим производством*. Обычно ее применяют для изготовления деталей из тех металлов, которые вследствие их очень высокой температуры плавления затруднительно получить в компактном виде методом плавки. Это прежде всего относится к вольфраму, молибдену, ниобию, танталу, а также некоторым другим металлам, которые при восстановлении их соединений получают не в виде слитков, а в виде порошка. Исключение составляет бериллий. Несмотря на сравнительно низкую температуру плавления и, таким образом, возможность получения в виде слитков, его современное промышленное производство осуществляется исключительно порошковой металлургией, поскольку только этим методом можно получать штабики с мелкокристаллической структурой и требующимися механическими характеристиками. К достоинствам метода порошковой металлургии относится и возможность получения различных сверхтвердых сплавов, например, на основе вольфрама, а также чрезвычайно жаростойких и коррозионно-стойких металлических композиционных материалов, упрочненных дисперсными частицами оксидов, карбидов, боридов, силицидов.

Получение металлического порошка и составление из него шихты. Для производства изделий требуется порошок металла. Металлическая губка, полученная методом металлотермии, для этих целей непригодна, так как вследствие пластичности ее невозможно измельчить в порошок. Поэтому вначале губку гидрируют. Металл, содержащий значительные количества водорода, становится хрупким и легко измельчается в порошок. Боль-

шое значение для последующих операций имеют гранулометрический состав порошка, а также форма и размеры его частиц. В связи с этим металлический порошок разделяют по размеру частиц на фракции, используя сита, воздушные сепараторы и др. В порошковой металлургии выделяют следующие категории фракций порошков по крупности (мкм): крупные — 150,0...500,0; средние — 40,0...150,0; мелкие — 10,0...40,0; весьма мелкие — 0,5...10,0; сверхмелкие — < 0,5.

Для составления шихты используется порошок одной фракции. Часто для улучшения прессования или уменьшения трения между частицами, а также между пресс-формой и штабиком в шихту вводят смазку в виде раствора либо парафина в бензине, либо глицерина в спирте.

Частицы 1 порошка разделены межчастичными порами 2 и контактными промежутками 3 (рис. 3.2). Межчастичные поры представляют собой пустоты, через которые не могут передаваться механические напряжения. Размер пор больше радиуса действия молекулярных сил и имеет порядок размера частиц порошка, но встречаются поры, размеры которых во много раз превышают размеры частиц. В непрессованных порошках объем пор может достигать 70...85 %. Кроме межчастичных пор порошки могут иметь и внутричастичные поры 4 (см. рис. 3.2). Их наличие определяется методом получения порошков.

Удельная поверхность порошков измеряется десятками и сотнями квадратных метров на 1 г. Площадь поверхности соприкосновения частиц в непрессованных порошках составляет менее 0,001 % всей площади поверхности частиц и определяется величиной участков поверхности соприкасающихся частиц, разделенных контактными промежутками, поперечные размеры которых меньше радиуса действия сил сцепления, т. е. не превышают радиуса действия молекулярных сил.

Сущность порошковой металлургии состоит в увеличении контакта между частицами. Это достигается двумя путями: прессованием, вызывающим деформации частиц внешними силами, и спеканием, в результате которого атомы металла стягиваются к контактными участкам вследствие увеличения подвижности при повышенной температуре.

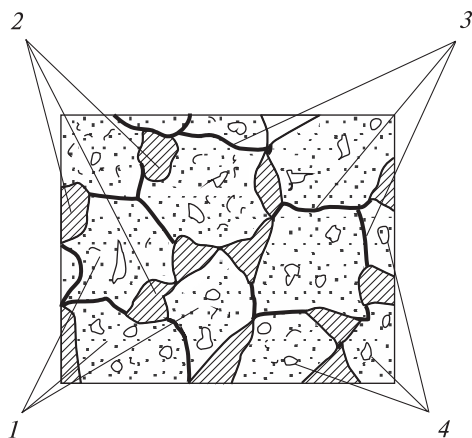


Рис. 3.2. Схематическое изображение порошка металла:

1 — частицы порошка; 2 — межчастичные поры; 3 — контактные промежутки; 4 — внутричастичные поры

Формование и прессование штабиков. Форма и размеры изделий целиком определяются возможностями прессования, которое лимитирует весь процесс порошковой металлургии. Приготовленной шихтой заполняют стальные закаленные пресс-формы (рис. 3.3). Каждая состоит из матрицы 1, которая служит для формирования боковой поверхности и вмещения шихты, и пуансона 2 — подвижной части для ее обжатия. Пресс-форма для процессов с односторонним давлением имеет один пуансон и подставку 4 (рис. 3.3, а), с двухсторонним давлением — два пуансона: верхний 2 и нижний 5 (рис. 3.3, б). Прессование осуществляют на гидравлических или механических прессах рабочим давлением $7...8 \text{ т/см}^2$. Значение давления определяется как крупностью, твердостью и пористостью порошка, так и размерами штабика. Последние в свою очередь зависят от формы и размеров самого изделия. Как правило, прессование всегда начинается при малых значениях давления, необходимое рабочее давление достигается лишь к концу процесса. Однако давление не должно превышать 10 т/см^2 , в противном случае прессование порошка происходит неравномерно. Удельное давление на 1 см^2 боковой поверхности штабика обычно составляет $25...35 \%$ удельного давления прессования. В результате получают штабик, имеющий размеры и форму, необходимые для производства готовых изделий. Он достаточно прочен (не разламывается при загрузке в аппарат для спекания) и имеет плотность, равную $50...60 \%$ плотности плавленного металла. После освобождения из пресс-формы штабик несколько увеличивается в размерах — так называемое *упругое последствие*. Контактная площадь поверхности в результате прессования возрастает в $10^3\text{--}10^4$ раз.

При прессовании металлический порошок уплотняется как в результате смещения частиц и заполнения ими пор, так и вследствие пластической

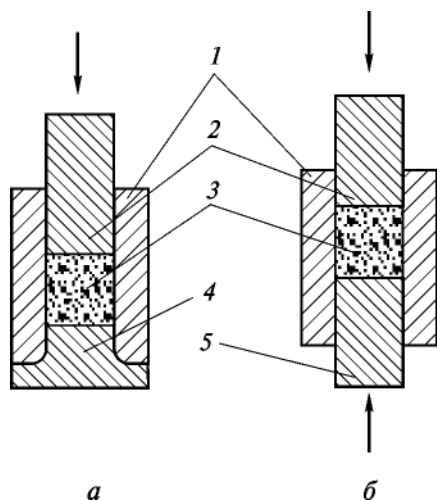


Рис. 3.3. Схемы пресс-форм с односторонним (а) и двухсторонним (б) давлением: 1 — матрица; 2, 5 — пуансоны; 3 — штабик; 4 — подставка

или хрупкой деформации отдельных частиц, происходящей прежде всего в местах контактов. Необходимо, чтобы возникающие в местах контактов напряжения превышали предел текучести пластичного материала или предел прочности хрупкого материала. Деформация частиц порошка сопровождается их механическим сцеплением благодаря поверхностным выступам и неровностям. Механическое сцепление частиц возрастает почти пропорционально площади поверхности их взаимного контакта, которая в свою очередь изменяется примерно пропорционально давлению.

Затраты давления на прессование порошка включают три составляющие: 1) давление, требующееся для уплотнения порошка при равномерном распределении давления и плотности (основные затраты); 2) потери давления на внешнее трение частиц о стенки пресс-формы; 3) повышенное удельное давление, вызванное неравномерным распределением давления и плотности в разных местах загрузки.

Спекание штабиков и их обработка в изделия. Спекание проводят при температуре на 100...150 °С ниже температуры плавления металла в печах. При этом используют как обычные электрические печи, так и специальные, нагрев в которых осуществляют электрическим током, пропускаемым непосредственно через штабик. Все определяется видом спекаемого материала. Внутри печи поддерживают вакуум или создают атмосферу проточного инертного газа для предохранения заготовки от окисления. Продолжительность спекания обычно составляет несколько часов. В процессе спекания происходит следующее:

а) уменьшение общей пористости штабика, т. е. его уплотнение, а также сглаживание внутренней поверхности пор в нем вследствие перемещения частиц и переноса в них вещества из различных участков к порам; плотность спеченного металла составляет 95...98 % плотности плавленого;

б) увеличение контактного сцепления частиц и упрочнение штабика вследствие усиливающейся подвижности атомов; усиление подвижности объясняется тем, что с повышением температуры положение атомов в решетке становится менее устойчивым, амплитуда их колебаний увеличивается, возрастает количество атомов, переходящих в кристалле из одного узла решетки в другой или перемещающихся в соседний кристалл; наименее подвижные атомы располагаются внутри кристалла и внутри контактных участков поверхности; атомы на поверхности кристалла, окруженные меньшим числом притягивающих их соседних атомов, обладают большей подвижностью;

в) рекристаллизация металла благодаря прорастанию кристаллитов через контактные участки, а также снятие остаточных напряжений в местах контакта частиц; при этом спеченный металл уже не является совокупностью обособленных частиц, а представляет собой, как и литой, конгломерат кристаллитов;

г) удаление смазки, а также различных примесей, преимущественно поверхностных, содержание которых в металлических порошках может достигать 5...10 % (об.); так, испарение воды и улетучивание основной части адсорбированных газов заканчивается при температуре 150...200 °С; растворенные и химически связанные газы, а также кислород оксидов удаляются при значительно более высокой температуре в условиях спекания в вакууме.

Иногда спекание совмещают с прессованием, проводя так называемое *горячее прессование*, которое является разновидностью металлокерамического метода производства изделий. Оно позволяет получать материал, плотность которого близка к теоретической. Обычно его осуществляют при температуре, равной 0,5–0,8 температуры плавления. При горячем прессовании тугоплавких карбидов, боридов и других подобных веществ используют графитовые пресс-формы, нагреваемые индукционным способом либо пропусканием электрического тока. Существенной проблемой является ограниченный выбор материалов для изготовления пресс-форм, эксплуатируемых в условиях высоких температур. После остывания штабиков их подвергают различным видам обработки для получения изделий определенных размеров и форм.

Примеры металлокерамического производства. 1. Порошкообразные ниобий и тантал прессуют в штабики прямоугольного сечения, если в дальнейшем они будут прокатаны в листы или фольгу, или квадратного сечения, если из них будет произведена проволока. Для изготовления штабиков размером до 2 см применяют одностороннее прессование, размером более 2 см — двухстороннее. Давление при прессовании колеблется в пределах 1...10 т/см² в зависимости от крупности порошка. В качестве смазки обычно используют чистый бензин. Ниобий спекают при температуре около 2400 °С, тантал — при температуре порядка 2700 °С. В аппарате спекания обеспечивают глубокий вакуум, чтобы исключить взаимодействие горячего металла с газами.

При спекании протекают сложные физико-химические процессы, приводящие к изменению качества, свойств и плотности штабиков. Так, при температуре 100...300 °С из них удаляются адсорбированные влага, воздух и остатки смазки. При температуре 800...1000 °С выделяется водород, который был сорбирован порошком при гидрометаллургической обработке. При этой температуре поверхностные слои штабика начинают поглощать кислород и азот из остаточных газов печи. В результате качество металла ухудшается. Поглощение газов ниобием продолжается примерно до температуры 1800 °С, танталом — до 2200 °С. При более высоких значениях температуры газы из металлов начинают удаляться. Одновременно происходит и их рафинирование от легколетучих примесей свинца, соединений щелочных металлов и др. Из тантала практически полностью удаляются даже такие примеси, как титан и железо. При температуре около 2300 °С металлы практи-

чески полностью освобождаются от азота. Ниобий и тантал становятся плотными, пластичными, легко поддающимися обработке давлением на холоде.

При спекании штабиков ниобия выполняются две температурные выдержки: кратковременная при 1750 °С и длительная — в течение нескольких часов — при температуре, близкой к температуре плавления. Подъем температуры до этих значений осуществляется очень быстро — всего за 10–15 мин. Процесс спекания в заводских условиях, как правило, продолжается в течение 7–8 ч.

2. Порошок бериллия получают измельчением стружки, которую готовят из отлитого в вакууме металла. Прессование порошка осуществляют давлением 8 т/см² без применения связующего вещества. Последующее спекание заготовок проводят при температуре 1200...1250 °С, причем не в вакууме, а в атмосфере аргона. Это связано с тем, что в вакууме в этих условиях бериллий интенсивно испаряется, так что потери его массы составляют 18...50 %. При применении такой разновидности метода металлокерамического производства получают бериллий с приемлемыми физическими свойствами и плотностью до 1,800 г/см³, тогда как плотность плавленного металла колеблется в пределах 1,845...1,855 г/см³. Но наиболее оптимальное сочетание свойств наблюдается у бериллия, когда спекание проводят в вакууме. Однако этот способ более дорогостоящ и к тому же сопровождается значительными потерями вследствие улетучивания металла.

Другими разновидностями метода металлокерамического производства бериллия являются «теплое» и «горячее» прессования. При этом получают бериллий, плотность которого близка к плотности плавленного материала. «Теплое» прессование осуществляют в металлической пресс-форме при относительно невысокой температуре (400...500 °С) и давлении 3,5...14,0 т/см², «горячее» — в графитовой пресс-форме при более высокой температуре (около 1050 °С) и давлении 5,0...10,0 т/см². «Горячее» прессование может проводиться и в вакууме, и на воздухе. Если процесс проходит в вакууме, получают блоки бериллия массой до 340 кг. Когда такое прессование осуществляется на воздухе, массу блоков приходится ограничивать 40 кг, чтобы сократить продолжительность операций, особенно выдержки, до 5–30 мин и не дать бериллию заметно окислиться.

4♦ Рафинирование металлов

Проблема получения чистых материалов имеет три основных аспекта. Первый заключается в том, что, только получив материал в достаточно чистом виде, можно определить его свойства. Более того, сравнение одноименных свойств различных материалов допустимо лишь при одинаковой степени их чистоты. Второй аспект состоит в выборе подходящих методов для очистки материалов до необходимой чистоты. И наконец, третьим аспектом проблемы является обеспечение контроля чистоты достаточно чувствительными и селективными методами.

Металлы, получаемые из руд непосредственно одним из рассмотренных ранее металлургических методов, называют *первичными* («сырыми» или *черновыми*) металлами. Содержащиеся в них примеси зачастую коренным образом изменяют их свойства. Так, хорошо известные хрупкость и исключительная твердость металлического хрома, как выяснилось, являются следствием наличия небольшого количества примесей, главным образом кислорода. Хром, полученный в условиях глубокого вакуума, мягок и пластичен.

Если для практического использования требуется более чистый, нежели первичный, металл, то его подвергают рафинированию. Под *рафинированием* в металлургии понимают различные способы дополнительной глубокой (тонкой) очистки первичных металлов от примесей. Рафинирование первичных благородных металлов называют *аффинажем*.

В основе способов рафинирования лежат всевозможные различия в физических и химических свойствах разделяемых элементов (основного элемента, т. е. металла, и примесей), например, в плотности, значениях температуры плавления и кипения, в способности образовывать летучие и другие специфические соединения и т. д. Различают физические и химические способы рафинирования. Прежде чем рассмотреть эти способы, следует отметить, что уже выбор определенного металлургического метода получения металла позволяет избавиться от некоторых примесей. Например, при электрометаллургическом методе удается практически полностью освободиться от серы и фосфора.

4.1. Понятие чистоты материалов

Развитие науки и техники требует получения все более чистых металлов. Такие современные отрасли техники, как ядерная энергетика, квантовая электроника, полупроводниковое приборостроение и многие другие, нуждаются в материалах особо высокой степени

чистоты, которая достигается лишь специальными физико-химическими методами очистки.

Современной промышленностью выпускаются материалы трех классов чистоты — А, В и С. В каждом классе в зависимости от содержания ω примесей выделяют несколько ступеней чистоты:

Ступени чистоты	ω , % (масс.)
A1	$10^{-1} \dots 10^0$
A2	$10^{-2} \dots 10^{-1}$
B3	$10^{-3} \dots 10^{-2}$
B4	$10^{-4} \dots 10^{-3}$
B5	$10^{-5} \dots 10^{-4}$
B6	$10^{-6} \dots 10^{-5}$
C7	$10^{-7} \dots 10^{-6}$
C8	$10^{-8} \dots 10^{-7}$
C9	$10^{-9} \dots 10^{-8}$
C10	$10^{-10} \dots 10^{-9}$

Видно, что, например, материал, соответствующий ступени чистоты В4, содержит не менее 99,9990...99,9999 % (масс.) основного компонента. С каждым повышением чистоты на одну ступень стоимость единицы массы материала возрастает в 10–100 раз. Хранить и использовать такие материалы надо с особой осторожностью, в противном случае они могут не отвечать указанным в паспорте классу и ступени чистоты.

Первичные металлы практически всегда содержат много примесей. Концентрация их такова, что эти металлы не соответствуют материалам класса чистоты А. В присутствии даже небольших количеств примесей такие металлы, как железо, хром, тантал, молибден, цирконий, титан, вольфрам и другие, приобретают хрупкость, а следовательно, не могут быть подвергнуты механической обработке. Например, титан, пригодный для прокатки, не должен содержать более, % (масс.): 0,100 кислорода, 0,003 азота и 0,015 водорода. В связи с этим современной металлургической промышленностью помимо первичных выпускаются и металлы *высокой* степени очистки. Они обладают улучшенными физическими и механическими свойствами. У них, например, по сравнению с первичными металлами выше электро- и теплопроводность, они более пластичны и т. д. К тому же эти металлы отличаются повышенной химической инертностью. Примером служит знаменитая Кутубская колонна в Индии недалеко от г. Дели высотой около 7 м и массой 6,5 т, возраст которой насчитывает почти 2800 лет, изготовленная из очень чистого железа, чем и объясняются ее долговечность и коррозионная устойчивость. Группа металлов высокой степени очистки соответствует материалам ступеней чистоты В3–В5. Так, для атомной энергетики требуются *ядерной* чистоты цирконий, кадмий, натрий, графит, отвечающие этим ступеням (табл. 4.1).

Материалы ступеней чистоты В5 и В6 квалифицируют как *особо чистые* (ОСЧ). Для их характеристики используют не общее содержание примесей, а содержание так называемых *анализируемых* примесей. Число последних может составлять от 10 до 20, а иногда и более.

Таблица 4.1

Области применения металлов высокой и очень высокой степени очистки и примеси, препятствующие их практическому применению

Металл		Примесь	
Название	Область применения	Название и содержание *, % (масс.)	Производимый эффект
Цирконий	Атомная энергетика (идеальный материал для оболочек твэлов и оборудования ядерных реакторов)	Гафний, 10^{-2}	Обладая достаточно большим (115 б^{**}) сечением захвата тепловых нейтронов, препятствует развитию цепной ядерной реакции
Уран	Атомная энергетика (топливо для ядерных реакторов)	Бор, гадолиний, 10^{-6}	Обладая очень большим ($3,8 \cdot 10^3$ и $4,9 \cdot 10^4 \text{ б}$ соответственно) сечением захвата тепловых нейтронов, обрывают цепную ядерную реакцию
Германий	Полупроводниковая электроника (материал для диодов, транзисторов, термо- и фоторезисторов, приборов и др.)	Медь, 10^{-7}	Препятствует появлению триодного эффекта; повышает электро- и теплопроводность; уменьшает хрупкость
Железо	Многие отрасли науки и техники, медицины (катализаторы, материал для нанесения слоев и пленок на магнитные ленты, электро- и радиотехнические изделия, антианемические препараты)	Углерод, 10^{-4}	Уменьшает пластичность и химическую инертность; вызывает появление способности образовывать твердый раствор с кислородом; снижает магнитную проницаемость

* Максимально допустимое, при превышении которого наблюдается производимый ею эффект.
 ** $1 \text{ б (барн)} = 10^{-28} \text{ м}^2$.

В маркировке ОСЧ материалов указывается число анализируемых примесей и их общее содержание. Например, в мышьяке марки ОСЧ10-5 содержание 10 примесей составляет $10^{-5} \%$ (масс.). Некоторым специальным

областям современной техники, таким как полупроводниковая электроника и атомная энергетика, требуются материалы *очень высокой* степени очистки. Эти материалы должны соответствовать ступеням чистоты С7 и С8. Так, германий и кремний такой степени очистки называют материалами *полупроводниковой* чистоты. Хотя в германии полупроводниковой чистоты содержание атомов примесей не превышает 10^{-7} % (масс.), т. е. одного атома примеси на 1 млрд атомов германия, в 1 см³ этого материала содержится около 10^{13} примесных атомов. Например, чтобы получить высокие обратные напряжения германиевых диодов, нужны образцы, содержащие менее $10^{-10} \dots 10^{-8}$ % (масс.) примесей, т. е. *особой степени очистки*, или ступеней чистоты С9 и С10. Понятно, что такие материалы чрезвычайно дороги и применяются только в исключительных случаях. Для оценки чистоты, например металлов указанных ступеней чистоты, используется термин *электрическая чистота*. С его помощью можно характеризовать их важные в практическом отношении свойства. Поскольку электрическая проводимость металла зависит от содержания в нем даже следов примесей, то электрическую чистоту определяют на основании измерения электрического сопротивления, в значение которого вносят вклад следующие факторы:

а) химические примеси основной фазы (примеси, находящиеся во включениях других фаз или на границах кристаллитов основной фазы, не влияющие на экспериментально определяемые значения электросопротивления);

б) дефекты кристаллической решетки, такие как вакансии, дислокации, наличие атомов в междоузлиях и др.;

в) тепловые колебания атомов кристаллической решетки.

Все эти факторы уменьшают *длину свободного пробега электронов* — среднее расстояние, проходимое ими между двумя столкновениями с атомами примеси. Чем больше длина свободного пробега электронов, тем выше электрическая чистота металла, практической характеристикой которой является отношение значений его электрического сопротивления при температурах 298 и 4,2 К, т. е. при комнатной и при температуре жидкого гелия. Основной вклад в значения электрического сопротивления вносят: при комнатной температуре — колебания атомов решетки, при температуре жидкого гелия — различные несовершенства. Таким образом, измерения электрического сопротивления металлов при низких температурах позволяют оценить их химическую чистоту в отношении общего содержания примесей, не характеризуя при этом каждую из них в отдельности.

В ряде случаев вводятся понятия *целевой* чистоты и вещества (материала) *эталонной* чистоты (ВЭЧ). Маркировка ВЭЧ имеет, например, следующий вид: 003ВЭЧ4-7. Первые три цифры означают общее содержание всех примесей (10^{-3} % (масс.)), 4 — число анализируемых примесей, 7 обозначает их содержание (10^{-7} % (масс.)). В ВЭЧ в отличие от особо чистых веществ число анализируемых примесей невелико, поэтому их суммарное содержание не совпадает с общим содержанием примесей.

Нежелательными примесями практически в любом металле являются кислород, азот, водород, сера, фосфор, углерод. В первичный металл они попадают не только из руды и восстановителя, но и из окружающей атмосферы и материалов, с которыми контактируют руда и металл в процессе восстановления. Эти примеси существенно влияют на физические и химические свойства первичного металла, изменяя их. По этой причине большинство получаемых первичных металлов в дальнейшем подвергают рафинированию различными способами, при этом часто используют их комбинацию, т. е. совокупность нескольких методов очистки.

4.2. Физические способы рафинирования

Среди многочисленных физических способов рафинирования одни применяют только для очистки металлов, другие — одновременно и для очистки, и для получения монокристаллов и слитков. Эти способы можно разделить на две большие группы. Первую составляют различные виды плавки металлов в вакууме или в атмосфере инертного газа (чаще всего аргона), вторую — методы кристаллизации, дистилляции (перегонки), сублимации (возгонки) и др. В основе всех этих методов лежит *закон распределения* примесей в двух фазах, находящихся в равновесии, например, в расплаве и твердом металле, в парообразной и твердой (или жидкой) фазах. Известно, что большинство примесей концентрируется преимущественно в парообразной и жидкой фазах, т. е. их *коэффициент распределения* K есть

$$K = \frac{C_{\text{т}}}{C_{\text{ж}}} = \frac{C_{\text{т}}}{C_{\text{п}}} = \frac{C_{\text{ж}}}{C_{\text{п}}} < 1,$$

где $C_{\text{т}}$, $C_{\text{ж}}$, $C_{\text{п}}$ — концентрация примесей в равновесных соответственно твердой, жидкой (расплав) и парообразной фазах.

Ниже в качестве примера приведены значения коэффициента распределения K примесей в германии:

Примесь	В	Al, Ga	In	Te, Bi
Значение K	17,3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Чем меньше относительно единицы значение K , тем легче основное вещество очищается от примеси. Для примесей, у которых $K > 1$, указанные методы малоэффективны. Очистка от примесей, для которых $K = 1$, вообще не происходит.

Плавка металлов. Металлы в виде губки, электролитического порошка и иодидных прутков непригодны для изготовления компактных изделий особенно больших габаритов и высокой плотности. Метод порошковой металлургии также не позволяет получать такие изделия. Для этого требует-

ся плавка. Это достаточно сложный процесс, и при его проведении необходимо учитывать следующие факты:

а) металлы при высоких значениях температуры представляют собой достаточно активные химически вещества, энергично взаимодействующие почти со всеми огнеупорными материалами;

б) при температуре плавления практически все металлы поглощают из окружающей атмосферы газы, уменьшающие их пластичность.

Отсюда следуют два основных технологических требования: плавка должна осуществляться, во-первых, в вакууме или в инертной атмосфере и, во-вторых, в тигле, изготовленном из материала, не загрязняющего расплавленный металл.

Плавка металлов является одновременно и первым этапом их глубокой очистки. Для ее проведения используют разнообразные способы нагрева и по-разному ее организуют. Различают следующие виды плавки: дуговая, электронно-лучевая, зонная, индукционная, в вакуумных печах сопротивления, с применением плазменного и лазерного нагрева, а также нагрева сфокусированной от электрической дуги световой энергией. Из перечисленных видов плавки в промышленном масштабе используются первые три. Остальные представляют практическую ценность лишь как лабораторные плавки.

1. *Дуговая* плавка является самым перспективным промышленным видом плавки, поскольку вопрос о материале тигля решается в этом случае наиболее просто. Плавку проводят в дуговой печи с нерасходуемым либо с расходуемым электродом.

Основными элементами дуговой печи с нерасходуемым электродом (рис. 4.1) являются водоохлаждаемые детали:

а) медный тигель 8, имеющий стенку толщиной не менее 4...5 мм, где расплавленный металл вблизи стенки вследствие очень высокой теплопроводности меди затвердевает раньше, чем успевает сплавиться с нею, т. е. из расплава как бы образуется внутренний тигель;

б) электрод 6, на котором укреплен наконечник 7 из вольфрама или плотного графита; выбор этих материалов для наконечника обусловлен их высокой температурой плавления, низким давлением пара при рабочей температуре, большими значениями электро- и теплопроводности, а также высокой механической прочностью при температуре дуги.

Обычно дуговую плавку ведут постоянным током, отрицательный полюс источника которого подсоединен к электроду, а положительный — к ложнице водоохлаждаемого поддона, чаще в вакууме и реже в инертной атмосфере — газовой смеси, состоящей из 20 % аргона и 80 % гелия. Во втором случае требуется очень тщательная очистка аргона от примесей кислорода.

Ниже в качестве примера представлена дуговая плавка с нерасходуемым электродом необезгаженной титановой губки. Поскольку губка содержит большое количество сорбированных газов, то процесс осуществляют исключительно в вакууме. Перед плавкой давление в камере печи составляет 10^{-4} ... 10^{-3} Па. При плавлении оно повышается до 10^{-3} ... 10^{-2} Па, причем

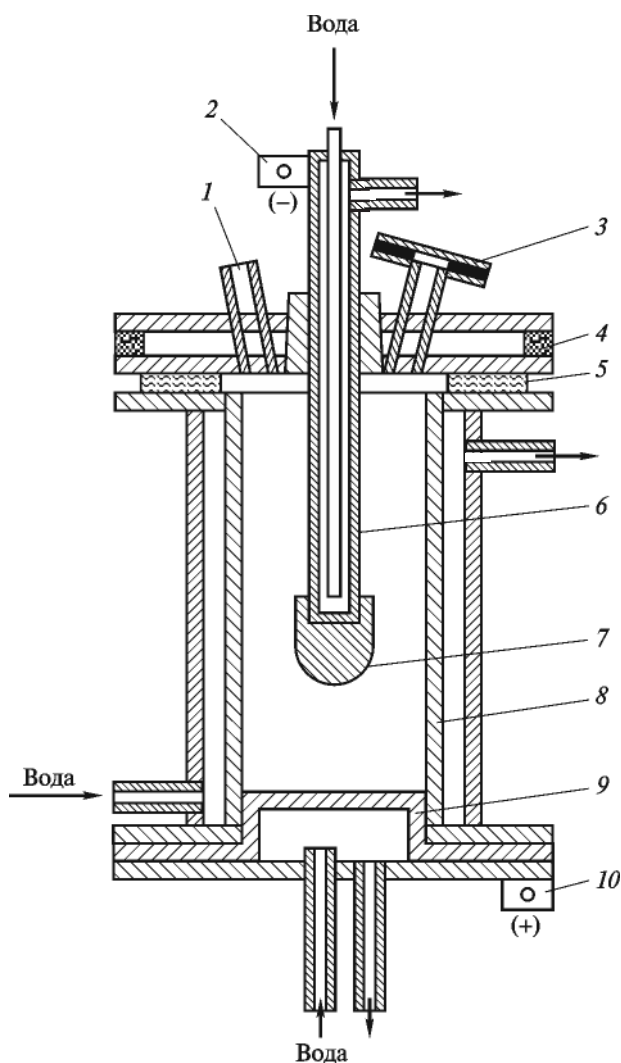


Рис. 4.1. Схема дуговой печи с нерасходуемым электродом для плавки титановой губки:

1 — патрубок для откачки воздуха и подачи титановой губки; 2, 10 — контакты для подвода постоянного тока; 3 — смотровое окно; 4 — водоохлаждаемая крышка; 5 — изолирующая прокладка; 6 — водоохлаждаемый электрод; 7 — наконечник; 8 — медный водоохлаждаемый тигель; 9 — водоохлаждаемый поддон

непосредственно над расплавом титана может достигать значений на порядок больше.

Дугу зажигают, опуская электрод до контакта с титаном, помещенным предварительно (до зажигания) на водоохлаждаемый поддон 9 изложницы

(см. рис. 4.1). В узком зазоре между электродом и расплавом находятся ионизированные пары титана, наличие которых и обеспечивает горение дуги. Положением дуги управляет электромагнит. Поле соленоида стягивает столб дуги и предотвращает его смещение, а также вызывает вращение расплава и его перемешивание. Губка подается в дугу с помощью специального питателя через патрубок 1. Слиток нарастает, причем расплавлена только та его часть, которая находится в пламени дуги. В тигле, внутренний диаметр которого 100 мм, глубина расплавленного металла составляет 6,4...12,7 мм. По мере увеличения массы слитка медный поддон опускается. Слиток титана может быть загрязнен вольфрамом, так как необезгаженная губка при плавке сильно разбрызгивается. Брызги попадают на наконечник, образуя с вольфрамом сплав, который капает в расплавленный металл, загрязняя его. Дуговая плавка позволяет получать слитки титана массой 5...10 т.

Чтобы слиток не загрязнялся вольфрамом, применяют другую разновидность дуговой плавки — плавку с расходуемым электродом, т. е. с электродом из переплавляемого металла. Преимуществом такой разновидности плавки является то, что переплавляемый металл непрерывно подогревается проходящим током и, таким образом, интенсивно дегазируется. Расходуемые электроды изготовляют из прутков иодидного металла или из губки путем либо ее плавки в печи с нерасходуемым электродом, либо сильного измельчения и последующего прессования порошка. Для плавки обычно применяют постоянный ток прямой полярности (расходуемый электрод подсоединяют к отрицательному полюсу источника). Этим обеспечивается большая стабильность температуры катода. Процесс осуществляют в дуговых печах различной конструкции: в одних по ходу плавки и нарастания массы электрода опускается изложница, в других, наоборот, поднимается электрод.

Плавку циркония в дуговых печах с расходуемым электродом осуществляют при остаточном давлении 10^{-3} Па. Расходуемый электрод представляет собой сборку из нескольких циркониевых иодидных прутков, скрепленных циркониевой проволокой. Эту сборку-электрод сначала ставят на водоохлаждаемый медный поддон. Затем вместе с ней поддон поднимают до нужного положения. После этого между циркониевой кангой и сборкой-электродом зажигают дугу, в результате чего верхняя часть сборки-электрода расплавляется. Вслед за этим ток отключают, шток с циркониевой кангой опускают до контакта с расплавленным металлом. Канга приваривается к электроду. После остывания сборку-электрод поднимают над поддоном на некоторую высоту. На поддон кладут немного металлического циркония и вновь зажигают дугу. По мере расплавления и уменьшения в массе сборка-электрод постепенно опускается. За одну плавку получают циркониевые слитки массой 500 кг и более.

При плавке дуга может замкнуться не на поддон, а на водоохлаждаемую медную стенку изложницы. Вероятность этого существенно возрастает,

когда применяют постоянный ток обратной полярности. В этом случае возникают опасность взрыва вследствие соприкосновения воды с расплавленным металлом и возможность загорания водорода, образующегося при взаимодействии циркония Zr с водяным паром. Чтобы этого избежать, применяют следующие меры предосторожности:

- создают для работы дугу длиной 20...35 мм;
- поддерживают определенное расстояние между электродом и стенкой изложницы;
- устанавливают срабатываемое автоматическое защитное устройство — так называемую максимальную токовую защиту, отключающую подачу напряжения на печь в случае резкого увеличения силы тока;
- помещают мощные дуговые печи в защитные бункеры и управление ими ведут дистанционно.

В настоящее время сконструированы и применяются универсальные дуговые печи, в которых сначала осуществляют плавку с нерасходуемым графитовым электродом для получения расходуемого электрода, а затем — с расходуемым.

Предпринимались попытки использовать дуговую плавку с расходуемым электродом для получения слитков бериллия. Оказалось, что для этого, во-первых, требуется значительно больший расход энергии. Во-вторых, плавка и затвердевание бериллия происходят настолько быстро, что металл не претерпевает значительного рафинирования. Это в свою очередь еще приводит к пористости слитков и образованию в них усадочных раковин.

2. *Электронно-лучевую* плавку в вакууме применяют преимущественно для очистки тугоплавких металлов, таких как ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений и других, а также при рафинировании кремния и других неметаллов. При использовании этого вида плавки достигается самая высокая степень очистки. Так, содержание газов (кислорода, азота, водорода) в материале уменьшается в сотни раз. При этом одновременно происходит и очистка от некоторых металлических примесей, например, от олова, железа, свинца, которые имеют более высокое давление пара, нежели основной металл. Эффективность рафинирования с помощью этого вида плавки определяется давлением паров примесей. Оно должно в 10 и более раз превышать давление паров металла и составлять не менее 1 Па. По этой причине из молибдена удаляются практически все примеси, кроме рения, тантала и вольфрама, из вольфрама — все, кроме рения и тантала. Очищая тантал при температуре около 3000 °С, удастся снизить содержание в нем примесей до 0,002 % (масс.).

Электронно-лучевую плавку проводят в камере с двумя электронными пушками (рис. 4.2) при непрерывной откачке для создания и поддержания в ней глубокого вакуума (давление не более 10^{-4} ... 10^{-2} Па). Плавильная камера 2 работает по принципу рентгеновской трубки, но только при более низ-

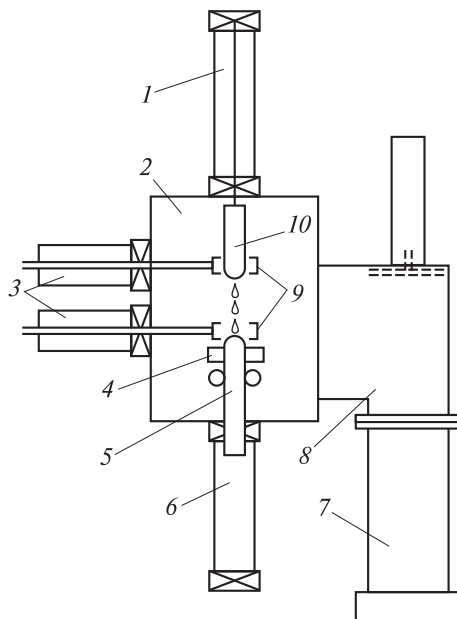
ком ускоряющем напряжении. Очищаемый образец 10 — анод. Проводник из вольфрама или тантала служит в качестве нити накала катода. Очищаемый металл вводят в верхнюю пушку 9. При соударении пучка электронов с поверхностью металла их кинетическая энергия переходит в тепловую, в результате чего металл нагревается и расплавляется. При этом ванну с жидким металлом нагревают до температуры, на несколько сот градусов превышающей температуру плавления металла, что позволяет осуществлять его глубокое рафинирование. Жидкий металл капает в водоохлаждаемую изложницу 4, где нижняя пушка 9 поддерживает его в расплавленном состоянии. Когда слиток готов, он опускается в изложницу с помощью специального приспособления.

В результате электронно-лучевой плавки получают слитки с крупнокристаллической структурой, что у некоторых металлов ухудшает металлические свойства. Однако у ниобия и тантала эти свойства оказались мало чувствительны к размеру кристаллитов. Поэтому, первоначально твердые, хрупкие и плохо обрабатываемые, эти металлы после электронно-лучевой плавки становились высокопластичными и легко прокатываемыми в фольгу при комнатной температуре. Это как раз и объясняется их глубокой очисткой как от примесей внедрения, так и от металлических примесей.

Важным преимуществом электронно-лучевой плавки перед другими ее видами является возможность получения слитков не только из порошков, стружки или скрапа, что исключает трудоемкие операции по изготовлению,

Рис. 4.2. Схема камеры для электронно-лучевой плавки металлов:

1 — шлюз для ввода чернового металла; 2 — плавильная камера; 3 — шлюзы для электронных пушек; 4 — водоохлаждаемая изложница; 5 — переплавленный слиток; 6 — камера для охлаждения слитка; 7 — диффузионный насос; 8 — шибер; 9 — верхняя и нижняя электронные пушки; 10 — черновой слиток



например, электродов, но и из всевозможных перерабатываемых отходов. К основному недостатку относится трудность получения однородных слитков. Впрочем, это можно сказать о любом виде плавки в вакууме.

3. *Зонная* плавка — один из наиболее совершенных видов плавки, а следовательно, и методов очистки, широко применяющийся в технологии германия и кремния полупроводниковой чистоты. Германий, прошедший зонную плавку, содержал примерно один атом примеси на 10^{10} его атомов и имел удельное сопротивление около 70 Ом·см. Очищенный этим методом «иодидный» титан или полученный так же монокристаллический бериллий обладали очень высокой пластичностью, причем добиться такой пластичности у монокристаллического бериллия никакими другими методами не удастся. Электролитически рафинированная медь, подвергшаяся вертикальной бестигельной зонной плавке, считается одной из наиболее чистых.

Зонную плавку организуют по-разному — вертикально и горизонтально (рис. 4.3). Если очищаемое вещество представляет собой стержень (пруток) 1, обычно диаметром до 50 мм, то его помещают вертикально в специальный контейнер 2 (рис. 4.3, а). Из контейнера откачивают воздух, так что стержень может находиться в процессе зонной плавки либо в вакууме, либо в атмосфере инертного газа — аргона, гелия или азота. Внутри контейнера имеются нагреватели 3, окружающие стержень. Они представляют собой либо высокочастотные нагреватели, либо обычные спирали. И те и другие изготовляют настолько узкими, что ими можно расплавлять зоны шириной всего 5...10 мм. Поверхностное натяжение жидкой фазы не позволяет ей вытекать из расплавленных зон и определяет их ширину. Нагреватели медленно, со скоростью приблизительно 1 мм/мин, движутся вдоль стержня от его начала к концу, совершая таким образом проход. С аналогичной скоростью перемещаются и расплавленные зоны. В их фронтальной части идет плавление вещества, а в тыльной — его кристаллизация. Примеси концентрируются в расплавленных зонах и следуют с ними. Нагреватели, как правило, совершают 10–15 проходов вдоль стержня, разумеется, только в одну сторону — обычно сверху вниз. При этом примеси концентрируются в нижней части стержня, который после окончания процесса отрезается. Подбирая соответствующие температуру расплава, скорость перемещения зон и другие параметры, удается получить стержни, состоящие из одного монокристалла массой до 10 кг.

Если очищаемое вещество находится в раздробленном состоянии, то его сначала помещают в лодочку 5 из очень чистого графита или кварца и только затем все это — в горизонтальную трубку 2 (рис. 4.3, б). Один конец трубки может быть запаянным или незапаянным. Если он запаян, то другой конец, так же как и в схеме на рис. 4.3, а, соединяют с вакуумной установкой. Если конец не запаян, то через кварцевую трубку пропускают инертный газ. Кварцевая трубка снабжена нагревательными устройствами, позволяю-

щими создавать сразу несколько, как и в схеме на рис. 4.3, *а*, расплавленных зон. Проще всего это сделать, окружив трубку в отдельных местах двумя-тремя витками тугоплавкого провода. На витки провода подают напряжение от высокочастотного генератора. Вещество плавится индукционными токами в местах расположения витков, образуя узкие расплавленные зоны, число которых соответствует числу этих мест. Затем либо лодочку (как показано на рис. 4.3, *б*), либо нагревательное устройство (или витки) медленно (со скоростью 2...3 см/ч) перемещают вдоль трубки. Вместе с лодочкой (нагревательным устройством) перемещаются и расплавленные зоны. В результате

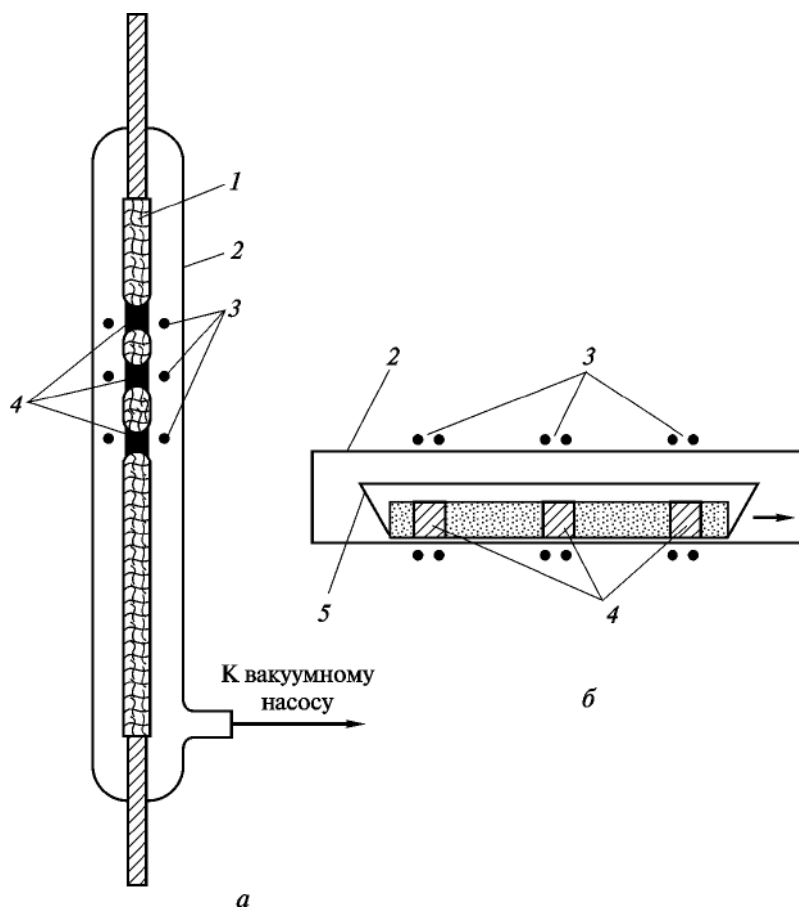


Рис. 4.3. Схема установок для проведения вертикальной (*а*) и горизонтальной (*б*) зонных плавок:
 1 — стержень; 2 — контейнер (*а*) или кварцевая трубка (*б*); 3 — нагреватели; 4 — расплавленные зоны; 5 — графитовая лодочка с веществом, находящимся в раздробленном состоянии

в передней их части вещество плавится, а в конечной — кристаллизуется. При этом примеси, для которых коэффициент распределения $K < 1$, концентрируются в расплаве и вместе с зонами плавления перемещаются к концу слитка. Примеси, для которых $K > 1$, наоборот, попадают в слои слитка справа от расплавленных зон. Для увеличения степени очистки вещество подвергают такой процедуре несколько раз. Самые чистые срединные части слитка используют по назначению, например для изготовления приборов.

Если в правом конце лодочки поместить монокристаллическую затравку и создать непосредственно рядом с нею всего одну расплавленную зону, то, перемещая эту зону влево, можно получить слиток в виде монокристалла с ориентацией кристаллографических плоскостей, как у затравки. Если же в расплавленную зону ввести легирующую примесь, для которой $K < 1$ (например, индий), то после прохождения этой зоны вдоль всего слитка получают полупроводниковый материал с равномерным распределением примеси, обладающий определенными типами проводимости и определенной концентрацией подвижных носителей заряда. Такой способ получил название *зонного выравнивания*. Его широко применяют в технологии германия. В частности, с его помощью удалось получить монокристаллы германия с примесью сурьмы. При этом слитки имели малую концентрацию дислокаций и незначительное различие удельного сопротивления по длине (менее 10 % на половине длины).

Способы очистки на основе фазовых превращений. Вещество может находиться в четырех агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном и плазменном. Первые два объединяют под общим названием «конденсированные состояния». Фазовые превращения — это переход вещества из одного агрегатного состояния в другое. Они имеют свои специфические названия. Наиболее часто на практике приходится иметь дело со следующими фазовыми превращениями веществ (рис. 4.4).

В соответствии с фазовыми превращениями различают такие методы очистки, как кристаллизация, дистилляция, сублимация и др.

При использовании метода *направленной кристаллизации* лодочку с очищаемым веществом, находящимся в расплавленном состоянии, посте-

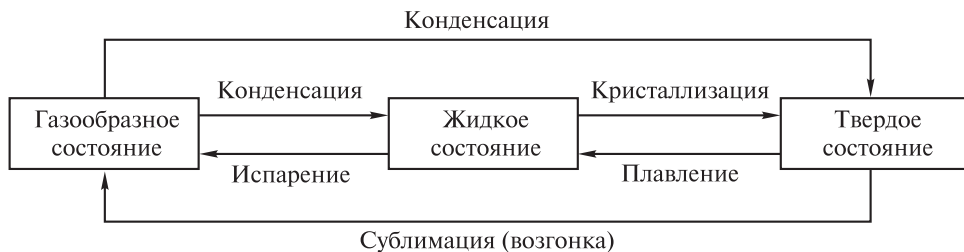


Рис. 4.4. Схема фазовых превращений вещества

пенно выдвигают из нагретой зоны печи. Вещество начинает кристаллизоваться на появляющемся конце лодочки, и по мере ее выдвижения кристаллизация распространяется на весь расплав. Примеси, которые повышают температуру плавления вещества, концентрируются преимущественно в затвердевшей его части, а примеси, понижающие ее, наоборот, — в расплавленной. В результате первые собираются в начальной части слитка, а вторые — в его конечной части, затвердевающей в последнюю очередь. Поскольку расплавы обычно кристаллизуются в неравновесных условиях, то реальный коэффициент распределения не достигает значения коэффициента распределения, отвечающего равновесным условиям, а это снижает эффективность метода.

Наиболее подходящими для очистки методом направленной кристаллизации являются системы с эвтектикой и с очень узкой областью гомогенности твердого раствора между примесями и основным веществом. Гораздо менее подходят для этого системы, в которых примеси образуют с основным веществом ряд непрерывных твердых растворов. К недостаткам этого метода также относится невозможность достичь однородности химического состава и совершенства структуры слитка.

Методом *простой дистилляции* хорошо разделяются разнородные по химической природе вещества. Если же примеси по свойствам близки к основному веществу, то глубокой очистки этим методом не происходит. Тогда используют другую разновидность дистилляции — *фракционную дистилляцию* в ректификационных насадочных колоннах. Это позволяет получать в промышленном масштабе материалы очень высокой степени чистоты. Примером может служить очистка теллура от примесей в лабораторных условиях (рис. 4.5). В нижний отсек кварцевой трубки 1 с двумя перетяжками помещают очищаемое вещество 2. Трубку соединяют с вакуумной установкой. После достижения необходимого вакуума два отсека трубки (нижний и средний) опускают в электрическую печь. Последнюю разогревают до полного плавления очищаемого вещества. Наиболее летучие примеси при этом попадают в верхний, ненагретый, отсек и там конденсируются. В нем собирается примерно около 10 % вещества. Затем из печи вытягивают средний отсек, в котором конденсируется основная масса вещества в наиболее чистом виде. После этого трубку вынимают из печи целиком. В нижнем отсеке остается небольшая часть вещества с малолетучими примесями.

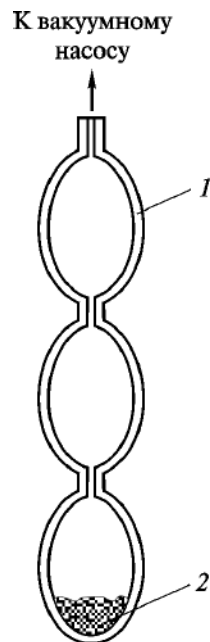


Рис. 4.5. Схема установки для перегонки в вакууме:

1 — кварцевая трубка с перетяжками; 2 — очищаемое вещество

Метод *сублимации* применим для тех твердых веществ, которые при нагревании, не плавясь, сразу возгоняются и затем из парообразного состояния кристаллизуются. Этот метод достаточно прост и производителен. Более того, относительно невысокая температура его проведения снижает возможность химического взаимодействия между очищаемым веществом и веществом тигля. При нагревании вместе с основным веществом возгоняются и наиболее летучие примеси, которые конденсируются в верхней зоне возгона. Затем оседает основное вещество в более чистом виде. В остатках находятся главным образом наименее летучие примеси. После извлечения возгона из аппарата более чистое основное вещество отделяют от примесей и процесс возгонки повторяют столько раз, сколько требуется для получения основного вещества соответствующей степени чистоты. Этим методом, например, очищают иод, который в дальнейшем используется для иодидного рафинирования металлов и полупроводников, в частности кремния.

4.3. Химические способы рафинирования

В основе химических способов рафинирования лежат различные избирательные взаимодействия либо примесей, либо очищаемого металла с вводимыми реагентами. Среди этих способов наибольшее распространение получили электрохимический, чаще именуемый электролитическим рафинированием, и метод термической диссоциации летучих соединений.

Электролитическое рафинирование. Электролитической очистке, являющейся крупномасштабным и энергоемким производством, подвергают железо, медь, серебро, золото, свинец, олово, никель и другие металлы. В ее основе лежит электролиз с использованием растворимых анодов. Первичный металл окисляется на аноде, образуя катионы, которые переходя в раствор, затем восстанавливаются на катоде до металла. Если катод, как правило, изготавливают из очень чистого металла, то анод — из очищаемого, т. е. первичного (чернового). При этом используют электролиз как растворов, так и расплавов электролитов.

Наиболее характерным примером такого способа очистки является электролитическое рафинирование меди, осуществляемое следующим образом. В ванны 1, 4 для электролиза, собранные в блоки и наполненные подкисленным серной кислотой водным раствором сульфата меди CuSO_4 , помещают аноды 2 из меди, подвешивая их за плечики (рис. 4.6). Для окисления большей части примесей медь предварительно должна быть подвергнута горячему рафинированию. Между анодами подвешивают на ломиках 7, продетых через ушки 8, катоды 3 из тонких листов тщательно очищенной меди. И те и другие имеют особую форму, включены в цепь последовательно

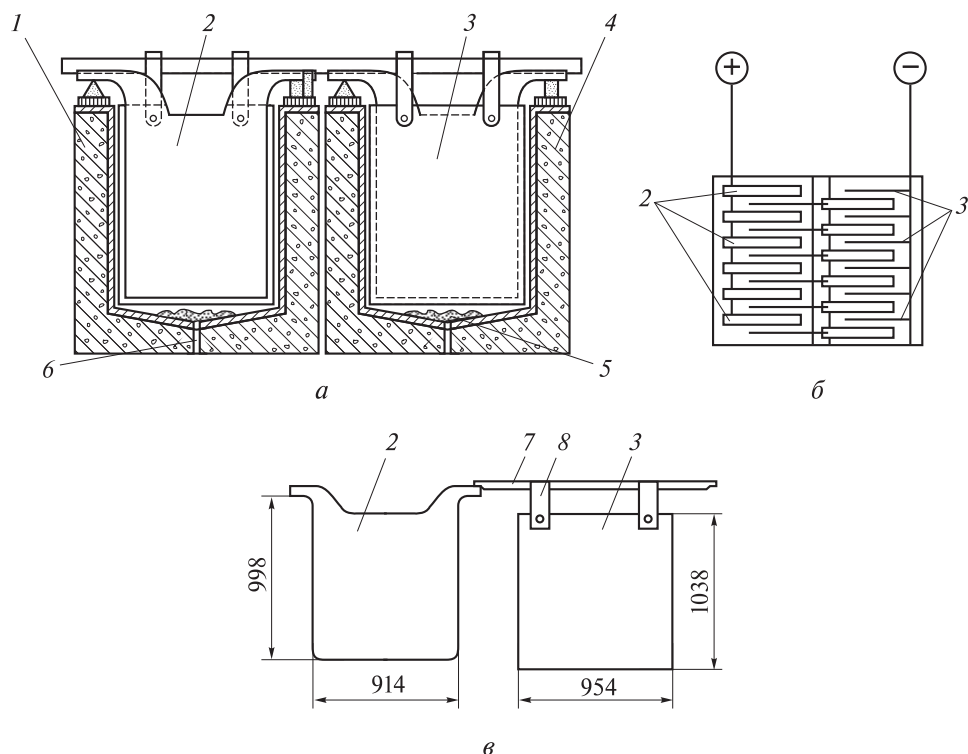


Рис. 4.6. Схемы блока из двух ванн (а) и электрической коммутационной цепи (б), а также форма и размеры анодов и катодов (в), применяемых при электролитическом рафинировании меди:

1, 4 — футерованные изнутри винипластом железобетонные ванны; 2 — медные аноды; 3 — тонкие медные катоды; 5 — анодный шлам; 6 — отверстие для выгрузки; 7 — ломик; 8 — ушки

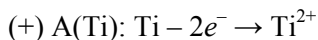
путем наложения ломиков катодов на концы анодов соседней ванны. Все аноды соединены с положительным, а катоды — с отрицательным полюсом источника постоянного электрического тока (см. рис. 4.6). Рабочее напряжение при электролизе поддерживают в пределах 0,2...0,4 В. В этом случае при прохождении тока медь, а также содержащиеся в ней примеси с меньшими значениями электродного потенциала (например, никель, железо, цинк и др.), окисляются на аноде и переходят в раствор. Примеси с большими, чем у меди, значениями электродного потенциала при этом не окисляются и выпадают в виде осадка на дне ванны. Это так называемый *анодный шлам* 5, который имеет следующий состав:

Компонент	Ag	Au	Cu	Se	Te	S	Pb	As	Sb	Bi
ω, % (масс.)	35	2	5	14	6	8	15	3	6	0,3

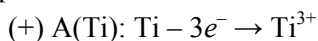
После выгрузки через отверстие в дне ванны шлам затем идет на переработку. Из него извлекают золото, серебро, селен, теллур и другие компоненты, что в значительной степени оправдывает большие затраты электроэнергии на рафинирование меди. На катоде выделяется медь, степень чистоты которой достигает 99,98 %, а в некоторых случаях, когда соблюдены особые условия, — и 99,995 %. В дальнейшем ее используют в электротехнике, так как она практически не содержит примесей других металлов, сильно снижающих ее электрическую проводимость.

При электролитическом рафинировании таких металлов, как бериллий, титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, редкоземельные металлы, используют электролиз расплавов их галогенидов, чаще всего хлоридов. В случае бериллия сырьем служит технический металл, получаемый металлотермическим восстановлением фторидов и содержащий несколько процентов примесей, главным образом кислород, магний, железо, медь, кремний, кальций и марганец. Электролитическое рафинирование бериллия электролизом водных растворов невозможно вследствие существенного гидролиза его галогенидных солей и сильной гидратации его ионов. По этой причине электролитом служит расплав смеси солей BeCl_2 и эвтектики из хлоридов калия KCl и лития LiCl . Процесс ведут в герметичном электролизере периодического действия в атмосфере гелия при температуре 400...600 °С. Бериллий выделяется на железном катоде в кристаллическом состоянии, так как его температура плавления (1285 °С) значительно выше температуры расплава. Возможно использование в качестве электролита и расплава фторидов. Но вследствие образования в таких системах прочных фторидных комплексов бериллия существенно снижается его выход по току, так как происходит частичное выделение примесей. Наиболее существенными недостатками электролитического рафинирования бериллия являются корродирование электролизера, большая летучесть хлоридов при температуре электролиза и трудность отделения бериллия от расплава.

Электролитическое рафинирование титана проводят в герметически закрытых электролизерах, заполненных аргоном. Куски губки, стружку помещают в сетчатые стальные корзины, которые служат анодом. Роль катода выполняют железные стержни. В качестве электролита используют расплав солей $\text{NaCl-TiCl}_3\text{-TiCl}_2$ (содержание TiCl_2 в расплаве составляет 8...15 % (масс.)). Процесс проводят при температуре 850...900 °С. На титановом аноде при напряжении 2,1...2,2 В в первую очередь протекает реакция

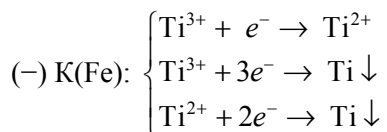


По мере увеличения поляризации и плотности тока начинает идти и реакция



При анодной плотности тока 0,1 А/см² в расплав переходят только ионы Ti^{2+} . Когда плотность тока на аноде достигает 0,4...0,5 А/см², ионы Ti^{2+}

и Ti^{3+} образуются на нем в равных долях. На стальном катоде по мере увеличения плотности тока последовательно протекают следующие реакции:



Вначале он покрывается тонкой пленкой титана вследствие диспропорционирования TiCl_2 и TiCl :



Образование незначительных количеств TiCl в расплаве при повышенных значениях температуры по реакции



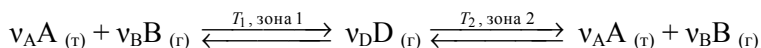
является доказанным фактом. Затем на катоде начинает формироваться осадок в виде уплотненного скопления призмочек, размеры которых увеличиваются с уменьшением плотности тока и повышением температуры. Снижение концентрации хлоридов титана в расплаве, наоборот, вызывает их измельчение. К аналогичному эффекту приводит присутствие в расплаве углерода, азота, ионов Al^{3+} , Mg^{2+} , V^{4+} , Ni^{2+} , различных кислородных соединений и др. По окончании процесса осадок титана сбивают с катода, затем обрабатывают осадок подкисленной дистиллированной водой, промывают, сушат в вакууме и, наконец, рассеивают по крупности. Полученный продукт имеет удовлетворительную степень очистки от железа, кремния, кислорода, водорода и азота. Электролитическую ванну обычно изготавливают из стали марки Ст2, причем в днище обязательно должно быть предусмотрено отверстие для удаления шлама при сливе отработанного электролита.

Электролитическое рафинирование циркония протекает аналогично рафинированию титана. При этом достигается хорошая очистка от кислорода, азота и водорода.

Этот метод очистки используют и в технологии ниобия и тантала. Процесс проводят в закрытых электролизерах. Электролитом служит расплав солей KCl-NaCl-MCl_3 (где М — Nb, Ta). Растворимые аноды изготавливают из порошка этих металлов методом металлокерамики. Фторидные расплавы практически не используют, поскольку ионы Nb^{5+} и Ta^{5+} в них связаны в прочные комплексы, для разложения которых требуется большее напряжение, чем для разложения расплавов хлоридов. Увеличение напряжения влечет за собой разряд более электроотрицательных ионов (например, Al^{3+} и др.), а следовательно, и загрязнение получаемых металлов. Электролит из катодного осадка удаляют вакуумной сепарацией при температуре 1800...2000 °С.

Рафинирование методом термической диссоциации летучих соединений. В качестве летучих соединений при применении этого метода наиболее часто используют галогениды и карбонилы металлов. В основе метода лежат различные транспортные реакции с участием этих соединений.

Транспортные химические реакции — обратимые гетерогенные реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения газообразных промежуточных продуктов. Эти реакции могут быть описаны, например, следующим общим уравнением, отражающим их суть:



где ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента.

Обычно эти реакции проводят путем диффузии и конвекции в запаянных ампулах (рис. 4.7, а) или посредством потока газа в проточных реакторах (рис. 4.7, б). Обе реакции имеют две температурные равновесные зоны:

– *зону расхождения 1* (температура T_1). В нее загружают твердое (или жидкое) вещество А, которое необходимо очистить от примесей или нанести на какую-либо поверхность. Это вещество при определенных условиях реагирует с газообразным соединением В. При этом образуется промежуточный также газообразный продукт D;

– *зону осаждения 2* (температура T_2). В ней вещество А вновь образуется при разложении перенесенного из зоны 1 промежуточного газообразного продукта D. При этом газообразное соединение В пропускается с такой скоростью, которая позволяет устанавливаться химическому равновесию

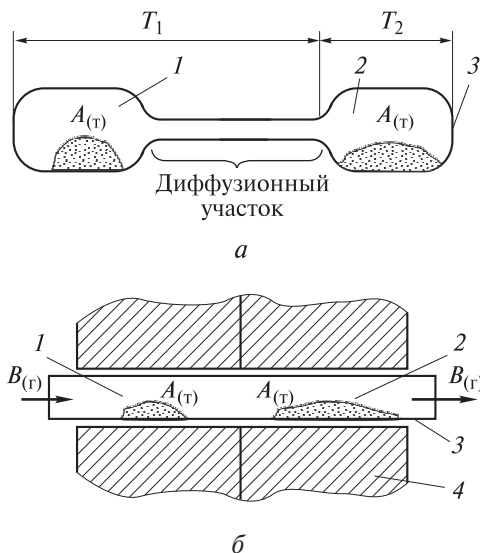


Рис. 4.7. Схемы установок для осуществления транспортных реакций путем диффузии и конвекции в запаянной ампуле (а) и посредством потока газа в проточном реакторе (б):

1 — зона расхождения; 2 — зона осаждения; 3 — стеклянная ампула (а) и кварцевая трубка (б); 4 — печь с зонами нагрева до температур T_1 и T_2

в обеих зонах. В итоге вещество А переносится через газовую фазу в форме газообразного соединения D из зоны 1 в зону 2 и затем выделяется там в нужном месте в чистом виде, свободным от примесей, т. е. «транспортируется» (отсюда и название — транспортные реакции). Хотя вещество А в этих условиях, как правило, абсолютно нелетучее.

Движущей силой транспорта, т. е. процесса переноса вещества, является разность равновесных парциальных давлений промежуточного газообразного продукта D в первой и второй зонах, которая зависит от величины градиента температур $\Delta T = T_2 - T_1$. Направление транспорта определяется знаками энтальпии реакции. Если реакция эндотермическая (энтальпия реакции $\Delta_r H > 0$), то вещество А транспортируется в зону с меньшей температурой ($T_2 < T_1$), если экзотермическая ($\Delta_r H < 0$), — то в зону с большей температурой ($T_2 > T_1$). Эффективность транспорта возрастает с увеличением разности равновесных парциальных давлений, особенно если константа равновесия при переходе от T_1 к T_2 становится больше единицы, и наоборот. Это условие соблюдается, когда энергия Гиббса реакции при $T = (T_1 + T_2)/2$ близка к нулю. Транспорт вещества между зонами чаще осуществляется молекулярной диффузией и реже температурной конвекцией или в потоке. Транспортные реакции обычно реализуются при общем давлении порядка 100...5000 гПа, градиенте температур ΔT , варьирующемся от пяти до тысяч кельвинов, и длительности процесса, колеблющейся от нескольких часов до нескольких недель.

Одной из разновидностей транспортных реакций является взаимодействие металла с его летучим соединением, в результате чего получается другое его летучее соединение с более низкой степенью окисления. После термического разложения этого соединения образуются очень чистый металл и его летучее соединение с более высокой степенью окисления.

Достоинствами всех видов транспортных реакций являются:

а) высокая в большинстве случаев избирательность, позволяющая получать очень чистый продукт;

б) сравнительно невысокие температуры проведения (и вследствие этого малое давление паров конденсированной фазы), что, во-первых, позволяет избежать загрязнения рафинируемого металла летучими примесями и материалом реакционного сосуда, а во-вторых, облегчает конструирование аппаратуры;

в) возможность выращивать, с одной стороны, монокристаллические пленки, например на неметаллической подложке, с другой — монокристаллы, например, полупроводников высокой степени чистоты и значительных размеров.

Установка для получения таких монокристаллов представляет собой запаянную кварцевую ампулу с зауженным верхним концом для уменьшения вероятности образования большого числа зародышевых кристаллов,

медленно протягиваемую вверх через печь, в результате чего создается градиент температур, требующийся для осуществления транспортной реакции.

К недостаткам метода транспортных реакций можно отнести:

а) малую производительность одной установки; этот недостаток характерен и для большинства других методов получения металлов высокой степени чистоты;

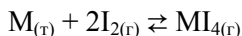
б) возможность включения реагента (газообразного соединения В), образующего с рафинируемым металлом летучий промежуточный продукт D, в кристаллическую решетку металла; однако этого удается легко избежать рациональным выбором соответствующего реагента;

в) невозможность избавления от примесей, имеющих сходное с очищаемым металлом химическое поведение, так как они также переносятся.

Таким образом, тот факт, что металл был очищен транспортной реакцией, еще не указывает однозначно на высокую его чистоту в отношении любых примесей.

Ниже приведен наиболее характерный пример применения для рафинирования металлов транспортных реакций на основе тетраиодидов.

Метод *иодидного рафинирования* был предложен в 1925 г. А. ван Аркемем и Я. де Буром для получения некоторых редких металлов. В настоящее время его используют для рафинирования гафния, ниобия, тория, урана, ванадия, бериллия, но наибольшее применение он нашел в производстве компактных циркония и титана высокой степени чистоты. Сущность метода состоит в том, что в одной части герметичного аппарата при температуре 200...300 °С образуется тетраиодид металла, который в основном путем диффузии переносится в другую часть аппарата и затем разлагается там при температуре около 1300 °С, т. е. в основе метода лежит обратимая гетерогенная реакция



где М — Zr, Ti.

Методом иодидного рафинирования удается избавиться главным образом от примесей азота, кислорода и водорода, наличие которых лишает металл пластичности и коррозионной устойчивости. Известно, что нитриды, оксиды и гидриды не взаимодействуют с парами иода, поэтому накапливаются в остатках непрореагировавшего металла. Поскольку в ходе процесса иод непрерывно регенерируется и затем вновь взаимодействует с новыми порциями неочищенного металла, его берут в количестве 7...10 % от теоретически необходимого для образования тетраиодида. Ниже приведены результаты очистки циркония иодидным рафинированием:

Элемент-примесь	Ni	Cr	N	C	Si	Fe	Al
Содержание $\omega \cdot 10^4$, % (масс.):							
до рафинирования	1600	1000	1100	2900	1100	1200	1100
после рафинирования ...	10	12	3...82	60...310	130	280...390	700...800

Видно, что труднее всего происходит очистка от элементов, способных образовывать летучие иодиды. Очистка от титана и гафния вообще невозможна. Выход циркония обычно составляет около 70 %.

Аппаратурное оформление процесса заключается в использовании реактора цилиндрической формы (рис. 4.8). Подходящими материалами для его изготовления являются вольфрам, молибден, инконель, сплав хастеллой В и др. Внутри цилиндрического корпуса 2 реактора устанавливают сетку 3 из молибдена. В пространство (зазор) 4 между нею и внутренней цилиндрической поверхностью реактора загружают стружку неочищенного циркония. Нить накала 5 из вольфрама (или же самого рафинируемого металла), питающуюся переменным током, жестко прикрепляют к электродам (токовводам), которые располагаются в крышке 7 реактора. Ее изготов-

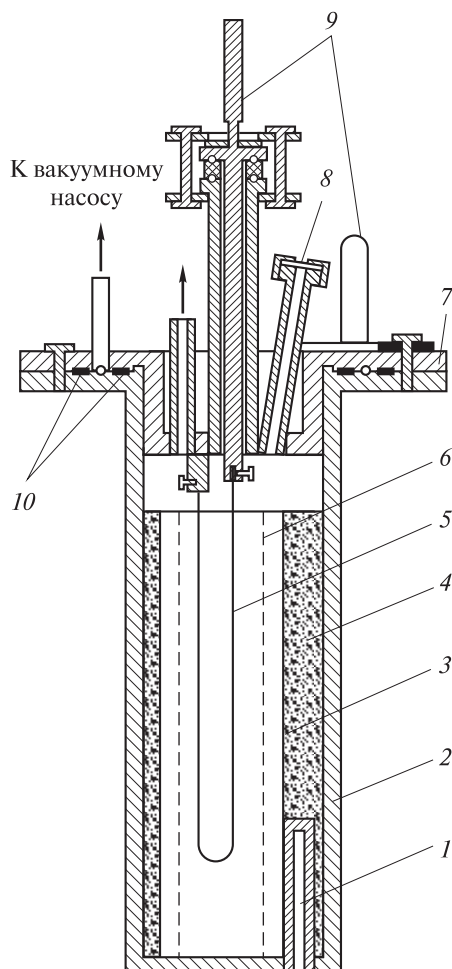
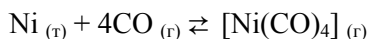


Рис. 4.8. Схема одного из видов реактора для проведения иодидного рафинирования:

1 — карман для установки термодпары; 2 — цилиндрический корпус; 3 — молибденовая сетка; 4 — пространство для загрузки стружки неочищенного циркония; 5 — нить, превращающаяся в пруток; 6 — экран с прорезями; 7 — крышка; 8 — смотровое окно; 9 — электрические контакты; 10 — резиновые уплотнители (прокладки)

ляют большой длины для увеличения количества получаемого циркония и натягивают зигзагообразно (в виде петель) по окружности пространства между днищем и крышкой реактора. Между нитью и молибденовой сеткой предусмотрен экран *б* с прорезями для предотвращения обогрева стружки тепловым излучением нити. Перед проведением процесса воздух из реактора откачивают до давления порядка 10^{-3} Па. Затем аппарат герметизируют. После этого стенку реактора нагревают внешним электронагревателем до температуры 300 °С; на нить подают ток, в результате чего она разогревается до температуры 1100...1300 °С. Наконец, вводят иод; запаянную стеклянную ампулу с ним, помещенную до откачки, разбивают (один из способов). Пары иода реагируют с циркониевой стружкой. Образующийся иодид циркония ZrI_4 диффундирует к раскаленной нити и разлагается. Кристаллы циркония при этом оседают на ней, а пары иода вновь возвращаются в цикл. По окончании процесса реактор отключают, охлаждают и развакуумируют. Открывают крышку и отсоединяют прутки диаметром несколько сантиметров, в который превратилась нить. Следует отметить существенный недостаток иодидного процесса — сложность управления им.

Достаточно распространены транспортные реакции с использованием карбониллов. Их применяют для получения чистых молибдена, вольфрама, железа и никеля. Метод рафинирования никеля (*метод Монда*) был разработан в 1890 г. В основе этого метода лежит обратимая гетерогенная реакция

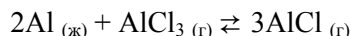


продуктом которой является нейтральный комплекс тетракарбонилникель. Он образуется при температуре около 60 °С и разлагается на оксид углерода СО и весьма чистый никель при температуре около 180...200 °С. Температура разложения не должна быть выше указанной, в противном случае СО начинает частично диспропорционировать с образованием диоксида углерода CO_2 и углерода, который загрязняет металл. Такое рафинирование никеля является крупномасштабным производством.

Пентакарбонил железа $[Fe(CO)_5]$ в виде вязкой светло-желтой жидкости образуется по аналогичной приведенной выше реакции для никеля при давлении 20 МПа и температуре 150...200 °С. При $t = 250$ °С он разлагается. Получающийся при этом порошок так называемого *карбонильного железа* является очень чистым продуктом. Его переводят в компактный металл методом порошковой металлургии и используют в электро- и радиотехнике для изготовления сердечников катушек, магнитов и др. Подвергая компактное железо обработке в водороде при особо тщательном отжиге, получают его монокристаллы с громадной магнитной проницаемостью (до $1,5 \cdot 10^6$).

На основе образования *субгалогенидов* (чаще всего хлоридов и фторидов) газообразных соединений металлов с низшей степенью окисления раз-

работан так называемый *субгалогенидный* метод очистки алюминия. Этот метод позволяет легко избавиться от примесей кремния и железа. Чистота получаемого при этом металла достигает 99,999 %. В основе метода лежит обратимая реакция



положение равновесия в которой при температуре 1000...1200 °С смещено вправо, а при температуре 700...800 °С — влево. Пропуская пары хлорида алюминия AlCl_3 над расплавленным металлом при $t = 1000...1200$ °С, получают газовую смесь, содержащую хлорид алюминия AlCl . Охлаждая затем смесь до $t = 700...800$ °С, получают чистейший алюминий и AlCl_3 (последний возвращают в производственный цикл).

Следует отметить, что для получения материалов очень высокой степени чистоты, как правило, требуется комбинация нескольких методов очистки, рассмотренных выше, причем как физических, так и химических. Наглядным примером может служить получение циркония ядерной чистоты. Сначала методом фракционной кристаллизации его избавляют от гафния, а затем иодидным рафинированием очищают от азота, водорода и кислорода.

♦ Практические занятия

Кристаллическое строение металлов

Примеры решения задач

Задача 1. Кадмий имеет следующие значения параметров элементарной ячейки: $a = b = 2,979 \cdot 10^{-8}$ см; $c = 5,619 \cdot 10^{-8}$ см; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$. По приведенным данным:

- установите сингонию, в которой он кристаллизуется;
- определите структурный тип его элементарной ячейки и изобразите ее;
- назовите координационный многогранник его атомов и укажите значение КЧ;
- рассчитайте его плотность ρ , сравните полученное значение со справочным;
- найдите значение эффективного радиуса $r_{\text{эфф}}$ его атомов.

Решение. Сингонию, в которой кристаллизуется кадмий, находят по соотношениям линейных и угловых параметров его элементарной ячейки. Из приведенных в условии задачи данных следует, что $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Такие соотношения указывают на гексагональную сингонию кристаллов кадмия (см. табл. 2.2).

Гексагональной сингонии отвечает ГПУ-ячейка (рис. ПЗ.1, а). Обычно на рисунках изображают сразу три ГПУ-ячейки в форме правильной шестиугольной призмы (рис. ПЗ.1, б), которую часто принимают за элементарную ячейку, чтобы подчеркнуть гексагональность сингонии.

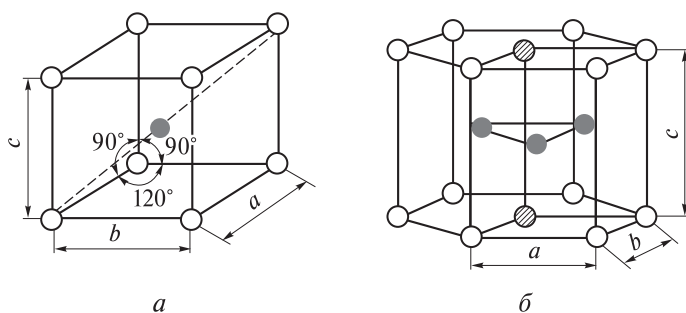


Рис. ПЗ.1. ГПУ-ячейка (а) и составленная из трех ячеек гексагональная призма (б)

Координационный многогранник, или полиэдр, атомов кадмия называется гексагональным аналогом октаэдра (см. табл. 2.3), его КЧ равно 12 (см. рис. 2.21, а и табл. 2.3).

Плотность кадмия определяют по соотношению

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM}{fa^3N_A},$$

связывающему его физические свойства с параметрами гексагональной призмы.

В этом выражении $f = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{c}{a} = 1,5 \cdot \sqrt{3} \frac{5,619 \cdot 10^{-8}}{2,979 \cdot 10^{-8}} = 4,90$ — геометрический коэф-

фициент, учитывающий форму гексагональной призмы кадмия при вычислении ее объема. После подстановки данных в приведенное выше выражение получают

$$\rho = \frac{6 \cdot 112,41 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2,979^3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot 4,90} = 8,648 \text{ г/см}^3.$$

Плотность кадмия, рассчитанная исходя из параметров не гексагональной призмы, а ГПУ-ячейки, составляет

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{ZM}{a^3N_A} = \frac{ZM}{N_A S_{\text{осн}} c} = \frac{2ZM}{N_A a^2 \sqrt{3} c} = \\ &= \frac{2 \cdot 2 \cdot 112,41 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2,979^2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \sqrt{3} \cdot 5,619 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = \\ &= 8,648 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

Видно, что найденные значения плотности совпадают. Справочное значение плотности кадмия $8,650 \text{ г/см}^3$.

Эффективный радиус $r_{\text{эфф}}$ (половина кратчайшего расстояния d между атомами) для ГПУ-ячейки равен параметру $a = 2,979 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, деленному пополам (см. табл. 2.3 и рис. 2.17, a). Таким образом,

$$r_{\text{эфф}} = \frac{d}{2} = \frac{a}{2} = \frac{2,979 \cdot 10^{-8}}{2} = 1,49 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Задача 2. Лантан и цинк образуют интерметаллическое соединение, в химической формуле которого индексы являются целыми числами. Плотность ρ этого соединения равна $6,647 \text{ г/см}^3$, число формульных единиц Z вещества в его элементарной ячейке составляет 4. Значения линейных параметров элементарной ячейки следующие ($\times 10^{-8} \text{ см}$): 6,340 (a); 10,312 (b); 6,122 (c). Соотношение между ее углами выглядит так: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. По приведенным данным определите сингонию, в которой кристаллизуется данное соединение, а также установите его химическую формулу.

Решение. Сингонию, в которой кристаллизуется интерметаллическое соединение, определяют по соотношениям параметров его элементарной ячейки. Соотношения между линейными параметрами ($a \neq b \neq c$) и между углами ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) указывают на ромбическую сингонию кристаллов (см. табл. 2.2).

Для установления химической формулы интерметаллического соединения рассчитывают его молярную массу M , используя соотношение

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM}{VN_A},$$

которое связывает плотность кристаллического вещества ρ с его молярной массой M и линейными параметрами a , b , c его элементарной ячейки, определяющими объем V ячейки. Поскольку $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, то объем элементарной ячейки $V = abc$. Подставляя необходимые данные из условия задачи в формулу

$$M = \frac{\rho N_A abc}{Z},$$

полученную из приведенного выше соотношения, определяют

$$M = \frac{6,647 \text{ г/см}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6,340 \cdot 10,312 \cdot 6,122 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3}{4} = 400,39 \text{ г/моль}.$$

По значениям молярных масс металлов, образующих интерметаллическое соединение и равных: $M_{\text{La}} = 138,91 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Zn}} = 65,39 \text{ г/моль}$, путем подбора находят химическую формулу этого соединения: LaZn_4 . Молярная масса $M_{\text{LaZn}_4} = 138,91 + 4 \cdot 65,39 = 400,47 \text{ г/моль}$, что очень близко к рассчитанному значению.

Задачи для самостоятельного решения

1–10. Для металла M по числу формульных единиц Z вещества в его элементарной ячейке и ее параметрам a , b , c , α , β , γ :

- установите сингонию, в которой кристаллизуется металл;
- определите структурный тип его элементарной ячейки (ТПУ, ОЦК, ГЦК) и изобразите ее;
- назовите координационный многогранник его атомов и укажите значение КЧ;
- рассчитайте плотность металла и сравните полученное значение со справочным.

№ п/п	М	Z	a	b	c	γ, град
			×10 ¹⁰ , м			α = β = 90°
1	Zn	2	2,649		4,947	120
2	Be		2,286		3,584	
3	Os		2,734		4,320	
4	α-Zr		3,230		5,140	
5	α-Fe	4	2,867			90
6	Ta		3,296			
7	Al		4,050			
8	Pb		4,949			
9	Pt		3,926			
10	Au		4,078			

11–22. Для металла М по значениям плотности ρ и параметра элементарной ячейки a :

- а) определите структурный тип элементарной ячейки (ОЦК, ГЦК), в котором он кристаллизуется;
 б) изобразите его элементарную ячейку;
 в) назовите координационный многогранник его атомов и укажите значение КЧ.

№ п/п	М	ρ , г/см ³	$a \cdot 10^8$, см	№ п/п	М	ρ , г/см ³	$a \cdot 10^8$, см
11	Ag	10,50	4,08	17	γ -Fe	8,14	3,64
12	V	6,10	3,04	18	Pt	21,45	4,93
13	Cu	8,90	3,62	19	Pb	11,34	4,95
14	Mo	10,20	3,15	20	Cr	7,00	2,89
15	Al	2,70	4,05	21	W	19,20	3,16
16	α -Fe	7,80	2,87	22	Au	19,32	4,08

23–34. Для металлов М по значениям плотности ρ и параметра элементарной ячейки a :

- а) определите структурные типы элементарных ячеек (ОЦК, ГЦК), в которых они кристаллизуются;
 б) рассчитайте значения их атомных радиусов;
 в) объясните изменения (уменьшение или увеличение) последних на основании положения в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

№ п/п	М	ρ , г/см ³	$a \cdot 10^8$, см	№ п/п	М	ρ , г/см ³	$a \cdot 10^8$, см
23	Na	0,97	4,20	29	Ag	10,50	4,08
	Li	0,53	3,50		Au	19,32	4,08
24	Pt	21,45	4,93	30	Ta	3,31	3,30
	Au	19,32	4,08		V	6,10	3,04
25	γ -Ti	11,85	3,88	31	Cr	7,00	2,89
	Pb	11,34	4,95		γ -Fe	8,14	3,64
26	Cu	8,90	3,62	32	Cs	1,90	6,00
	Ag	10,50	4,08		Ba	3,75	5,02
27	γ -Fe	8,14	3,64	33	W	19,20	3,16
	V	6,10	3,04		Mo	10,20	3,15
28	W	19,20	3,16	34	Cr	7,00	2,89
	Pt	21,45	4,93		Cu	8,90	3,62

35–44. Два металла М образуют интерметаллическое соединение. По значению плотности ρ этого соединения, числу формульных единиц Z вещества в его элементарной ячейке и ее параметрам a , b , c , α , β , γ :

- а) определите сингонию, в которой оно кристаллизуется;
 б) установите его химическую формулу при условии целочисленных значений индексов в ней.

№ п/п	М	ρ, г/см ³	Z	a	b	c	γ, град
				×10 ⁸ см			α = β = 90°
35	Fe, Al	3,950	2	7,656	6,415	4,218	90
36	Ge, Ba	5,638	10	10,727	9,284	14,704	
37	Al, Cu	4,348	4	6,067		4,877	
38	Hg, Na	5,662		8,459		7,708	
39	In, Pt	18,328	1	3,988			
40	Au, Cu	12,303		3,740			
41	Bi, Mg	139,500		2	4,664	7,401	
42	Zn, La	70,240	5,465		4,257		
43	Ba, Sn	6,623	7,228		5,469		
44	Li, Zn	6,075	2,771		4,379		

45–54. По приведенным данным определите, может ли данный металл М, кристаллизующийся в кубической сингонии, использоваться в качестве катализатора, если в структуре последнего должны присутствовать правильные шестиугольники из атомов металла с межатомным расстоянием, равным 0,27...0,32 нм. Ответ подтвердите расчетами. Изобразите элементарную ячейку металла. Назовите координационный многогранник его атомов и укажите значение КЧ.

№ п/п	М	ρ , г/см ³	$a \cdot 10^8$, см	№ п/п	М	ρ , г/см ³	$a \cdot 10^8$, см
45	Au	19,32	4,08	50	Pd	12,02	3,89
46	Cr	7,19	2,89	51	Ce	6,76	5,16
47	Pt	21,45	3,92	52	W	19,30	3,16
48	Ni	8,90	3,52	53	Rh	12,41	3,80
49	V	6,11	3,02	54	Ag	10,50	4,09

Металлургические процессы

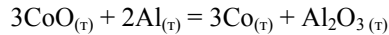
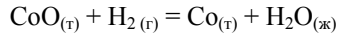
Примеры решения задач

Задача 1. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе промышленного получения кобальта восстановлением его оксида CoO водородом и алюминием. Для каждого случая определите:

- возможность протекания реакции при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К;
- практическую массу $m_{\text{пр}}$ образующегося металла, если в каждом случае было взято по 37,5 г CoO, а выходы η реакции составляли 91 и 83 % соответственно;

в) теоретически необходимое количество в литрах при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К и в граммах соответственно каждого восстановителя, которое требуется для проведения реакции с указанной массой CoO .

Решение. Уравнения возможных реакций имеют вид



Для определения возможности их протекания при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К рассчитывают значения их стандартной энергии Гиббса в соответствии со следствием из закона Гесса (см. табл. П.2 приложения). Для обозначенных выше реакций

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 + \Delta_f G_{298 \text{ Co}_{(\text{т})}}^0 - \Delta_f G_{298 \text{ H}_2(\text{г})}^0 - \Delta_f G_{298 \text{ CoO}_{(\text{т})}}^0 = \\ &= -237,24 + 0 - 0 - (-213,40) = -23,84 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298 \text{ Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}}^0 + 3\Delta_f G_{298 \text{ Co}_{(\text{т})}}^0 - 2\Delta_f G_{298 \text{ Al}_{(\text{т})}}^0 - 3\Delta_f G_{298 \text{ CoO}_{(\text{т})}}^0 = \\ &= -1582,00 + 0 - 0 - 3(-213,40) = -941,80 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Из приведенных расчетов следует, что обе реакции термодинамически возможны при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К, причем вторая имеет большую вероятность, поскольку ее энергия Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ меньше.

Согласно уравнениям обеих реакций, количество вещества $n_{\text{CoO}} = n_{\text{Co}}$, поэтому практическую массу $m_{\text{пр}}$ образующегося кобальта для каждого случая находят как

$$m_{\text{пр}} = m_{\text{теор}} \eta = n_{\text{Co}} M_{\text{Co}} \eta = \frac{m_{\text{CoO}}}{M_{\text{CoO}}} M_{\text{Co}} \eta,$$

где $m_{\text{теор}}$ — масса кобальта теоретическая, г; n_{Co} — количество вещества кобальта, моль, а M_{Co} — его молярная масса, г/моль; m_{CoO} — масса оксида кобальта, г, а M_{CoO} — его молярная масса, г/моль.

Таким образом,

$$m_{\text{пр}} = \frac{37,5 \cdot 58,9 \cdot 0,91}{74,9} = 26,8 \text{ г};$$

$$m_{\text{пр}} = \frac{37,5 \cdot 58,9 \cdot 0,83}{74,9} = 24,5 \text{ г}.$$

В соответствии с уравнением первой реакции $n_{\text{H}_2} = n_{\text{CoO}}$, тогда необходимый для восстановления 37,5 г CoO объем водорода при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К определяют как

$$V_{\text{H}_2}^0 = n_{\text{CoO}} V_{\text{м}}^0 = \frac{m_{\text{CoO}}}{M_{\text{CoO}}} V_{\text{м}}^0 = \frac{37,5 \cdot 24,45}{74,9} = 12,2 \text{ л},$$

где $V_{\text{м}}^0$ — молярный объем газа, л/моль, при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К.

Из уравнения второй реакции ясно, что $\frac{n_{\text{CoO}}}{n_{\text{Al}}} = \frac{3}{2}$. Следовательно, масса алюминия, необходимая для восстановления 37,5 г CoO, составляет

$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} M_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{CoO}}}{M_{\text{CoO}}} \cdot \frac{2}{3} M_{\text{Al}} = \frac{37,5 \cdot 2 \cdot 26,9}{74,9 \cdot 3} = 8,9 \text{ г.}$$

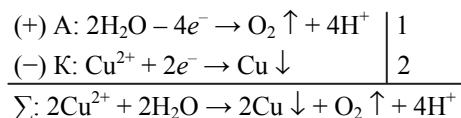
Задача 2. В промышленности медь получают и рафинируют электролитическим методом. Напишите уравнения процессов, протекающих:

а) при электролизе водного раствора сульфата меди CuSO_4 с инертными электродами;

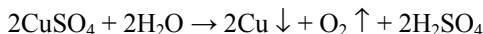
б) в случае ее электролитического рафинирования электролизом водного раствора серной кислоты.

Рассчитайте плотность тока i , которую необходимо создать для того, чтобы за время $\tau = 12$ ч на электроде площадью $S = 0,3 \text{ м}^2$ в процессе электролитического рафинирования выделилось 3 кг чистой меди. Катодный коэффициент выхода по току β принять равным 88 %.

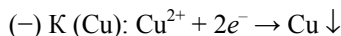
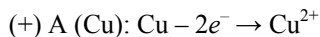
Решение. В случае электролиза водного раствора CuSO_4 с инертными электродами протекают следующие процессы:



или в молекулярной форме



Из полученной в результате гидроэлектрометаллургического выделения черновой меди изготавливают аноды для проведения электролитического рафинирования, которые растворяются при прохождении электрического тока. Катодами являются тонкие листы электролитической (очищенной) меди, и на них происходит восстановление катионов очищаемого металла, т. е. Cu^{2+} :



Рассчитать необходимую плотность тока i можно исходя из объединенного выражения первого и второго законов Фарадея:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{I\tau M_{\text{экв Cu}}\beta}{F} = \frac{iS\tau M_{\text{экв Cu}}\beta}{F},$$

где $i = I/S$; $M_{\text{экв Cu}}$ — молярная масса эквивалентов меди, г/моль экв; F — постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль экв. Отсюда

$$i = \frac{m_{\text{Cu}} F}{S\tau M_{\text{экв Cu}}\beta} = \frac{3000 \cdot 96485}{0,3 \cdot 12 \cdot 3600 \cdot 31,8 \cdot 0,88} = 798,1 \text{ А/м}^2.$$

Задачи для самостоятельного решения

1–8. Напишите уравнение реакции, протекающей при окислительном обжиге руды. Рассчитайте объем воздуха при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К и содержании в нем кислорода, равном 21 % (об.), необходимый для обжига руды массой m и с содержанием в ней основного компонента ω . Какая масса оксида металла при этом образуется?

№ п/п	Основной компонент руды	ω , %	$m_{\text{руды}}$, кг	№ п/п	Основной компонент руды	ω , %	$m_{\text{руды}}$, кг
1	Cu ₂ S	88	8	5	Sb ₂ S ₃	92	12
2	SnS ₂	75	2	6	PbS	86	5
3	ZnS	90	6	7	Ag ₂ S	78	9
4	MnS	86	7	8	HgS	95	26

9–14. В пирометаллургических процессах в качестве восстановителей наиболее часто используются кокс С, оксид углерода СО и водород Н₂. Напишите уравнения реакции оксида металла с указанными восстановителями. Определите, какое их количество (в граммах или в литрах при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К) необходимо взять для производства металла из оксида известной массы m . Рассчитайте, какая масса металла может быть получена при использовании каждого восстановителя при известных значениях выхода η .

№ п/п	Оксид	m , кг	Восстановитель	η , %
9	PbO	8	H ₂	89
		12	CO	76
10	CuO	10	C	80
		7	H ₂	95
11	Fe ₂ O ₃	9	CO	90
		18	H ₂	95
12	SnO ₂	15	C	88
		3	H ₂	96
13	WO ₃	6	C	77
		20	H ₂	90
14	Ti ₂ O	4	CO	82
		11	C	77

15–21. В промышленности многие металлы получают электролизом расплавов их хлоридов. Напишите уравнения процессов, протекающих на инертных электродах. Рассчитайте, сколько времени должен продолжаться электролиз и какую массу металла при этом можно получить на катоде, если на аноде выделится известный объем $V_{\text{Cl}_2}^0$ ($p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К) при силе тока I и катодном коэффициенте выхода по току β .

№ п/п	Исходный хлорид	$V_{\text{Cl}_2}^0, \text{ м}^3$	$I, \text{ А}$	$\beta, \%$
15	TiCl_4	300	10 000	94
16	ScCl_3	440	15 000	88
17	NaCl	100	30 000	95
18	MgCl_2	340	90 000	80
19	LiCl	500	4 000	75
20	BeCl_2	220	1 500	80
21	ZrCl_4	610	10 000	93

22–27. В результате электролитического рафинирования за сутки на катоде выделилось m кг металла М. Вычислите, какова была при этом плотность тока на катоде площадью $0,5 \text{ м}^2$, если катодный коэффициент выхода по току составлял β . Напишите уравнения электродных процессов, помня, что анод сделан из рафинируемого металла, а электролитом является водный раствор серной кислоты H_2SO_4 .

№ п/п	М	$m, \text{ кг}$	$\beta, \%$	№ п/п	М	$m, \text{ кг}$	$\beta, \%$
22	Cu	8	95	25	Cr	5	80
23	Zn	9	88	26	Ni	7	97
24	Cd	30	90	27	Sn	18	86

28–33. Определите термодинамическую возможность осуществления металлотермического восстановления оксида металлом-восстановителем М при $p^0 = 101 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$. Какую массу металла теоретически можно получить из 50 г оксида?

№ п/п	Исходный оксид	М	№ п/п	Исходный оксид	М
28	NiO	Al	32	TiO_2	Al
29	Fe_3O_4	Zn	33	Cr_2O_3	Zn
30	CuO	Mg	34	MoO_3	Mg
31	Sc_2O_3	Ca	35	CeO_2	Ca

36–41. Напишите уравнение гидрометаллургического восстановления соли металлом-восстановителем. Рассчитайте массу соли, которая необходима для получения массы m (г) металла М. На сколько граммов уменьшится при этом масса металла-восстановителя, взятого в избытке?

№ п/п	М	$m, \text{ г}$	Соль	Металл-восстановитель
36	Cu	94	CuSO_4	Al
37	Ag	56	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	Zn
38	Hg	31	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Cu
39	Pb	45	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Zn
40	Sn	72	SnCl_2	Mg
41	Au	60	$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	Zn

Лабораторная работа № 1. Получение металлов

Цель работы — получение индивидуальных металлов различными металлургическими методами и подтверждение полученных результатов расчетами.

Опыт 1. Получение металлов методом металлотермии. Метод основан на восстановлении различных соединений металлов более активными металлами при высокой температуре. Наиболее часто используемыми соединениями являются оксиды. Возможность практического осуществления металлотермического восстановления оксидов определяется выполнением следующих требований:

а) достаточность количества теплоты, выделяемой при восстановлении, для расплавления как восстанавливаемого оксида, так и образующегося в результате реакции металла;

б) непревышение температур плавления других продуктов реакции над температурой, достигаемой в процессе восстановления;

в) применение чистых, безводных, т. е. хорошо осушенных, оксидов для исключения разбрызгивания реакционной массы и предотвращения окисления образующегося металла;

г) использование восстанавливаемого оксида и металла-восстановителя в мелкораздробленном состоянии: размер крупинок не должен превышать 1...2 мм; в противном случае скорость процесса резко снижается и выделяемого в начальный момент времени количества теплоты оказывается недостаточно для его осуществления;

д) добавление в шихту *плавня* — специального вещества, которое связывая оксид, переводит его в шлак, с целью снижения температуры плавления оксида металла-восстановителя, образующегося в результате реакции.

В опыте указанным методом предлагается получить металлы различной активности, используя в качестве восстановителей цинк и алюминий (табл. Л.1.1).

Таблица Л.1.1

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Исучаемая в опыте система				
	Получаемый металл	Восстанавливае- мый оксид	Металл-восстановитель		Плавень
			Формула	Масса m , г	
1	Sn	SnO ₂	Zn	4,5	—
2	Fe	Fe ₂ O ₃	Al	1,8	
3	Co	CoO		1,5	
4	Ni	NiO			
5	Mo	MoO ₂		2,5	CaF ₂
6	V	V ₂ O ₅			

Последовательность проведения:

- 1) в фарфоровой чашке приготовьте шихту: для этого в соответствии с вариантом задания, указанного в табл. Л.1.1, смешайте 5 г исходного оксида, требуемую массу металла-восстановителя и (если необходимо) 0,5 г плавня; содержимое чашки аккуратно перемешайте;
- 2) из листа бумаги размером 10×10 см сверните кулек (верхний диаметр около 2,0...2,5 см) и как можно глубже вставьте в него *зажигательную ленту* — узкую полоску фильтровальной бумаги с закрепленной на ней магниевой стружкой;
- 3) после этого шпателем засыпьте приготовленную шихту 4 в кулек 2 так, чтобы зажигательная лента 3 находилась в центре шихты, а до краев кулика оставалось около 1 см пустого пространства (рис. Л.1.1);
- 4) кулек с содержимым поместите в центр песчаной бани 1 таким образом, чтобы 3/4 его высоты h находилось внутри песка (см. рис. Л.1.1); баню поставьте в вытяжной шкаф на стальной лист 5, подожгите зажигательную ленту горящей лучиной и наблюдайте происходящие явления;

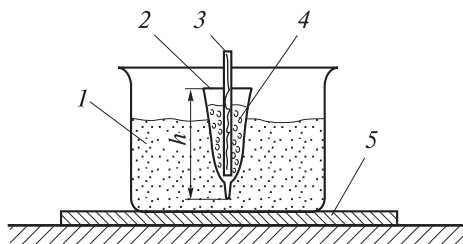


Рис. Л.1.1. Схема осуществления металлотермического восстановления:

1 — песчаная баня; 2 — бумажный кулек; 3 — зажигательная лента; 4 — шихта; 5 — стальной лист

- 5) после протекания реакции дайте образовавшейся смеси остыть в течение 5–7 мин, затем пинцетом извлеките из песка образовавшийся плав;
- 6) королек металла отделите от шлака; если полученный металл находится в виде кусочков, включенных в шлак, то разбейте шлак и извлеките кусочки;
- 7) полученный металл промойте сначала в концентрированном растворе HCl, затем два-три раза в дистиллированной воде;
- 8) тщательно осушите металл фильтровальной бумагой, а затем взвесьте его на технических весах с точностью до десятых грамма; это и будет масса практически полученного металла $m_{\text{пр}}$.

Обработка результатов:

- 1) напишите уравнение протекающей реакции восстановления; поясните роль плавня (если он применен) в изучаемом процессе;
- 2) рассчитайте, используя стехиометрическое уравнение, массу металла, которую можно получить теоретически $m_{\text{теор}}$ из данной массы оксида;
- 3) по соотношению

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Л.1.1})$$

вычислите практический выход η металла, который в лабораторных условиях составляет 80...90 % и обычно определяется степенью отделения металла от шлака;

- 4) осуществите термодинамические расчеты значений энтальпии реакции $\Delta_r H_{298}^0$ и ее стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ при температуре 298 К;

5) в качестве выводов укажите, эндо- или экзотермической является реакция и возможно ли ее самопроизвольное протекание при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К.

Оформление отчета:

1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнение протекающей реакции, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.1.2;

Таблица Л.1.2

Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты наблюдений (выделение газа, яркое свечение и др.)	Уравнение протекающей реакции
Получаемый металл	Восстанавливаемый оксид	Металл-восстановитель		
Результаты измерений и расчетов				
$m_{\text{пр}}, \text{Г}$	$m_{\text{теор}}, \text{Г}$	$\eta, \%$	$\Delta_f H_{298}^0, \text{кДж}$	$\Delta_f G_{298}^0, \text{кДж}$
				а) б)

2) укажите принадлежность полученного металла к s -, p - или d -элементам в соответствии с химической классификацией, подтвердив это написанием электронной формулы его атома;

3) отнесите полученный металл к определенной группе (черный или цветной, новый, редкий, благородный, легкий или тяжелый, диа- или парамагнитный и т. д.) в соответствии с технической классификацией; указанное подтвердите справочными значениями плотности, температуры плавления и др.

Опыт 2. Получение металлов методом пирометаллургии. Наиболее перспективным является пирометаллургическое восстановление водородом. Этот процесс достаточно прост в исполнении, не требует высоких температур и позволяет получать очень чистый металл. Наиболее подходящими для восстановления соединениями с термодинамической точки зрения являются оксиды и хлориды. Например, такие малопрочные оксиды, как NiO, CoO, PbO, CuO и другие, легко восстанавливаются при температуре, не превышающей 400 °С. Для восстановления хлоридов, имеющих меньшие среди галогенидов значения энергии Гиббса $\Delta_f G_{298}^0$ требуется несколько большая температура — около 600 °С. Восстановлением хлоридов можно получать такие металлы, как серебро, кобальт, никель, медь, железо и др. И в том и в другом случае процесс осуществляют в трубчатых печах.

В лабораторной практике для восстановления используют установку, изображенную на рис. Л.1.2. Она состоит из кварцевой трубки-реактора 1, через которую пропускают ток водорода. Источником водорода служит аппарат Киппа 2. Также можно использовать баллон с водородом или электролизер. Последний является предпочтительным, поскольку позволяет получить более чистый водород.

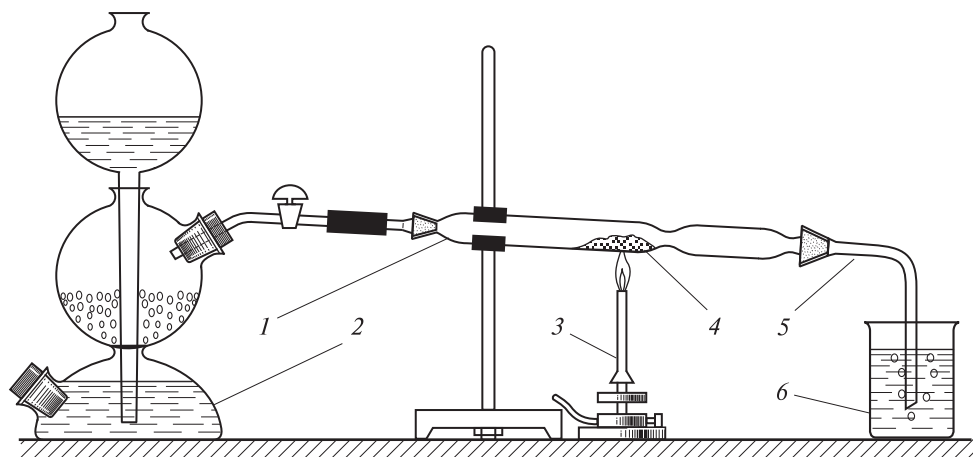


Рис. Л.1.2. Схема установки пирометаллургического восстановления водородом: 1 — кварцевая трубка-реактор; 2 — аппарат Киппа; 3 — газовая горелка; 4 — навеска восстанавливаемого соединения; 5 — газоотводная трубка; 6 — стакан с водой или раствором щелочи

Проходя над нагреваемой пламенем газовой горелки 3 навеской оксида (или хлорида) 4, водород восстанавливает его до металла. Избыток водорода и уносимые им газообразные продукты реакции отводятся по газоотводной трубке 5 в стакан 6 с водой в случае восстановления оксида или с раствором щелочи, когда восстановлению подвергается хлорид металла.

В опыте предлагается получить некоторые металлы восстановлением водородом их оксидов или хлоридов (табл. Л.1.3).

Таблица Л.1.3

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемая в опыте система		
	Получаемый металл	Восстанавливаемое соединение	Температура восстановления, °С
1	Ni	NiO	370
2	Cu	CuO	160
3	Fe	Fe ₂ O ₃	270
4	Pb	PbO	200
5	Ag	AgCl	560
6	Co	CoCl ₂	600
7	Ni	NiCl ₂	600

Последовательность проведения:

1) соберите установку, изображенную на рис. Л.1.2, предварительно поместив с помощью шпателя в центральную часть кварцевой трубки-реактора навеску массой 1,5...2,0 г указанного восстанавливаемого соединения (см. табл. Л.1.3);

- 2) плотно соединив все стыки, проверьте установку на герметичность; для этого откройте кран аппарата Киппа (или включите электролизер, или откройте подачу газа из баллона) и пропустите через установку слабый ток водорода, опустив предварительно газоотводную трубку на 2...3 см в воду; если установка герметична, то пузырьки водорода проходят через слой воды свободно и равномерно;
- 3) после этого для вытеснения воздуха из установки пропустите в течение 1 мин сильный ток водорода;
- 4) по истечении указанного времени зажгите газовую горелку и продолжайте пропускать газ со скоростью один-два пузырька в секунду, нагревая при этом навеску в трубке. *Внимание! При восстановлении хлорида металла воду в стакане 6 (см. рис. Л.1.2) замените водным раствором щелочи для поглощения выделяющегося хлороводорода HCl ;*
- 5) продолжайте нагревание в течение 20–25 мин; в случае восстановления оксида металла наблюдайте появление капелек влаги на стенках трубки, свидетельствующих о начале восстановления;
- 6) после завершения реакции, о котором можно судить по изменению цвета и внешнего вида навески, нагревание прекратите;
- 7) охладите установку, продолжая пропускать ток водорода;
- 8) после того как установка охладится до комнатной температуры, перекройте ток водорода и разберите ее. *Внимание! Не разбирайте установку в горячем состоянии, чтобы предотвратить окисление полученного металла!*
- 9) высыпьте аккуратно металл из трубки-реактора в сухую фарфоровую чашку известной массы и затем взвесьте ее на технических весах, определив массу $m_{пр}$ полученного металла;
- 10) испытайте полученный металл постоянным магнитом; для этого высыпьте небольшую часть взвешенного металла на лист бумаги и поднесите снизу листа магнит, перемещая его вправо-влево, отметьте происходящее; аналогичные действия осуществите с восстанавливаемым соединением.

Обработка результатов:

- 1) напишите уравнение протекающей реакции восстановления;
- 2) используя стехиометрическое уравнение, рассчитайте массу $m_{теор}$ металла, которую теоретически можно получить из данной массы восстанавливаемого соединения, и, используя соотношение (Л.1.1), определите практический выход продукта реакции;
- 3) рассчитайте энтальпию $\Delta_r H_{298}^0$ реакции при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К;
- 4) термодинамическим расчетом энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ подтвердите возможность осуществления процесса восстановления, приняв, что значения $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ не зависят от температуры;
- 5) сформулируйте выводы относительно того, эндо- или экзотермическим является восстановление и возможно ли его осуществление при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К.

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, уравнение протекающей реакции, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.1.4;

Таблица Л.1.4

Результаты эксперимента

Исходные данные				Уравнение протекающей реакции	
Восстанавливаемое соединение		Температура восстановления, °C			
Формула	m , г				
Результаты измерений и расчетов					Выводы
$m_{\text{пр}}$, г	$m_{\text{теор}}$, г	η , %	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж	$\Delta_r G_{298}^0$, кДж	а)
					б)

- 2) укажите, изменяются ли (появляются или исчезают) магнитные свойства при переходе от восстанавливаемого соединения к полученному металлу;
- 3) какие аллотропные модификации имеются у получаемого металла; изобразите их элементарные ячейки и укажите значения параметров последних.

Опыт 3. Получение металлов методом гидроэлектрометаллургии. Гидроэлектролитический метод применяют не только для получения индивидуальных металлов, но и для их разделения и очистки. В его основе лежит электролиз растворов, чаще всего водных. Благодаря относительной простоте этот метод используется как в промышленной, так и в лабораторной практике.

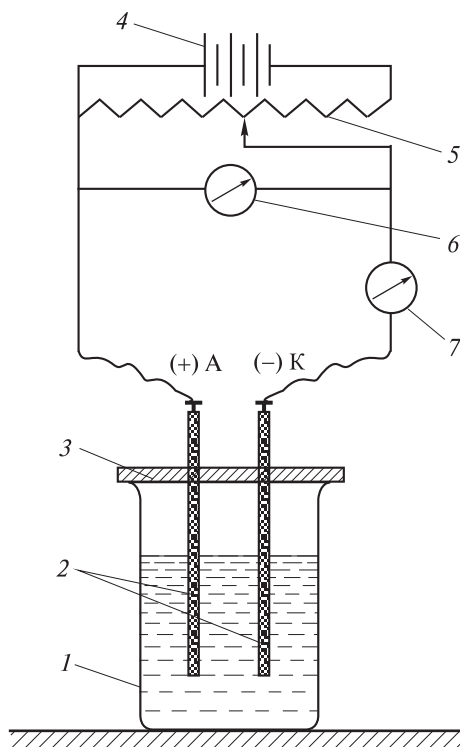
Для оценки восстановительной способности ионов металла на катоде можно использовать в первом приближении ряд стандартных электродных потенциалов $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, которые применимы к равновесным условиям. Чем больше значение $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, тем более вероятна разрядка данного иона на катоде. Однако следует помнить, что реальный порядок выделения металлов на катоде часто не соответствует ряду стандартных электродных потенциалов. Это связано с тем, что электродный процесс имеет сложную природу и, как правило, состоит из совокупности ряда стадий.

В лабораторной практике этот процесс осуществляют в электролитической ячейке (рис. Л.1.3), используя чаще всего инертные аноды (углерод, платина) и водные растворы средних солей. Электролитическая ячейка представляет собой стакан 1 с двумя электродами 2, закрепленными на панели 3 и подключенными к источнику постоянного тока 4. Площадь электродов 5...10 см². Для получения нескольких граммов металла объем стакана должен составлять 0,5 л.

Условия проведения электролиза подбирают таким образом, чтобы максимально увеличить значение перенапряжения водорода на осаждаемом металле. Тогда катодный коэффициент выхода по току может приближаться к 100 % вследствие того, что электричество не будет расходоваться на катодное выделение водорода, несмотря на отрицательное значение потенциала осаждаемого металла $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$.

Рис. Л.1.3. Схема электролитической ячейки:

1 — стакан с раствором электролита;
2 — угольные стержни-электроды; 3 — панель;
4 — источник постоянного тока;
5 — реостат; 6 — вольтметр; 7 — амперметр



Это может быть реализовано повышением концентрации раствора электролита, изменением материала электрода и (или) поддержанием определенного значения плотности тока, выбранного экспериментально, и др. Напряжение может быть разным. Его значение зависит от расстояния между электродами, их площади и электрической проводимости раствора электролита.

В опыте предлагается получить металлы различной активности (табл. Л.1.5).

Таблица Л.1.5

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемая в опыте система			
	Получаемый металл		Состав исходного водного раствора	
	Формула	$\Phi_{M^{z+}}^0, \text{ В}$	Соль	C, моль/л
1	Cd	-0,403	CdCl ₂	0,45
2	Cu	0,337	CuSO ₄	0,25
3	Sn	-0,136	SnSO ₄	0,30
4	Co	-0,277	CoSO ₄	0,60
5	Ag	0,799	AgNO ₃	0,06

Последовательность проведения:

- 1) соберите установку, изображенную на рис. Л.1.3;
- 2) в стакан 1 налейте 100 мл исходного водного раствора электролита, погрузите в него электроды 2, предварительно проверив правильность их подключения: анод должен быть соединен с положительным полюсом внешнего источника тока, катод — с отрицательным;
- 3) включите тумблер внешнего источника постоянного тока и проведите электролиз в течение 2...5 мин при силе тока $I = 10$ А и напряжении $U = 12...15$ В;
- 4) по истечении указанного времени отключите тумблер, извлеките катод из раствора электролита, ополосните дистиллированной водой и внимательно рассмотрите его поверхность; сравните состояние поверхности с ее первоначальным состоянием.

Обработка результатов:

- 1) напишите уравнения протекающих электродных реакций, а также уравнение суммарной реакции в ионно-молекулярной форме;
- 2) рассчитайте значения:

а) активности $a_{M^{Z+}}$ катионов получаемого металла в растворе, используя молярную концентрацию C и первое приближение теории Дебая — Хюккеля;

б) обратимого электродного потенциала $\varphi_{M^{Z+}/M}^0$ выделяемого металла по адаптированной для $T = 298$ К форме уравнения Нернста;

в) теоретической $m_{\text{теор}}$ массы металла, образующегося при электролизе, используя объединенное выражение первого и второго законов Фарадея и принимая катодный коэффициент выхода по току β равным 0,85;

Таблица Л.1.6

Результаты эксперимента

Исходные данные						
Получаемый металл		Состав исходного раствора		Условия проведения электролиза		
Формула	$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, В	Соль	C, моль/л	I, А	U, В	τ, с
Уравнения протекающих реакций						
анодной		катодной		суммарной		
				Σ		
Результаты расчетов			Выводы			
$a_{M^{Z+}}$, моль/л	$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, В	$m_{\text{теор}}$, Г				
			а)			
			б)			

3) сформулируйте следующие выводы:

а) к какой из трех групп относится данный металл по значению стандартного электродного потенциала;

б) в каком структурном типе (ГЦК, ГПУ, ОЦК, ПК) кристаллизуется полученный на катоде при $T = 298$ К металл.

Оформление отчета:

1) исходные данные, уравнения протекающих реакций, результаты расчетов и выводы занесите в табл. Л.1.6;

2) перечислите аллотропные модификации, которые имеются у получаемого металла;

3) изобразите их элементарные ячейки и укажите значения параметров последних.

Опыт 4. Гидрометаллургический метод получения металлов. В основе этого метода лежат реакции извлечения металлов из сырья с применением водных растворов. Метод пригоден для получения металлов из руд, не поддающихся переработке другими методами, причем его можно применять для растворов с низкой концентрацией выделяемого металла.

К достоинствам метода относится возможность разделения близких по свойствам металлов (циркония и гафния, ниобия и тантала, смесей редкоземельных элементов и др.), а также упрощение по сравнению с пирометаллургией процесса переработки. Применение гидрометаллургического метода существенно снижает загрязнение окружающей среды вредными отходами. В настоящее время его используют для получения алюминия, цинка, золота, меди, кадмия, урана и др.

В опыте предлагается получить этим методом ряд цветных металлов (табл. Л.1.7).

Таблица Л.1.7

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемая в опыте система		
	Получаемый металл	Исходная соль	Металл-восстановитель
1	Ni	NiSO ₄	Mg
2	Cu	CuSO ₄	Fe
3	Co	CoCl ₂	Mg
4	Ag	AgNO ₃	Zn
5	Pb	Pb(CH ₃ COO) ₂	Mg

Последовательность проведения:

1) в пробирку налейте 3 мл раствора исходной соли и небольшими порциями внесите порошок металла-восстановителя, каждый раз встряхивая пробирку;

2) после окончания реакции аккуратно слейте раствор над образовавшимся порошком металла, два-три раза промойте порошок дистиллированной водой, а затем аккуратно промокните его между двумя листами фильтровальной бумаги;

3) испытайте полученный металл постоянным магнитом; для этого высыпьте просушенный металл на лист бумаги и поднесите снизу листа магнит, перемещая его вправо-влево; отметьте происходящее.

Обработка результатов:

- 1) напишите уравнения реакций окисления и восстановления, а также уравнение суммарной реакции;
- 2) используя справочные данные по термодинамическим характеристикам ионов в водных растворах, рассчитайте значения сначала стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ протекающей реакции, а затем по $\Delta_r G_{298}^0$ стандартной ЭДС E^0 функционирующего гальванического элемента;
- 3) полученную таким способом величину E^0 сравните с величиной этой характеристики, рассчитанной по значениям стандартных электродных потенциалов $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$;
- 4) по результатам эксперимента сформулируйте вывод, подтверждающий возможность самопроизвольного протекания реакции при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К.

Таблица Л.1.8

Результаты эксперимента

Исходные данные				
Получаемый металл		Исходная соль	Металл-восстановитель	
Формула	$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, В		Формула	$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, В
Уравнения протекающих реакций				
окисления		восстановления	суммарной	
			Σ	
Результаты расчетов		Вывод		
$\Delta_r G_{298}^0$, кДж	E^0 , В			

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, уравнения протекающих реакций, результаты расчетов и вывод занесите в табл. Л.1.8;
- 2) определите принадлежность полученного металла к определенной группе (легко- или тугоплавкий, диа- или парамагнитный, легкий или тяжелый и т. д.) в соответствии с технической классификацией; подтвердите указанное справочными значениями температуры плавления, плотности, относительной магнитной проницаемости;
- 3) перечислите основные области применения получаемого металла в технике.

II ♦

ОБЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

- ♦ **Физические свойства металлов**
- ♦ **Химические свойства металлов**
- ♦ **Взаимодействие металлов со сложными веществами-окислителями**

Все металлы обладают *общими* свойствами, называемыми еще *металлическими*. Среди них различают физические, химические, технологические и другие свойства. Приборостроителя и инженера-механика особенно интересуют характеристики металла как конструкционного материала, т. е. в первую очередь в твердом, компактном состоянии, с определенным набором указанных выше свойств. Особенности физических и химических свойств металлов объясняются малым числом внешних электронов, их слабым взаимодействием с ядром, достаточно большим атомным радиусом, а также наличием вакантных электронных орбиталей на внешних уровнях.

Общими физическими свойствами металлов являются их твердое агрегатное состояние, высокие электро- и теплопроводность, металлический блеск и др. Физические свойства обуславливают поведение материала (металла, сплава) в тепловых, гравитационных, электромагнитных и радиационных полях и зависят, главным образом, от вида межатомной связи в нем, его химического состава, температуры и давления. На практике именно физические свойства чаще всего и определяют практическое применение того или иного металла в технике.

Общим химическим свойством всех металлов является высокая восстановительная способность их атомов. Вследствие этого, во-первых, большинство металлических изделий подвергается разрушению под действием окружающей их природной среды, т. е. корродирует; во-вторых, практически все металлы взаимодействуют с теми или иными химическими веществами-окислителями, среди которых имеются как простые, так и сложные; в-третьих, многие металлы, особенно переходные, склонны к комплексообразованию, причем в подавляющем большинстве в качестве комплексообразователя выступают появляющиеся катионы;

в-четвертых, многие металлы образуют интерметаллические соединения и различные виды сплавов как друг с другом, так и с веществами-неметаллами.

Для практического применения в технике большее значение имеют химические свойства металла как вещества. Эти свойства можно определить перечнем реакций, в которые вступает данный металл. Перечень бывает весьма обширным и разнообразным и зависит от следующих основных факторов:

а) вида металла, точнее, его химической активности, которую можно характеризовать значением либо стандартной энергии Гиббса образования его соединений $\Delta_f G_{298}^0$, либо его стандартного электродного потенциала $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$;

б) состояния поверхности металла, т. е. наличия или отсутствия на ней непроницаемых (защитных) пленок (оксидных, гидроксидных, солевых и др.);

в) вида реагента, концентрации, температуры и водородного показателя (рН) его раствора, присутствия в растворе веществ, образующих с окисленной формой металла комплексные или малорастворимые соединения;

г) состава и свойств продуктов взаимодействия.

На практике наиболее часто встречающимися реагентами являются кислоты, щелочи и соли. На взаимодействии металлов с ними основаны химические методы обработки поверхности металлических изделий (обезжиривание, очистка, полирование, травление поверхности, нанесение на нее различного вида покрытий и др.).

Целесообразность технического применения того или иного металла определяется не только его физическими и химическими свойствами, но и его стоимостью. Последняя в некоторых случаях является определяющим фактором.

5♦ Физические свойства металлов

Физические свойства материала подразделяют на *зависимые* от его структуры и *независимые* от нее. Значения показателей независимых свойств определяются только химическим составом материала и его температурой. С повышением температуры и те и другие свойства изменяются нелинейно и характеризуются соответствующими температурными коэффициентами. Различают следующие группы физических свойств металлов:

- 1) механические;
- 2) электрические;
- 3) магнитные;
- 4) тепловые, оптические и др.

5.1. Механические свойства металлов

Именно механические свойства в первую очередь интересуют инженера-конструктора при разработке им различных изделий. Наиболее важными среди этих свойств являются жесткость, упругость, прочность, пластичность, плотность, твердость, ударная вязкость. Механические свойства определяют поведение материалов под действием приложенных внешних нагрузок, которые могут носить не только статический, но и динамический или даже циклический (повторно-переменный) характер. Эти свойства характеризуют способность материалов сопротивляться деформированию и разрушению под действием нагрузок. Кроме того, материалы могут подвергаться деформации и разрушению как при различных температурах, так и в различных, в том числе и агрессивных, средах. Числовые значения основных прочностных характеристик механических свойств определяют по результатам стандартных механических испытаний. Соответственно виду нагрузки последние подразделяют на *статические* (на растяжение, сжатие, кручение и др.), *динамические* (на ударный изгиб), *циклические* (на усталость) и др.

Механические испытания проводят на специальных испытательных машинах: прессах, твердомерах (шариковых ТШ или конусных ТК), маятниковых копрах и др. Испытуемый образец металла подвергают воздействию внешних нагрузок (сил), которые вызывают в нем напряжение и деформацию. *Напряжением* σ (Н/м²) называют значение нагрузки F , отнесенное к единице начальной площади S_0 поперечного сечения образца. Под *деформацией* понимают изменения формы и размеров твердого тела под влиянием приложенных

внешних нагрузок. Деформация, возникающая при сравнительно небольших напряжениях и исчезающая после снятия нагрузки, называется *упругой*, а сохраняющаяся — *остаточной*, или *пластической*. При увеличении напряжений деформация может вызвать разрушение.

Статические испытания. Жесткость, упругость и прочность материалов. Основным видом статических испытаний является испытание на растяжение (ГОСТ 1497–84). Его проводят для определения числовых значений характеристик упругости, прочности и пластичности металла. Испытание образца осуществляют на специальной разрывной машине, которая снабжена автоматической записью зависимости между внешней нагрузкой F и абсолютным удлинением образца $\Delta l = l - l_0$ (l и l_0 — текущая и начальная длина образца). На основании этой зависимости строят *диаграмму растяжения*. На рис. 5.1 приведен типичный вид такой диаграммы с площадкой текучести для стали. Диаграмма представляет собой графическую зависимость между напряжением σ и деформацией в виде относительного удлинения $\delta = \Delta l / l_0$. Диаграмма растяжения состоит из трех основных участков: OA — упругой, CD — равномерной пластической, DE — сосредоточенной в шейке деформации и площадки текучести BC .

Участок упругой деформации OA имеет линейный вид, характеризует жесткость материала и описывается законом Гука:

$$\sigma = E\delta,$$

где E — *модуль нормальной упругости*, называемый также *модулем Юнга*

(Н/м²), который как раз и характеризует *жесткость* материала — его способность сопротивляться деформированию. Это структурно нечувствительная характеристика, определяемая силами межатомного взаимодействия и являющаяся константой материала. При понижении температуры межатомные расстояния уменьшаются, кристаллы сжимаются, что приводит к увеличению значения модуля Юнга. Это значение в основном возрастает в области температур до 77 К, при температуре ниже указанной рост замедляется, и вблизи абсолютного нуля модуль Юнга становится температурно независимым. По участку упругой деформации OA определя-

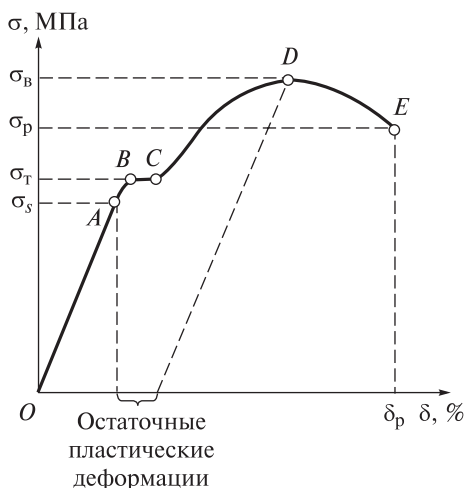


Рис. 5.1. Схематическое изображение диаграммы растяжения стали (δ — относительное удлинение)

ют не только жесткость материала, но и основные характеристики его упругости.

Упругость — способность материала восстанавливать первоначальную форму и размеры после прекращения действия нагрузки. Ее оценивают пределами пропорциональности и упругости. *Предел пропорциональности* σ_s (МПа) — напряжение, при превышении которого нарушается пропорциональность между прилагаемым напряжением и деформацией образца. Другими словами, это напряжение, до которого выполняется закон Гука. *Предел упругости условный* $\sigma_{0,05}$ — это условное напряжение, соответствующее нагрузке, при которой остаточное удлинение образца впервые достигает 0,05 % его начальной длины. Выше предела упругости металл деформируется пластически; в нем появляются так называемые остаточные пластические деформации, величину которых можно определить графически по диаграмме растяжения, проводя из точки D , отвечающей максимальному напряжению, предшествующему разрушению, линию, параллельную участку (прямой) упругих деформаций OA (см. рис. 5.1).

По участку равномерной пластической деформации CD определяют основные характеристики прочности материала. *Прочность* — способность материала сопротивляться разрушению под действием нагрузок. Она оценивается пределами текучести и прочности. *Предел текучести физический* σ_T — наименьшее напряжение, при котором образец деформируется без заметного увеличения нагрузки (см. рис. 5.1). Если на диаграмме растяжения отсутствует площадка текучести, то говорят об *условном пределе текучести* $\sigma_{0,2}$, при котором образец получает остаточное удлинение, равное 0,2 % его первоначальной длины. Предел текучести является основным показателем прочности при расчете допустимых напряжений, характеризующих сопротивление малым пластическим деформациям. *Предел прочности (временное сопротивление)* σ_B (МПа) — условное напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца (см. рис. 5.1). Отношение предела прочности материала к его плотности называют *удельной прочностью*.

Пластичность — способность материала принимать новые форму и размеры под действием внешних сил, не разрушаясь при этом. Так, металлы можно прокатывать в листы, вытягивать в проволоку либо придавать их образцам ту или иную форму при ковке. Значение пластической деформации к моменту разрушения отражает степень пластичности материала. Характеристики этого его свойства можно определить по участку сосредоточенной в шейке образца деформации DE диаграммы растяжения (см. рис. 5.1). Различают две характеристики пластичности материала: относительное удлинение и относительное сужение. *Относительное удлинение* δ_p — отношение приращения длины образца $(l_p - l_0)$ после разрыва к его первоначальной длине l_0 , выраженное в процентах:

$$\delta_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100 \%,$$

где l_p — длина образца после разрыва.

Относительное сужение Ψ_p — отношение разности начальной S_0 и минимальной S_p площадей поперечного сечения разрушившегося образца в месте разрыва к начальной площади поперечного сечения S_0 , выраженное в процентах:

$$\Psi_p = \frac{S_0 - S_p}{S_0} \cdot 100 \%.$$

Чем больше значения этих характеристик, тем более пластичен материал. У хрупких материалов значения указанных характеристик близки к нулю. Хрупкость конструкционного материала является его отрицательным свойством. Условно металл принято считать надежным при $\delta_p \geq 15 \%$, $\Psi_p \geq 45 \%$.

Способность металлов к пластической деформации обусловлена особенностью внутреннего строения их кристаллов, а точнее, наличием свободно перемещающихся между узлами решетки электронов. При внешнем воздействии слои ионов, образующих кристаллическую решетку, сдвигаются относительно друг друга без разрыва, так как переместившиеся электроны продолжают связывать ионные слои. Смещение заполненных ионами плоскостей в металлическом кристалле не приводит к его разрушению, если расстояния между плоскостями изменяются в пределах, допускающих возникновение металлической связи. При сочетании пластичности и малой вязкости, как, например, у свинца или щелочных металлов, деформация происходит уже при незначительных нагрузках. Наиболее прочными являются те металлы, которые деформируются только под действием больших нагрузок.

Более точную информацию о прочностных характеристиках материалов дают диаграммы истинных напряжений. Истинное напряжение определяют делением нагрузки на площадь поперечного сечения образца в момент испытания. Так, *истинное сопротивление разрыву* σ_p есть напряжение, равное отношению нагрузки разрушения к площади поперечного сечения образца в месте разрыва.

Плотность, твердость и ударная вязкость металлов. *Плотность* ρ — отношение массы m вещества к его объему V . Она существенно зависит от вида межатомной связи в материале и незначительно от его температуры. Максимальное значение плотности имеют материалы с ненаправленными видами связи. У металлов значения плотности изменяются в широких пределах: от 534 кг/м^3 у лития до $22\,590 \text{ кг/м}^3$ у осмия (табл. П.1.1), при этом у большинства она превышает 5000 кг/м^3 (группа тяжелых металлов). Перечень легких металлов ($\rho < 5000 \text{ кг/м}^3$) сравнительно невелик — около

15 наименований. Среди них техническую ценность в качестве конструкционных материалов имеют только алюминий, титан, бериллий и магний. Для технической характеристики металлов применима и величина, обратная плотности, называемая *удельным объемом*.

Твердость H (Н/мм^2 или кг/мм^2) — способность материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела. Это свойство ценно для металлов, используемых в качестве конструкционных и инструментальных материалов. Высокой твердостью должны обладать металло-режущие инструменты: резцы, сверла, фрезы, а также поверхностно-упрочненные детали. Это свойство учитывается и при сочетании металлических поверхностей (зубчатые колеса, трущиеся пары), поскольку от этого зависят надежность и долговечность контакта. Например, в редукторах с червячной парой материал червяка обычно выбирают более твердым (например, сталь), чем материал червячного колеса (например, бронза). При этом нарезка бронзового червячного колеса прирабатывается по нарезке стального червяка, обеспечивая, во-первых, долговечность и бесшумность работы, а во-вторых, высокий КПД передачи.

Твердость металлов не является их характерным свойством и изменяется в очень широких пределах. Наиболее твердыми являются металлы группы хрома, наименее твердыми — калий, рубидий, цезий. Твердость металлов связана с их тугоплавкостью; обе характеристики обусловлены прочностью кристаллической решетки. Самым простым методом механических испытаний материалов является измерение их твердости. В машиностроении твердость определяют следующими способами:

а) *Бринелля* — вдавливанием (на твердомере ТШ) в плоскую поверхность образца металла стального закаленного шарика (рис. 5.2, а). Диаметр шарика D (2,5; 5,0; 10,0 мм) и значение основной нагрузки F устанавливают в зависимости от твердости и толщины испытуемого образца. Твердость рассчитывают как отношение значения основной нагрузки к площади сферической поверхности полученного отпечатка (на практике определяют по таблице исходя из диаметра отпечатка d — чем меньше диаметр, тем выше твердость), называют *твердостью по Бринеллю* и обозначают как НВ. Временное сопротивление $\sigma_{\text{в}}$ и твердость по Бринеллю взаимосвязаны: для стали $\sigma_{\text{в}} = 0,34 \text{ НВ}$, для медных сплавов $\sigma_{\text{в}} = 0,45 \text{ НВ}$, для алюминиевых сплавов $\sigma_{\text{в}} = 0,35 \text{ НВ}$. Простота испытания и точность получаемых результатов являются достоинствами способа Бринелля;

б) *Роквелла* — вдавливанием (на твердомере ТК) в плоскую поверхность образца индентора — алмазного конуса с углом при вершине 120° (при этом отсчет производят по шкале А или С) или стального закаленного шарика диаметром 1,59 мм (отсчет осуществляют по шкале В, рис. 5.2, б). Твердость, которую оценивают по глубине внедрения h индентора, называют *твердостью по Роквеллу* и обозначают соответственно шкале отсчета

как HRA, HRC и HRB. Единицей твердости при таком способе определения является безразмерная условная величина, соответствующая осевому перемещению индентора на 0,02 мм;

в) *Виккерса* — вдавливанием в поверхность образца правильной четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом между противоположными гранями, равным 136° (рис. 5.2, в). Твердость рассчитывают как отношение значения основной нагрузки F к площади полученного отпечатка (на практике определяют по таблице на основании среднего арифметического значения длин диагоналей d_1 и d_2 отпечатка, $d = (d_1 + d_2)/2$), называют *твердостью по Виккерсу* и обозначают как HV.

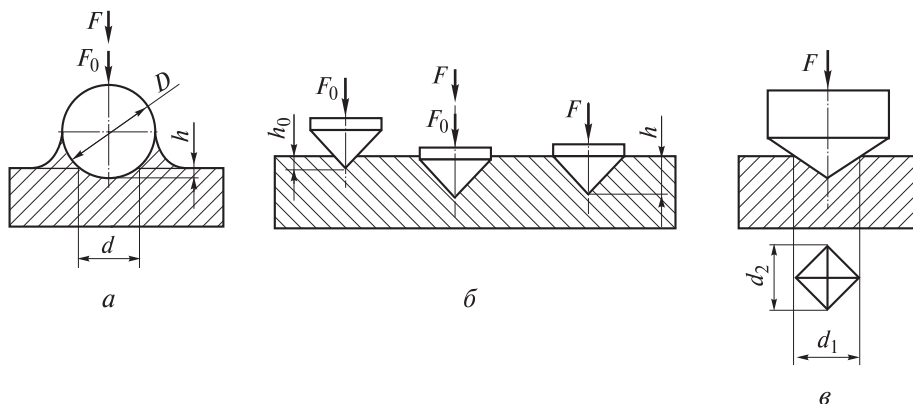


Рис. 5.2. Схемы, иллюстрирующие определение твердости материала методами Бринелля (а), Роквелла (б) и Виккерса (в):

F_0 и F — предварительная и основная нагрузки соответственно; D — диаметр стального шарика; d — диаметр или среднее арифметическое значение длин диагоналей отпечатка; h_0 и h — глубина соответственно предварительного и окончательного вдавливания наконечника (для а — шарика) в образец

В минералогии существует относительная десятибалльная шкала твердости Мооса, предназначенная для грубой сравнительной оценки твердости минеральных образований. Шкала представляет собой набор эталонных образцов из 10 наиболее распространенных минералов; наибольшую твердость (10 баллов) имеет образец из алмаза, наименьшую (1 балл) — из талька. Твердость исследуемого образца минерала определяют путем поиска самого твердого эталонного образца, который царапается исследуемым, и (или) самого мягкого эталонного образца минерала, который царапает исследуемый минерал. Например, если исследуемый образец царапается эталонным из кварца SiO_2 , но не царапается эталонным из ортоклаза KAlSi_3O_8 , то тогда его твердость находится в интервале от 6 до 7 баллов.

Ударная вязкость КС (a_n , МДж/м²) — это способность материала сопротивляться динамическим нагрузкам (ударным и знакопеременным). Она

оценивается отношением работы K , затраченной на деформацию и разрушение ударным изломом (изгибом) надрезанного образца, к площади его поперечного сечения S_0 в месте надреза:

$$KC = \frac{K}{S_0}$$

и определяется по результатам динамических испытаний на ударный изгиб (ГОСТ 9454–78).

Сущность указанного метода состоит в разрушении образца с надрезом одним ударом маятникового копра. Для испытаний изготавливают специальные стандартные надрезанные образцы в форме брусков с квадратным сечением. В зависимости от вида концентратора напряжений образцы бывают трех типов: U — сечением 10×10 мм и с радиусом дна надреза 1,00 мм; V — сечением 10×10 мм и с радиусом дна надреза 0,25 мм; Т — сечением 25×25 мм и с инициированной трещиной. Чем острее надрез, тем более жестким испытаниям подвергается металл. Вид надреза, т. е. тип образца, входит в обозначения работы удара (как KU, KV и KT) и ударной вязкости (как KCU, KCV и KCT), где последние буквы являются символами концентраторов напряжений. Образец устанавливают на опорах копра. Затем свободно падающий маятник наносит удар по его середине со стороны, противоположной надрезу. При этом работу K , затраченную на излом, рассчитывают как

$$K = mgl(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1),$$

где m — масса маятника; g — ускорение свободного падения; l — длина маятника; α_2 и α_1 — углы его подъема до удара и после разрушения образца.

Поскольку величины m , g , l и α_1 постоянны, то на практике работу K определяют с помощью специальных таблиц по значению α_2 .

Значение ударной вязкости особенно важно для металлов, работающих при минусовых температурах и проявляющих склонность к хладноломкости. *Хладноломкость* — снижение ударной вязкости материала при низких температурах. Чем ниже порог хладноломкости, т. е. больше запас вязкости материала, и меньше температура, при которой его вязкое разрушение переходит в хрупкое, тем больше ударная вязкость материала. Для оценки хладноломкости обычно проводят испытания серии образцов при понижающихся температурах. По кривым зависимости ударной вязкости KCU от температуры определяют температурный порог хладноломкости. Если температура эксплуатации ниже этого порога, то металл применять не следует.

Хладноломкость можно оценивать не только по KCU, но и по виду излома разрушившегося образца. Для этого определяют соотношение площадей вязких и хрупких участков излома ударных образцов. Вязкий участок излома имеет характерное волокнистое строение и пепельный от-

тенок; хрупкий участок, наоборот, обладает кристаллическим строением и соответствующим металлическим блеском. С понижением температуры площадь волокнистой составляющей в изломе уменьшается, но появляются кристаллические блестящие участки, и их площадь увеличивается. Обычно за критическую температуру принимают такую, при которой доля площади волокнистой составляющей структуры равна 50 %. В технических условиях на поставку металлопродукции ответственного назначения обычно оговаривают минимально допустимое значение ударной вязкости при заданной температуре.

В табл. 5.1 приведены для сравнения основные механические характеристики некоторых металлов при комнатной температуре.

Таблица 5.1

Механические характеристики некоторых металлов

Металл	E , ГПа	σ_s , МПа	σ_b , МПа	δ_p , %	НВ, МПа
Алюминий	70	29,4	90–170	15–45	196–344
Вольфрам	350	—	103,0	0–3	3420
Железо	210	117,0	245–324	40–50	490
Медь	110	14,7	210,5	50–60	344
Никель	210	78,5	392–490	20–40	590–785
Цинк	84	—	127,0	5–30	344

Механические свойства металлов существенно зависят от следующих факторов:

а) температуры: при ее увеличении возрастает пластичность металла, но снижается предел его прочности;

б) предшествующей обработки (например, металл литой, кованный, термообработанный, прокатанный и др.); как правило, деформированный металл обладает пониженной пластичностью и повышенной прочностью, при этом у отожженного металла пластичность выше, но предел прочности ниже;

в) несовершенств металлической структуры, т. е. наличия в ней, например, вакансий, дислокаций, блоков, которыми особенно богаты границы между кристаллитами;

г) направления нагрузки относительно кристаллографических плоскостей, особенно в монокристаллах металлов; например, значения модуля Юнга E монокристалла α -Fe (ОЦК) в зависимости от ориентации таковы:

Плоскость	(111)	(110)	(100)
E , ГН/м ²	285	222	132

В поликристаллах все механические характеристики усредняются и снижаются за счет различных пограничных явлений.

5.2. Электрические свойства металлов

Эта группа физических свойств так или иначе связана с электрическим током, а точнее, с его прохождением через вещество. Известно, что прохождение электрического тока через вещества обусловливается направленным движением заряженных частиц в них под действием электрического поля. Такими заряженными частицами в металлах и полупроводниках являются электроны, а в расплавах и растворах электролитов — ионы. По этой причине первые именуются *электронными проводниками*, или проводниками электричества *первого рода*, вторые — *ионными проводниками*, или проводниками электричества *второго рода*. Прохождение электрического тока через электронные проводники не вызывает переноса вещества в виде ионов, прохождение его через ионные проводники, наоборот, сопровождается переносом вещества в виде ионов и его химическим превращением. Способность вещества проводить (пропускать) электрический ток под действием электрического поля характеризуют либо его *электрической проводимостью* (*электропроводностью*), либо обратной ей величиной, называемой *электрическим сопротивлением* (*электросопротивлением*). В химии чаще пользуются первой характеристикой. Из курса физики известно, что электрическое сопротивление R проводника есть

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где ρ — удельное электрическое сопротивление; l — длина проводника; S — площадь его поперечного сечения.

Электрическая проводимость

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l},$$

где κ — удельная электрическая проводимость (или удельная электропроводность), единицей измерения которой в системе СИ является См/м (См — сименс, или Ом⁻¹).

Электрическая проводимость металлов, диэлектриков и полупроводников. Как отмечалось ранее (см. п. 1.2), твердые тела с электронной проводимостью в зависимости от ее типа, а точнее от ширины запрещенной зоны ΔE , подразделяются на *металлы*, или *проводники* ($\kappa = 10^6 \dots 10^8$ См/м), *полупроводники* ($\kappa = 10^{-8} \dots 10^6$ См/м) и *диэлектрики* ($\kappa = 10^{-16} \dots 10^{-8}$ См/м). Такое деление довольно условно, поскольку полупроводники при низких значениях температуры по электрической проводимости могут быть сравнимы с типичными изоляторами, а диэлектрики при высоких значениях температуры могут проводить электрический ток и проявлять полупроводниковые свойства.

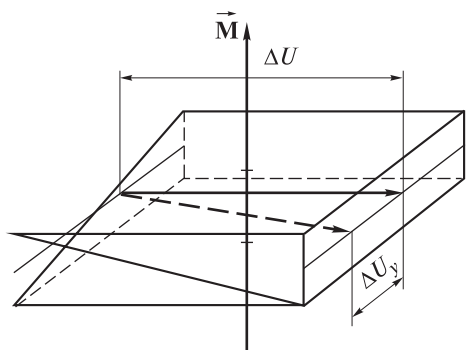


Рис. 5.3. Схема, поясняющая эффект Холла:

\vec{M} — вектор магнитного поля; ΔU — разность потенциалов; ΔU_y — созданная поперечная разность потенциалов

Металлы являются веществами с очень хорошей электронной проводимостью. Наличие у них электронов проводимости было подтверждено экспериментально — открытием *эффекта Холла* (рис. 5.3). Было показано, что электроны, движущиеся в электрическом поле, меняют свое направление при наложении магнитного поля, создавая при этом поперечную разность потенциалов ΔU_y . Измеряя ΔU_y , удастся рассчитать число электронов проводимости, приходящихся на один атом:

Металл	Li	Na	Ag	Cu	Au	Al
Число электронов проводимости на один атом	0,53	0,65	0,75	0,80	0,90	2,00
Электронная формула внешнего уровня	$2s^1$	$3s^1$	$5s^1$	$4s^1$	$6s^1$	$3s^2 3p^1$

Удельную электрическую проводимость твердых тел выражают *формулой Друде*:

$$\kappa = q_e \cdot n \cdot u,$$

где $q_e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона; n — концентрация свободных носителей заряда (электронов проводимости для металлов); u — их подвижность.

Поскольку число атомов металла в 1 м^3 составляет порядка 10^{28} , а число валентных электронов каждого атома можно считать равным единице, то при $u = 10^{-2} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ значение κ будет составлять около 10^7 См/м . Концентрация электронов проводимости высока практически при любой температуре (даже близкой к абсолютному нулю) и почти не зависит от ее значения, поэтому температурная зависимость удельной электрической проводимости определяется только теми факторами, которые оказывают влияние на подвижность электронов (см. формулу Друде). Подвижность электронов зависит от механизма рассеяния (например, рассеяние на колебаниях решетки или на атомах примеси, либо на тех и других одновременно и т. д.). При этом удельное электрическое сопротивление ρ носит аддитивный характер и является суммой сопротивлений, определяемых каждым из механизмов рассеяния. Это *правило Маттиссена*, установленное эмпирическим путем и выполняемое при сравнительно высоких значениях

температуры T . В этом случае удельное электрическое сопротивление металлов определяется соотношением

$$\rho = \alpha T,$$

где α — температурный коэффициент удельного электрического сопротивления, изменяющийся в широком интервале температур.

При низких значениях температуры приведенное соотношение не выполняется. Учитывая, что $\rho = 1/\kappa$, соотношение для температурной зависимости удельной электрической проводимости металлов записывают в виде

$$\kappa = \frac{1}{\alpha T}.$$

Под *полупроводниками* понимают неметаллические проводники с электронным механизмом тока. В них пропускание электрического тока обусловлено направленным движением (дрейфом) электронов проводимости и дырок. Концентрация этих носителей заряда в полупроводнике определяется его видом, наличием в нем примесей, а также действием различных внешних факторов, например, температуры, облучения, давления, магнитного поля и др. В связи с этим электрическая проводимость полупроводников варьируется в широких пределах. Концентрация свободных носителей зарядов n в них экспоненциально возрастает с повышением температуры:

$$n = D e^{-\frac{E_a}{2kT}},$$

где D — температурно-зависимый коэффициент ($D \sim T^{3/2}$ или $D \sim T^{3/4}$, что определяется механизмом генерации свободных носителей заряда), обусловленный эффективной плотностью состояний в зоне проводимости и валентной зоне или концентрацией примесных атомов; E_a — энергия (энтальпия ΔH) активации процесса генерации свободных носителей заряда, по сути являющаяся шириной запрещенной зоны или глубиной залегания примесного уровня; k — постоянная Больцмана.

Зависимость удельной электрической проводимости κ полупроводников (при постоянной концентрации в них носителей заряда, например в области истощения примеси) от температуры определяется температурной зависимостью подвижности u их носителей, которая в свою очередь находится в тесной связи с механизмом рассеяния и описывается уравнением

$$u = B T^{\pm 3/2},$$

где B — коэффициент температурной зависимости подвижности носителей. Знак «+» в выражении относят к случаю рассеяния на ионах примеси, знак «-» ставят, когда рассеяние осуществляется на акустических фононах.

С учетом всего сказанного выше получают

$$\kappa = q_e D e^{-\frac{E_a}{2kT}} B T^{\pm 3/2}.$$

Пренебрегая зависимостью коэффициента D и подвижности u от температуры, можно считать, что для полупроводников

$$\kappa = Pe^{-\frac{E_a}{2kT}},$$

где $P = q_e DBT^{\pm 3/2}$.

В *диэлектриках*, где в равновесном состоянии число свободных электронов очень мало, электропроводность осуществляется в основном посредством перескоков собственных или примесных ионов между соседними узлами либо междоузлиями. При высоких значениях температуры существенный вклад в электрическую проводимость в них могут вносить и свободные электроны. Температурная зависимость удельной электрической проводимости κ ,

как правило, носит активационный характер. Значение κ экспоненциально возрастает при повышении температуры.

Электронная эмиссия. Электроны проводимости в металлах, обладая высокой подвижностью, при обычных условиях их не покидают. Это объясняется тем, что, во-первых, существует граница раздела фаз металл — среда, создаваемая положительно заряженными остовами, а во-вторых, для ее преодоления требуется дополнительная энергия (рис. 5.4). Эту дополнительную энергию называют *работой выхода электронов* ϕ_3 . Она почти наполовину меньше энергии ионизации свободного атома металла (табл. 5.2) и зависит от состояния поверхности (нанесенные слои), а в монокристаллах еще и от ее ориентации (100, 110, 111 и т. д.).

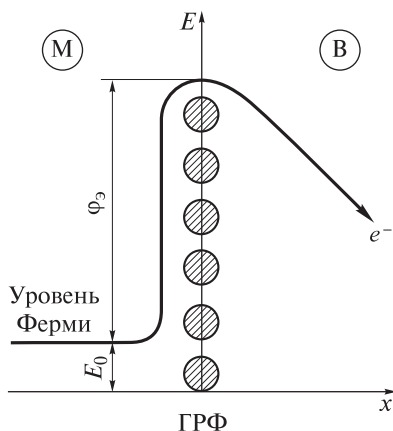


Рис. 5.4. Энергетическая диаграмма выхода электрона за границу раздела фаз (ГРФ) металл (М) — вакуум (В)

Таблица 5.2

Значения первой энергии ионизации E_{I1} , работы выхода электронов ϕ , и эмиссионной константы A атомов некоторых металлов 6-го периода Периодической системы

Металл	E_{I1} , кДж/моль	ϕ , кДж/моль	$A \cdot 10^{-4}$, А/(м·К) ²
Цезий	375,7	174,6	162,0
Барий	502,8	231,6	60,0
Тантал	761,0	397,5	60,0
Вольфрам	770,0	434,2	60,0
Рений	760,0	482,4	200,0
Платина	870,0	513,3	32,0

Работа выхода электронов из поверхностного слоя металла снижается при наложении внешнего электрического поля. Дополнительную энергию электроны могут получать различными способами, например, при столкновении с поверхностью металла высокоэнергетичных частиц, при нагревании металла, в результате поглощения лучистой энергии, за счет флуктуации тепловой энергии и др. Процесс выхода электронов именуют *эмиссией*. Соответственно способу получения дополнительной энергии различают эмиссию *термоэлектронную*, впервые наблюдавшуюся Т.А. Эдисоном (получение энергии нагреванием), *автоэлектронную* (получение энергии в результате наложения электрического поля), *фотоэлектронную*, открытую А.Г. Столетовым (получение энергии при световом облучении), и др. При разрушении металлов в условиях глубокого вакуума наблюдается выброс электронов с довольно высокими значениями энергии. Это явление получило название *экзоэлектронной эмиссии*.

Плотность тока термоэлектронной эмиссии j описывается уравнением Ричардсона — Дешимена:

$$j = AT^2 e^{-\frac{\phi_0}{kT}},$$

где A — эмиссионная константа, $A/(\text{м} \cdot \text{К})^2$; k — постоянная Больцмана.

Это уравнение применимо и для фотоэлектронной эмиссии. Пользуясь данными табл. 5.2, по нему можно рассчитать плотность эмиссионного тока при любой температуре.

Контактный потенциал. При соприкосновении двух металлов на границе их раздела возникает так называемая *контактная разность потенциалов*, которую часто кратко именуют *контактным потенциалом*. Его появление обусловлено различной концентрацией электронов проводимости у контактирующих металлов и определяется разностью работ выхода этих электронов. У некоторых пар металлов контактный потенциал достаточно высок — достигает нескольких вольт и к тому же зависит от температуры. Последнее свойство, т. е. зависимость от T , используется в устройствах для измерения температуры, получивших название *термоэлектрических термометров* (рис. 5.5).

Каждый такой термометр состоит из прибора для измерения напряжения (например, стрелочного или цифрового вольтметра I высокой чувствительности), проводов 2 с низким электрическим сопротивлением и *термопары* 3 . Термопара представляет собой два куска проволоки из разных металлов (или сплавов), одни концы проволок сварены (спаяны) воедино в так называемый *измерительный* конец термопары. Другими концами, получившими наименование *холодных*, термопара проводами с низким сопротивлением подсоединяется к вольтметру. Измерительный конец помещают в зону определения температуры; холодные концы термопары при этом подвергают термостатированию для поддержания в них постоянства температуры.

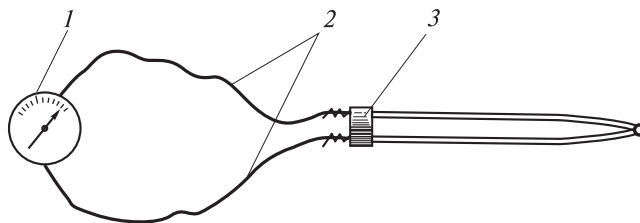


Рис. 5.5. Схематическое изображение устройства термоэлектрического термометра:

1 — стрелочный (цифровой) вольтметр высокой чувствительности; 2 — провода с низким электрическим сопротивлением; 3 — термопара с термостатируемыми холодными концами

При наличии разности температур между измерительным и холодными концами возникает *термоЭДС*, представляющая собой разность контактных потенциалов измерительного и холодных концов. Зависимость термоЭДС от температуры как раз и служит для измерения последней. При этом применяют термопары с практически линейной зависимостью термоЭДС от температуры и широким рабочим интервалом температур.

Для практических целей чаще всего используют следующие виды термопар:

а) *платина — платино-родиевые*, рабочий интервал измеряемых температур 630...1063 °C;

б) *хромель-алюмелевые* для измерения значений температуры до 1000 °C;

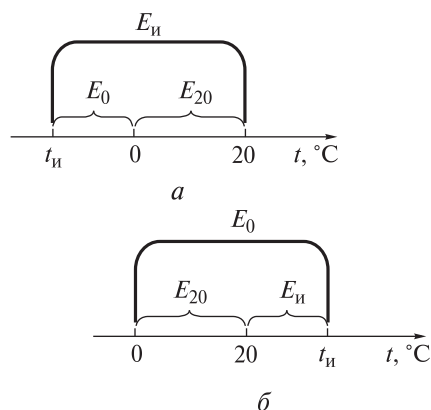
в) *медь-константановые*, позволяющие измерять как низкие (от температуры кипения жидкого азота –196 °C и даже ниже), так и высокие (вплоть до ~350 °C) значения температуры;

г) *вольфрам-рениевые* (или *вольфрам-графитовые*) для измерения очень высоких значений температуры; их использование требует защиты от воздействия окислителя, например кислорода, в зоне измерения, так как оксиды вольфрама, рения и углерода очень летучи.

Для всех видов термопар имеются справочные (градуировочные) таблицы, в которых приведены значения термоЭДС для различных значений температуры измерительного конца и холодных концов (0 °C, иногда 50 °C). Поскольку значение термоЭДС определяется разностью температур измерительного и холодных концов, то при температуре холодных концов, не равной 0 °C, вводят поправку. Допустим, холодные концы термопары находятся при $t = 20$ °C. Тогда в случае измерения более низкой температуры t_n из измеренного значения термоЭДС E_n вычитают значение термоЭДС E_{20} , соответствующее разности температур концов термопары (20 – 0 °C). По полученному таким образом значению термоЭДС ($E_0 = E_n - E_{20}$) по таблице, используя при необходимости интерполяцию, определяют искомую темпе-

Рис. 5.6. Схемы, поясняющие введение поправок на температуру t холодных концов термопары при измерении значений температуры:

a — более низких ($t_n < t$); b — более высоких ($t_n > t$)



ратуру t_n (рис. 5.6, a). В случае измерения более высокой температуры t_n измеренное значение термоЭДС E_n складывают со значением термоЭДС E_{20} , а затем, используя суммарное значение термоЭДС ($E_0 = E_n + E_{20}$), определяют по таблице искомую температуру t_n (рис. 5.6, b).

5.3. Магнитные свойства металлов

Все металлы обладают теми или иными магнитными свойствами, мерой которых являются их различные характеристики. К наиболее важным относятся *магнитная проницаемость* μ_v (см. п. 1.1) и *магнитная восприимчивость* χ . Первая характеристика устанавливает связь между магнитной индукцией B и напряженностью магнитного поля H в веществе и выражается соотношением

$$\mu_v = \frac{B}{H}.$$

Часто отношение μ_v/μ_0 , где μ_0 — магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума), обозначают как μ и называют *относительной магнитной проницаемостью* вещества, которая является некоторым отвлеченным числом, несколько большим либо несколько меньшим единицы:

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H}.$$

Вторая характеристика определяется восприимчивостью вещества к магнитным силовым линиям и в статических полях представляет собой отношение намагниченности J к напряженности магнитного поля H в веществе:

$$\chi = \frac{J}{H}.$$

Это безразмерная величина, которая может быть как положительной, так и отрицательной. Обе характеристики связаны уравнением, которое имеет вид:

$$\mu = 1 + \chi.$$

По значению магнитной восприимчивости χ вещества подразделяют на *диамагнитные* ($\chi < 0$), *парамагнитные* ($\chi > 0$) и *ферромагнитные* ($\chi \gg 1$). Диа- и парамагнитные образуют группу так называемых *слабомагнитных* веществ. Ферромагнитные входят в группу *сильномагнитных* веществ.

Диамагнетизм. Слабыми магнитными свойствами, т. е. диамагнетизмом, обладают практически все вещества, однако во многих случаях его проявление маскируется более сильными магнитными свойствами (эффектами) — парамагнетизмом, ферромагнетизмом и др. Среди металлов диамагнитными являются малотипичные металлы, такие как бериллий, металлы групп цинка, галлия, германия. Диамагнетики, обладая отрицательной магнитной восприимчивостью ($\chi < 0$), имеют значение относительной магнитной проницаемости $\mu < 1$, например:

Диамагнетик	Bi	Si	H ₂	H ₂ O
Значение μ	0,999824	0,999837	0,999999	0,999991

Таким образом, диамагнетики оказывают большее сопротивление магнитным силовым линиям, чем пустое пространство. Помещенные между полюсами сильного магнита, стержни из этих веществ ориентируются перпендикулярно его силовым линиям (см. рис. 1.2, *а*). При этом стержни выталкиваются из внешнего магнитного поля, так как одноименные полюсы магнита отталкиваются. Диамагнитные свойства, как правило, наблюдаются у тех веществ, частицы (атомы, молекулы, ионы) которых не име-

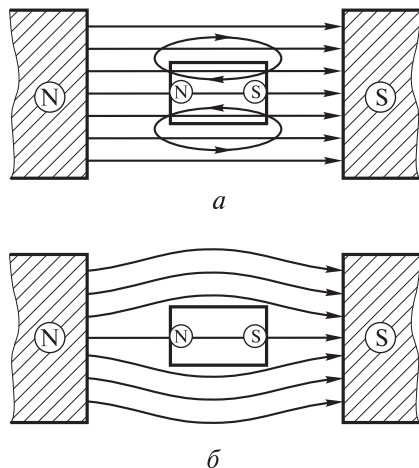


Рис. 5.7. Поведение образца диамагнитного вещества во внешнем поле, создаваемом полюсами магнита:

а — схема намагничивания — возникновения и направления его собственного магнитного поля; *б* — схема результирующего магнитного поля — расположения линий магнитной индукции

ют собственного магнитного поля, т. е. при отсутствии внешнего магнитного поля не обладают магнитным моментом. У них орбитальные и спиновые магнитные моменты электронов в атомах взаимно компенсированы. Под действием внешнего магнитного поля изменяется орбитальное движение электронов, так что каждый из них приобретает индуцированный магнитный момент, вектор которого направлен противоположно вектору внешнего магнитного поля, т. е. образец из диамагнитного вещества намагничивается так, что внутри него его собственное магнитное поле направлено навстречу внешнему магнитному полю (рис. 5.7, *а*). Таким образом, получается, что внутри образца поле несколько слабее, чем снаружи; линии магнитной индукции как бы вытесняются из образца (рис. 5.7, *б*). По этой причине и происходит выталкивание образцов диамагнетиков из внешнего магнитного поля.

Парамагнетизм. Это свойство связано со способностью вещества намагничиваться в направлении внешнего магнитного поля и таким образом усиливать его. Парамагнетизм проявляется, как правило, у тех веществ, частицы (атомы, молекулы, ионы) которых имеют магнитный момент при отсутствии внешнего магнитного поля. Этот момент обусловлен наличием у них собственного магнитного поля, которое вызвано орбитальным движением электронов вокруг ядра. Это поле подобно полю кругового тока, поэтому частицы парамагнитного вещества можно представить в виде очень маленьких магнетиков с северным и южным полюсами. Если такое вещество попадает во внешнее магнитное поле, то на его частицы действуют вращающие моменты, которые вызывают их упорядоченное расположение вдоль линий магнитной индукции. При этом линии магнитной индукции входят в частицу со стороны ее южного полюса, а выходят со стороны северного. Внутри парамагнитного вещества магнитное поле усиливается, и образец, изготовленный из такого вещества, намагничивается внешним полем так, как показано на рис. 5.8, *а*. При наложении созданного парамагнитным веществом поля на внешнее магнитное поле создается результирующее магнитное поле (рис. 5.8, *б*); на рисунке видно, что линии магнитной индукции оказываются как бы втянутыми внутрь образца.

Таким образом, собственный магнитный момент парамагнитного вещества обусловлен нескомпенсированными спиновыми магнитными моментами неспаренных электронов частиц. При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты этих частиц ориентированы беспорядочным образом вследствие теплового разбрасывания. При воздействии внешнего поля их моменты ориентируются преимущественно вдоль его направления. В результате вещество намагничивается. Парамагнетики в отличие от диамагнетиков, обладая положительной магнитной восприимчивостью ($\chi > 0$), имеют значение относительно магнитной проницаемости $\mu > 1$, например:

Парамагнетик	Mn	W	Al
Значение μ	1,003800	1,000176	1,000023

Это связано с тем, что вектор намагниченности у парамагнетиков имеет то же направление, что и вектор внешнего магнитного поля. При этом магнитная восприимчивость парамагнетиков по модулю больше магнитной восприимчивости, обусловленной диамагнетизмом, а следовательно, парамагнитный эффект маскирует диамагнитный. Именно поэтому стержни, изготовленные из парамагнитных веществ, втягиваются во внешнее магнитное поле и ориентируются вдоль его силовых линий (см. рис. 1.2, б).

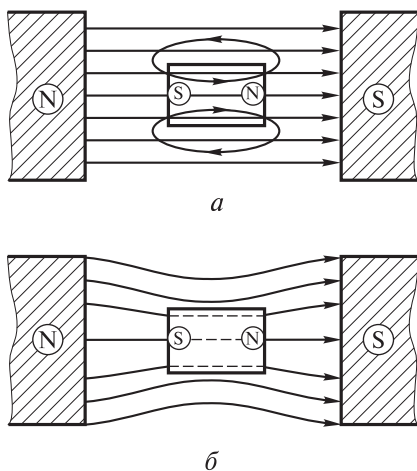


Рис. 5.8. Поведение образца парамагнитного вещества во внешнем поле, создаваемом полюсами магнита:

а — схема намагничивания — возникновения и направления его собственного магнитного поля; *б* — схема результирующего магнитного поля — расположения линий магнитной индукции

Увеличение напряженности внешнего магнитного поля и нагревание действуют на намагниченность J парамагнетиков противоположным образом. При увеличении напряженности поля и постоянстве температуры степень ориентации магнитных моментов, а следовательно, и намагниченность J возрастают, и наоборот, эти характеристики ослабевают, когда увеличивается температура, но остается постоянной напряженность внешнего магнитного поля. В относительно слабых внешних магнитных полях при постоянстве температуры магнитная восприимчивость χ парамагнетиков является величиной постоянной, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля. В сильных полях возникает явление насыщения, и магнитная восприимчивость уменьшается с возрастанием напряженности внешнего магнитного поля.

Зависимость магнитной восприимчивости χ от абсолютной температуры T описывается законом Кюри:

$$\chi = \frac{C}{T},$$

который при низких значениях T не выполняется даже для обычных парамагнетиков, так как имеет место насыщение намагниченности парамагнетика с уменьшением температуры. При высоких значениях T наблюдается линейная зависимость $1/\chi$ от температуры. Входящую в выражение закона константу C называют *постоянной Кюри*. Она определяется природой парамагнетика, т. е. значением магнитного момента его частиц.

Все сказанное относится к обычным парамагнитным веществам, частицы (молекулы, атомы, ионы) которых обладают собственным магнитным моментом. Однако имеются и другие причины проявления веществом парамагнетизма. Так, у щелочных металлов он обусловлен не магнитными моментами атомов, а спиновыми магнитными моментами свободных электронов, т. е. «электронного газа». У этих металлов отсутствует зависимость магнитной восприимчивости от температуры в широких пределах и закон Кюри не выполняется. Помимо щелочных парамагнитными металлами являются щелочно-земельные и металлы побочных групп Периодической системы.

Ферромагнетизм. Специфическими свойствами ферромагнетиков являются следующие:

- 1) бóльшая на несколько порядков, по сравнению с диа- и парамагнетиками, магнитная восприимчивость χ ;
- 2) возможность сохранения образцом остаточной намагниченности J_r ;
- 3) нелинейная зависимость магнитной проницаемости μ от напряженности магнитного поля H ;
- 4) наличие явления *магнитного гистерезиса (отставания)*, тесно связанного с характером доменного строения ферромагнетиков и представляющего собой зависимость их намагниченности (или магнитной индукции) от предшествующего состояния.

Ферромагнитных металлов немного, типичными среди них (см. п. 1.1) являются железо, кобальт, никель, гадолиний, тербий, диспрозий. Ферромагнетизмом обладают химические соединения и сплавы этих металлов как между собой, так и с неферромагнитными элементами-металлами и элементами-неметаллами. Некоторые химические соединения и сплавы хрома и марганца также ферромагнитны. К ферромагнетикам относятся немногие соединения и актиноидов, например гидрид урана UH_3 и др.

Ферромагнетики — это парамагнетики, усиливающие внешнее магнитное поле в тысячи раз, поэтому эффект втягивания в них линий магнитной индукции выражен очень сильно (рис. 5.9). Изучение строения ферромагнитных веществ с помощью микроскопа показало, что они состоят из множества самопроизвольно (спонтанно) намагниченных областей, называемых *доменами*. Последние имеют размеры порядка 0,001 мм и представляют собой кристаллические зоны с определенной автономией структурной организации (рис. 5.10, а). Домены образуются вследствие сил обменного взаимодействия, обусловленных специфическим строением электронной

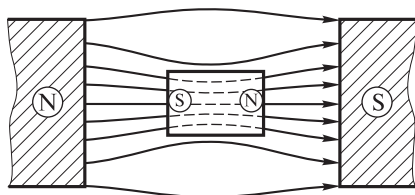


Рис. 5.9. Схема результирующего магнитного поля (расположение линий магнитной индукции) для случая нахождения образца ферромагнетика во внешнем поле, создаваемом полюсами магнита

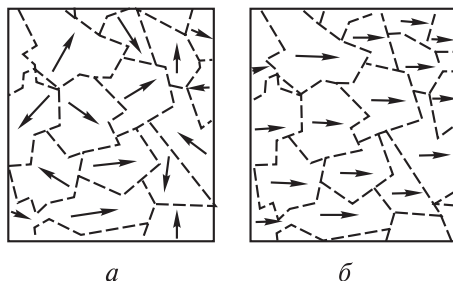


Рис. 5.10. Схемы доменного строения ферромагнитного вещества (а) и поведения его доменов во внешнем магнитном поле (б)

оболочки атомов. В пределах домена магнитные моменты всех его частиц имеют одно направление, на рис. 5.10, а это направление указано стрелкой. Границы доменов на рисунке очерчены пунктиром. Видно, что магнитные моменты частиц, принадлежащих разным доменам, имеют самое различное направление.

В целом, если ферромагнетик не намагничен, магнитные моменты всех его частиц, т. е. всех его доменов, компенсируют друг друга, поэтому образец обладает нулевой намагниченностью. Однако иногда в зависимости от предыстории образца магнитные моменты частиц в разных доменах могут быть не полностью скомпенсированы друг другом, и тогда образец будет обладать некоторой остаточной намагниченностью, т. е. являться постоянным магнитом.

Когда ферромагнетик помещают во внешнее магнитное поле, его домены перемагничиваются таким образом, что их магнитные моменты оказываются направленными вдоль линий индукции внешнего поля (ориентируются по направлению поля) и этим усиливают его во много раз (рис. 5.10, б). И если направление магнитных полей всех доменов совпадет с направлением внешнего поля, то ферромагнетик будет намагничен до предела. Такое его состояние называют *магнитным насыщением*. Следует отметить, что каждый отдельный домен всегда намагничен до насыщения.

Объяснение ферромагнитных свойств было найдено после установления того, что электроны кроме орбитального момента количества движения обладают еще и собственным моментом количества движения, называемым *спином*. Поскольку электрон заряжен, то он имеет и собственный магнитный момент. Направления магнитных моментов электронов в атоме могут быть параллельными и антипараллельными. В большинстве случаев магнитные моменты электронов антипараллельны, поэтому магнитные поля атомов скомпенсированы. Однако у ферромагнетиков имеется по несколько электронов, магнитные моменты которых направлены параллельно, т. е. магнит-

ные поля атомов не скомпенсированы. Эти электроны усиливают магнитное поле вокруг частицы. Поскольку соседние частицы взаимодействуют друг с другом, обмениваясь валентными электронами, то магнитные моменты этих частиц расположены параллельно, т. е. в веществе возникают домены. Таким образом, магнитные свойства ферромагнетиков объясняются наличием некомпенсированных спинов электронов у их частиц и электрическим взаимодействием между частицами, возникающим при обмене валентными электронами.

На рис. 5.11 приведена графическая зависимость магнитной проницаемости μ ферромагнетика от напряженности магнитного поля H . Видно, что зависимость нелинейная и представляет собой кривую с максимумом. Таким образом, можно констатировать, что ферромагнетики не обладают постоянной магнитной проницаемостью, и поэтому говорят лишь об их эффективной магнитной проницаемости.

На рис. 5.12 изображена графическая форма зависимости магнитной индукции B ферромагнетика от напряженности магнитного поля H при циклическом ее изменении. Эта зависимость имеет вид петли и называется *петлей гистерезиса (отставания)*. Явление магнитного гистерезиса обусловлено

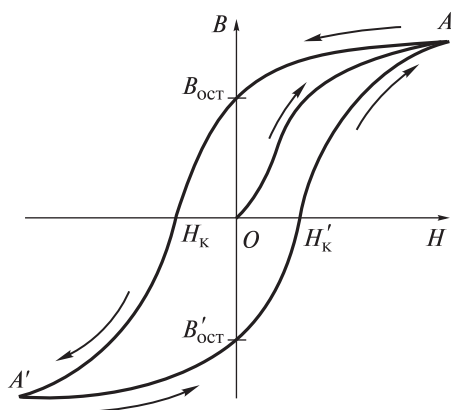


Рис. 5.12. Кривая первоначального намагничивания OA ферромагнетика и петля гистерезиса $AH_KA'H'_KA$, полученная при его перемагничивании

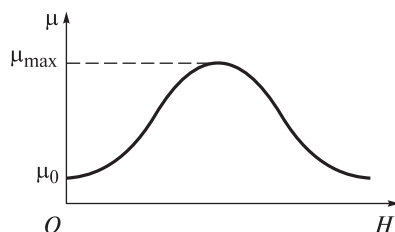


Рис. 5.11. Зависимость магнитной проницаемости μ ферромагнетика от напряженности магнитного поля H (μ_0 — магнитная проницаемость вакуума)

запаздыванием изменений в структуре, а именно отставанием смещения границ доменов и поворачивания магнитных моментов частиц при изменении напряженности магнитного поля. Линию OA (см. рис. 5.12) называют *кривой начального намагничивания*. Она характеризует намагничивание образца ферромагнетика, первоначально не обладавшего намагниченностью. Приобретенная намагниченность вызвана изменениями в доменной структуре, происходящими при увеличении напряженности магнитного поля. Если после намагничивания ферромагнетика уменьшить напряженность внешнего магнитного поля до нуля, то в образце сохраняет-

ся *остаточная* намагниченность $B_{\text{ост}}$ (см. рис. 5.12). При помещении этого образца во внешнее магнитное поле противоположной направленности можно, увеличив напряженность поля до значения H_k , добиться снижения намагниченности образца до нуля. Величину напряженности магнитного поля H_k называют *коэрцитивной (задерживающей) силой*.

По значению H_k ферромагнетики условно подразделяют на *магнитно-мягкие* ($H_k < 100$ А/м) и *магнитно-жесткие (магнитно-твердые)* ($H_k > 100$ А/м). У первых потери на гистерезис малы, поэтому их используют в качестве сердечников трансформаторов, электромагнитов и в измерительных приборах, когда необходимо при наименьшей затрате энергии достичь наибольшей индукции. К магнитно-мягким материалам относится железо марки «Армко», но оно обладает низким сопротивлением. Этот недостаток частично устраняют введением в него до 4 % (масс.) кремния.

При значении напряженности переменного магнитного поля, обеспечивающем состояние насыщения ферромагнетика, получают максимальную петлю гистерезиса. При меньших значениях напряженности имеется бесконечное множество частных петель гистерезиса. Все они располагаются внутри максимальной петли. При этом концы частных петель находятся на кривой начального намагничивания, что позволяет построить эту кривую и установить, например, зависимость магнитной проницаемости μ или магнитной восприимчивости χ от напряженности магнитного поля H .

Вследствие гистерезиса перемагничивание ферромагнетика сопровождается выделением теплоты, называемой *теплотой гистерезиса*. Она представляет собой работу, затрачиваемую на перемагничивание единичного объема ферромагнетика за один полный цикл и равную площади петли гистерезиса, построенной в координатах $B-H$.

При нагревании ферромагнетик утрачивает свои специфические свойства и становится обычным парамагнетиком. Это происходит при определенной, характерной для каждого вида ферромагнетика температуре, называемой *точкой (или ферромагнитной температурой) Кюри* θ_k :

Металл	Fe	Co	Ni	Gd	Tb	Dy
θ_k , К	1041	1403	631	289	223	87

При температуре θ_k в ферромагнетике происходит фазовый переход (второго рода). При более высоких, чем θ_k , значениях температуры магнитная восприимчивость χ ферромагнетика, ставшего уже обычным парамагнетиком, зависит от температуры T в соответствии с уравнением, называемым *законом Кюри — Вейсса*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta},$$

где C — постоянная Кюри; θ — парамагнитная температура Кюри.

Значение θ определяют по графической линейной зависимости $1/\chi = f(T)$. Найденное таким образом значение θ оказывается несколько выше значения ферромагнитной температуры Кюри θ_K , но довольно близким к нему.

5.4. Тепловые и оптические свойства металлов

Тепловые свойства связаны с накоплением веществом энергии и ее передачей другим веществам. Определение тепловых свойств представляет актуальную задачу, например, при разработке новых материалов, предназначенных, в частности, для миниатюрных приборов и устройств, потребляющих сравнительно большую электрическую мощность. Оптические свойства вещества определяются характером взаимодействия его поверхности со световым излучением. Вещество может его отражать, поглощать, рассеивать, пропускать в зависимости от состояния материала (компактное, раздробленное или иное).

Тепловые свойства. Наиболее важными тепловыми свойствами являются теплоемкость, теплопроводность и теплота сублимации (испарения).

Теплоемкость — способность вещества поглощать при нагреве теплоту. Обычно теплоемкость выражают удельной величиной, отнесенной либо к единице массы вещества — *удельная* теплоемкость c (Дж/(кг·К)), либо к единице количества вещества — *молярная (молярная)* теплоемкость C (Дж/(моль·К)). Удельная теплоемкость равна количеству энергии, поглощаемой 1 кг вещества при нагревании его на 1°. Различают также *среднюю* теплоемкость, соответствующую конечному изменению температуры, и *истинную* — отвечающую бесконечно малому ее изменению. В физической химии обычно используют молярную теплоемкость *при постоянном объеме* C_V и *при постоянном давлении* C_p . Для твердых тел по классической теории теплоемкости $C_V = 3R$, где R — универсальная газовая постоянная. Это соответствует известному *эмпирическому правилу Дюлонга — Пти*, согласно которому *молярные теплоемкости простых веществ в твердом состоянии одинаковы и приблизительно равны 25 Дж/(моль·К)* (см. табл. П.1 приложения).

Значения удельной теплоемкости обратно пропорциональны молярной массе и поэтому в соответствии с указанным правилом будут сильно колебаться, поскольку молярная масса простых веществ изменяется в широких пределах. Например, если у лития удельная теплоемкость составляет 3550 Дж/(кг·К), то у урана — всего 115 Дж/(кг·К). Однако у большинства металлов она находится в пределах 300...400 Дж/(кг·К). При этом тугоплавкие металлы характеризуются невысокими (например, 134 у вольфрама и 254 Дж/(кг·К) у молибдена) ее значениями. В противоположность тугоплавким металлам легкие металлы, наоборот, имеют высокие ее значения (например, 896, 1017 и 1750 Дж/(кг·К) у алюминия, магния и бериллия соответственно).

Передачу энергии в форме теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой называют *теплообменом*. Различают три механизма теплообмена, одним из которых является теплопроводность. *Теплопроводность*, характеризующаяся *коэффициентом теплопроводности* λ (Вт/(м·К)), — перенос теплоты в веществе (твердом, жидком, газообразном) в результате движения частиц (молекул, атомов, ионов, свободных электронов и др.) при условии их макроскопической неподвижности. Для изотропных сред этот процесс описывается *законом Фурье*, согласно которому *вектор плотности теплового потока* q пропорционален и противоположен по направлению *градиенту температуры*:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} (T).$$

Коэффициент пропорциональности λ в уравнении, характеризующий теплопроводящие свойства материала, и есть коэффициент теплопроводности. Он зависит от химической природы среды и ее состояния. При этом

$$\operatorname{grad} (T) = \frac{T_2 - T_1}{l}, \quad \text{а } q = \frac{Q}{S \Delta \tau},$$

где Q — количество теплоты, передаваемое (переносимое) в процессе охлаждения от температуры T_2 до температуры T_1 за некоторый временной интервал $\Delta \tau$ через площадь поперечного сечения S образца высотой (толщиной) l в направлении, перпендикулярном направлению теплового потока.

Теплопроводность твердых веществ зависит от их природы. В диэлектриках, которые практически не имеют свободных электронов, т. е. подвижных электрических зарядов, тепловая энергия переносится главным образом *фононами* — колебаниями атомных остовов решетки. Теплопроводность при этом пропорциональна произведению теплоемкости «фононного газа», скорости фононов и длины их свободного пробега. Последняя величина определяется рассеянием на дефектах решетки, на других фононах и т. п.

Перенос теплоты в металлах осуществляется в основном свободными электронами. При этом каждый из них несет энергию, равную kT . Свободные электроны, все время находясь в движении, постоянно сталкиваются с колеблющимися атомными остовами, обмениваясь с ними энергией. Усиливающиеся при нагревании колебания остовов незамедлительно передаются посредством электронов соседним остовам, так что происходит быстрое выравнивание температуры по всему объему металлического образца. Металлы характеризуются высокими значениями коэффициента теплопроводности (см. табл. П.1 приложения), обусловленными взаимодействием электронов проводимости с атомными остовами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Связь между удельной электропроводностью κ , коэффициентом теплопроводности λ и абсолютной температурой T для них выражается обобщенным законом Видемана — Франца — Лоренца:

$$\lambda/(\kappa T) = \operatorname{const} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ В/К}^2.$$

Самым теплопроводным материалом является алмаз. Чем совершеннее кристалл, тем выше его теплопроводность. Монокристаллы лучше проводят тепло, чем поликристаллы, в которых границы кристаллитов, различные дефекты структуры, а также атомы (ионы) примесей интенсивно рассеивают электроны. Теплопроводность металлов тем выше, чем больше примесей он содержит, а также чем меньше размеры его зерен и больше в них искажена кристаллическая решетка.

В полупроводниках теплопроводность определяется переносом тепловой энергии в равной мере как фононами, так и свободными электронами. Вследствие этого усложняется механизм переноса, на который влияют факторы, характерные как для диэлектриков, так и для металлов. Температурная зависимость теплопроводности твердых тел трех рассмотренных типов (металлы, диэлектрики, полупроводники) обусловлена зависимостью от температуры факторов, определяющих перенос тепловой энергии, и может различаться в разных температурных интервалах.

Обычно методы измерения теплопроводности подразделяют на динамические и статические. Динамические измерения проводят до наступления теплового равновесия (т. е. при непрерывно изменяющейся температуре), статические — после достижения этого равновесия. В целом определение теплопроводности связано с существенными экспериментальными трудностями, вызванными, например, тепловыми потерями, необходимостью создания тепловой изоляции и другими факторами.

Теплота (энтальпия) сублимации $\Delta_{\text{суб}}H$ (кДж/моль) является мерой прочности связи в кристаллической решетке металла и определяется значением энергии, необходимой для перевода в газообразное состояние единицы его количества (1 моль). Приводится для температуры возгонки при стандартном давлении. Характер ее изменения у металлов в периодах и в группах разный. В каждом периоде значение теплоты сублимации возрастает с увеличением порядкового номера, достигая максимума у металлов 6-й группы (группа хрома). Далее ее значение снижается до минимума у металлов группы цинка (12-я группа) (см. табл. П.1 приложения). У металлов главных групп и группы цинка значение теплоты сублимации уменьшается по группе, у металлов остальных побочных групп ее значение, как и значения температур плавления и кипения, наоборот, увеличивается по группе. Вообще, как ясно из табл. П.1 приложения, теплота сублимации у металлов изменяется в достаточно широких пределах: от 71,0 кДж/моль у цезия до 845,5 кДж/моль у вольфрама.

Оптические свойства. Все металлы непрозрачны в видимой области спектра. В порошкообразном состоянии они поглощают свет, в компактном в основном его отражают. В отраженном свете металлы обладают характерным металлическим блеском, особенно заметно проявляющимся на свежем срезе. Интенсивность блеска определяется долей отраженного света — чем она больше, тем ярче блеск. При этом каждый металл имеет свой характер-

ный оттенок блеска: медь — красный; алюминий, олово и магний — белый; свинец и цинк — светло-серый. Такие наиболее распространенные сплавы, как сталь и чугун, обладают соответственно серым и темно-серым оттенками блеска. По оттенку блеска квалифицированный специалист может определить не только группу металла (или вид сплава), но и его марку. Наибольшей способностью отражать свет обладают индий, серебро, золото, платина и галлий. Это свойство позволяет применять их для изготовления зеркал. Самый высокий коэффициент отражения имеют зеркала на основе индия и серебра.

Различный цвет металлов (и сплавов) обусловлен неодинаковым поглощением ими излучения различных длин волн, т. е. разным спектральным составом отраженного от поверхности света. Свет различных длин волны человеческий глаз воспринимает как цветовые ощущения (белый, желтый, зеленый и другие цвета). Если в большей степени поглощается коротковолновое излучение, то отраженный свет обогащается длинноволновым излучением. В результате металл воспринимается желтым или даже красным, как, например, золото и медь, которые поглощают световые волны голубой или зеленый части оптического спектра существенно сильнее.

Большинство металлов почти полностью отражает свет всех длин волн спектра, в связи с чем они имеют белый или серый цвет. На способности всех металлов полностью отражать радиоволны основана *радиолокация* — обнаружение металлических объектов с помощью радиоволн.

При обычных условиях (комнатная температура и сухой атмосферный воздух) поверхность многих металлов (например, алюминия, цинка, титана, хрома, меди, железа, тантала, бериллия и др.) практически всегда покрыта слоем оксида, получившим название *оксидной пленки*. В большинстве случаев толщина δ этой пленки не превышает 40 нм; такая пленка оптически прозрачна и невидима на поверхности. При повышении температуры, увеличиваясь в толщине, пленка становится видимой как цвет побежалости — красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый.

Цвет побежалости — радужный цвет, образующийся на гладкой поверхности металла (или минерала) в результате формирования тонкой прозрачной поверхностной оксидной пленки, называемой *побежалостью* (или *ирригацией*). Он возникает вследствие интерференции белого света в тонкой пленке на отражающей поверхности. По мере увеличения толщины пленки последовательно создаются условия гашения излучения с той или иной длиной волны. Сначала из белого света вычитается фиолетово-синий цвет ($\lambda = 400$ нм), и тогда наблюдается дополнительный цвет — желтый. Затем, по мере увеличения толщины пленки и соответственно увеличения длины волны «погасившего» излучения из непрерывного солнечного спектра вычитается зеленый цвет, и тогда наблюдается красный, и т. д. Наиболее часто цвета побежалости появляются при термической обработке деталей (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Ориентировочная шкала цветов побежалости деталей из углеродистых сталей

Цвет побежалости	Температура нагрева t , °C	Толщина оксидной пленки δ , нм
Светло-желтый	220	450
Соломенно-желтый	240	450
Желто-коричневый	255	500
Красно-коричневый	265	500
Фиолетовый	280	650
Синий	300	650
Голубой	325	720
Серый	330–350	720

Как ясно из табл. 5.3, тот или иной цвет пленки определяется ее толщиной, которая, так же как состав и структура, зависит, главным образом, от природы металла, его температуры и времени выдержки в воздушной среде. В соответствии с этим существующие шкалы цветов побежалости носят довольно условный характер.

Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию на поверхности металлов толстых непрозрачных пленок определенного постоянного цвета. По этой причине окалина на стали легко обнаруживается визуально по характерной постоянной окраске.

6♦ Химические свойства металлов

К простым (элементарным) веществам-окислителям, с которыми наиболее часто приходится иметь дело на практике, относятся водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2 , сера S , галогены: фтор F_2 , хлор Cl_2 , бром Br_2 , иод I_2 . При взаимодействии металлов с ними образуются так называемые *бинарные* соединения — соединения, состоящие из двух элементов — элемента-металла и элемента-неметалла, вне зависимости от числа атомов каждого элемента в соединении. Бинарные соединения обладают разнообразными свойствами и находят широкое применение в различных областях науки и техники.

6.1. Понятие и виды химических свойств. Общие химические свойства металлов-веществ

Химические свойства металлов подразделяют на два вида.

1. Металл можно охарактеризовать его *реакционной способностью*, или *химическим сродством*. При этом следует различать реакционную способность металла-вещества и металла-элемента. Под реакционной способностью металла-вещества, как правило, понимают его способность участвовать в химических реакциях. Для того чтобы охарактеризовать реакционную способность, приводят перечень реакций и описывают их особенности (например, скорость, селективность, тепловой эффект и др.). Когда же речь заходит о реакционной способности металла-элемента (например, в теоретическом рассмотрении), то имеют в виду только его способность образовывать устойчивые соединения с другими элементами-металлами или элементами-неметаллами. В этом случае реакционную способность определяют перечнем химических веществ, в которые может входить данный металл-элемент. Этот перечень можно упорядочить, структурировать, дифференцировать, если указать пары веществ, которые, хотя бы в принципе, могут быть превращены друг в друга. В результате получается графическая конструкция, называемая *реакционным графом*.

Вершинам, т. е. клеткам, этого графа соответствуют вещества, включающие данный металл-элемент, а ребрам, т. е. стрелкам, отвечают химические превращения этих веществ друг в друга. На рис. 6.1 в качестве примера приведена часть такого графа для натрия. В качественном отношении такие графы полностью отражают химические свойства конкретных металлов-элементов. К тому же

использование реакционных графов позволяет классифицировать элементы-металлы и элементы-неметаллы по структуре их графов. Так, реакционные графы натрия и калия практически одинаковы, что дает основание объединить их в одну группу — щелочные металлы. Информация, заключенная в графе, характеризует не только конкретный элемент-металл или элемент-неметалл, но и определенные их совокупности. Например, способность образовывать гидроксид натрия NaOH невозможно приписать только натрию, это совокупное свойство натрия, кислорода и водорода. В этом случае конкретный элемент-металл или элемент-неметалл рассматривается не как отдельно взятый изолированный объект, а как органическая часть взаимосвязанного, структурированного множества всех химических элементов.

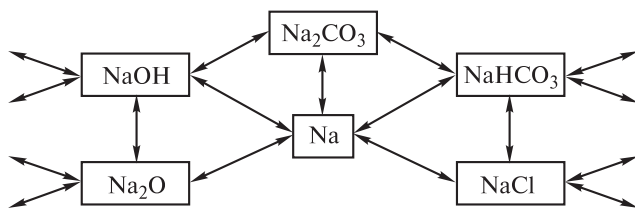


Рис. 6.1. Изображение части реакционного графа для натрия

2. Часто на практике можно выделить такие имеющие химическое содержание характеристики, которые могут быть приписаны металлу-элементу независимо от наличия или отсутствия в веществе других элементов и которые проявляются одинаково в различных ситуациях. Такие химические свойства, переносящиеся вместе с элементом-металлом или элементом-неметаллом от одного соединения к другому, получили название *трансферабельных* химических свойств. Первыми открытыми трансферабельными свойствами были соединительный вес, валентность, относительная атомная масса.

Некоторые трансферабельные химические свойства могут быть выражены числовыми значениями, например относительная атомная масса A_r . Это свойство является наиболее важным, поскольку индивидуально для каждого элемента. Если сумма относительных атомных масс представляет соответствующее свойство химического соединения, она может рассматриваться как атомный инкремент элементов. Трансферабельными химическими свойствами являются также атомный объем, атомный радиус, поляризуемость, рефракция и др. Если считать простые вещества множеством одинаковых атомов, упакованных определенным образом в пространстве, под атомным объемом можно понимать часть объема простого вещества, приходящуюся на один атом. Полагая, что атомы имеют сферическую форму,

можно рассчитать и атомный радиус. Трансферабельность указанных свойств атомов позволяет использовать значения атомных объемов для оценки плотности сложных веществ, а значения атомных радиусов — для расчета длин химических связей между различными атомами в соединениях. Аддитивность этих свойств выполняется весьма приближенно, поэтому для улучшения согласия с опытными данными вводят различные поправки на взаимное влияние атомов.

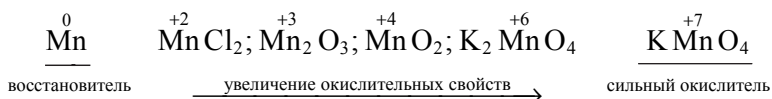
Трансферабельные химические свойства могут иметь не только количественное выражение, но и носить качественный характер. Например, наличие в составе химического вещества трехвалентного азота приводит к появлению у этого вещества основных свойств. Для мышьяка и таллия трансферабельным химическим свойством является сильная ядовитость практически всех их соединений, а все соединения плутония радиоактивны.

Атомы металлов по сравнению с атомами неметаллов имеют существенно большие размеры. Благодаря этому их внешние электроны довольно слабо связаны с ядром и поэтому легко удаляются, что определяет небольшие значения первого потенциала ионизации и сродства к электрону. Следствием этого является высокая восстановительная способность металлов-веществ. На внешнем энергетическом уровне атомов металлов в основном содержатся один-два электрона. Слабо удерживаясь полем ядра, эти электроны легко отбираются партнерами по реакции. Поэтому атомы металлов в химических превращениях с указанными выше реагентами выступают в качестве восстановителей. При этом атомы, отдавая свои электроны, превращаются либо в элементарные положительно заряженные ионы, либо в сложные частицы — ионы, а иногда и в полярные молекулы, причем в частицах двух последних видов всегда образуют положительные центры. Если для атомов металлов в свободном состоянии характерны восстановительные свойства, то для их элементарных катионов M^{Z+} , наоборот, — окислительные, которые возрастают с увеличением заряда, например:

Катион M^{Z+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Ti^{2+}	Ti^{3+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}
$\Phi_{M^{Z+}}^0, В$	-0,44	-0,04	-0,91	-0,74	-1,63	-1,21	-2,48	-1,68

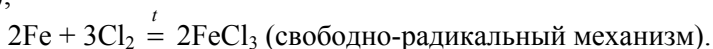
Наиболее сильные восстановительные свойства имеют атомы щелочных и щелочно-земельных металлов. Хорошими восстановителями являются атомы алюминия, цинка, железа, титана и др. Атомы таких малоактивных металлов, как золото, серебро, платина, палладий, гафний практически не обладают заметными восстановительными свойствами, однако их ионы, наоборот, являются достаточно сильными окислителями. Особенно сильные окислительные свойства характерны для сложных частиц, в которых атомы

металлов имеют степени окисления +6, +7 (например, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{+6}$, CrO_4^{+6} , CrO_3^{+6} , MnO_4^{+7} , $\text{Mn}_2\text{O}_7^{+7}$ и др.). При этом по мере увеличения значения степени окисления окислительные свойства возрастают. Последнее утверждение можно проиллюстрировать на примере соединений марганца:



Кроме перечисленных свойств к общим химическим свойствам металлов относится также малая электроотрицательность как следствие низких значений потенциалов ионизации и невысокого, чаще отрицательного, значения сродства к электрону. Окислительно-восстановительные реакции с участием металлов протекают при их получении, производстве химических реактивов, изготовлении печатных плат, при различных видах коррозии и т. д. Для этого вида реакций, протекающих чаще всего в водных растворах при невысоких значениях температуры, характерен электрофильно-нуклеофильный механизм. Окислительно-восстановительным реакциям, происходящим при высоких значениях температуры и с реагентами, легко образующими радикалы, свойствен свободно-радикальный механизм, особенно если в реакциях участвуют металлы, атомы которых содержат неспаренные электроны (железо, кобальт и т. д.), например:

$\text{Zn} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$ (электрофильно-нуклеофильный механизм);



Для соединений металлов помимо окислительно-восстановительных реакций характерны кислотно-основные (для оксидов и гидроксидов) и ионообменные реакции, а также реакции комплексообразования. Все они протекают по электрофильно-нуклеофильному механизму.

6.2. Отношение металлов к водороду

Водород по значению электроотрицательности χ (по шкале Полинга для водорода $\chi \approx 2,2$) занимает промежуточное положение между элементами-неметаллами ($\chi > 2,0$) и элементами-металлами ($\chi < 2,0$). И с теми и с другими он образует соединения.

Соединения водорода с менее электроотрицательными элементами (в подавляющем большинстве с элементами-металлами) называют *гидридами*. Иногда к гидридам относят соединения всех химических элементов с водородом. В молекулах гидридов атом водорода поляризован чаще всего

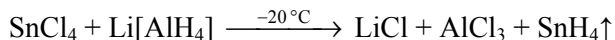
отрицательно и нередко имеет переменную степень окисления. По виду химической связи, а следовательно, по общности свойств и способов получения гидриды подразделяют на три типа: *ионные* (или *солевые*), *ковалентные* (или *летучие*) и *металлические* (или *металлообразные*).

Взаимодействие s-металлов с водородом. Все s-металлы, за исключением бериллия и магния, в соединении с водородом дают гидриды, относящиеся к ионному типу. Они образуются при непосредственном взаимодействии указанных металлов с H_2 при пропускании последнего над их нагретой до температуры 150...170 °С поверхностью. Для получения некоторых ионных гидридов требуется повышенное давление, а иногда и присутствие катализатора. Это стехиометрические соединения MH (где M — Li, Na, K, Rb, Cs) или MH_2 (где M — Ca, Sr, Ba, Ra), содержащие атомы водорода в степени окисления -1 . При комнатных условиях эти соединения представляют собой кристаллические вещества белого цвета с ионным видом связи. В кристаллической решетке содержатся катионы металла и гидрид-ион H^- , наличие которого и определяет достаточно сильные восстановительные свойства ионных гидридов ($\varphi_{\frac{H_2}{H^-}}^0 = -2,24$ В).

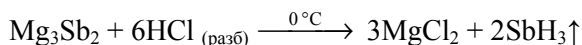
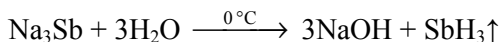
Гидрид-ион имеет электронную конфигурацию атома благородного газа — гелия. В этом отношении поведение атома водорода в гидридах s-металлов сходно с поведением атомов галогенов в соответствующих солях. По физическим свойствам и строению кристаллических решеток ионные гидриды также сходны с соответствующими галогенидами. Так, гидриды всех щелочных металлов кристаллизуются по типу каменной соли $NaCl$, образуя ионную решетку. Ионные гидриды, как и вообще вещества с ионными решетками, имеют сравнительно высокие значения температуры плавления. Они имеют большую, нежели соответствующие металлы, плотность. Для щелочных металлов различие в плотности составляет 25...45 %, для щелочно-земельных — 5...10 %. Это обусловлено меньшими у гидридов, по сравнению с индивидуальными металлами, расстояниями между частицами в кристаллической решетке. Химическая активность ионных гидридов возрастает от гидрида лития LiH к гидриду цезия CsH и от гидрида кальция CaH_2 к гидриду радия RaH_2 . При нагревании они, кроме LiH , разлагаются, не достигнув температуры плавления. Все неустойчивы по отношению к действию кислорода O_2 , сероводорода H_2S , хлороводорода HCl и влажных воздуха и диоксида углерода CO_2 .

Гидриды p-металлов. p-Металлы 14–16-й групп Периодической системы образуют с водородом гидриды, которые обладают характерными для ковалентных соединений свойствами и поэтому относятся к ковалентному типу: GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 , SbH_3 , BiH_3 и PoH_2 . Все они представляют собой молекулярные соединения, не стойкие даже при комнатной температуре, что исключает возможность их получения непосредственно из простых веществ. Эти гидриды синтезируют косвенным способом — путем следующих реакций:

1) взаимодействием в среде сухого диэтилового эфира различных галогенидов (например, хлоридов) этих металлов с гидридами или алюмогидридами щелочных металлов



2) разложением таких веществ, как M_4Sn , M_4Pb , M_3Sb , M_3Bi (где М — Li, Na, K); M_2Sn , M_2Pb , M_3Sb_2 , M_3Bi_2 (где М — Mg, Ca), водой или разбавленными водными растворами минеральных кислот:



Экзотермический характер реакций приводит к локальному повышению температуры, вследствие чего бо́льшая часть образующегося гидрида разлагается, при этом выход оказывается очень небольшим.

Приведенные выше гидриды при комнатных условиях находятся в газообразном состоянии, за исключением PoH_2 , который в этих условиях представляет собой легколетучую жидкость. Все они чрезвычайно токсичны и горючи, имеют резкий неприятный запах.

p-Металлы 13-й группы Периодической системы (Al, Ga, In и Tl) образуют с водородом ковалентные гидриды полимерной природы, называемые *полимерными гидридами*. Это белые аморфные вещества, как правило нелетучие и малостойкие; состоят либо из димерных (например, $(\text{GaH}_3)_2$, $(\text{TlH}_3)_2$), либо из полимерных (например, $(\text{AlH}_3)_n$, $(\text{InH}_3)_n$) молекул. В полимерных гидридах атомы металла связаны друг с другом мостиковыми атомами водорода, т. е. имеется *трехцентровая двухэлектронная связь* (три центра — два электрона), у которой общая пара электронов занимает молекулярную орбиталь, охватывающую три атома — два атома металла и соединяющий их мостиковый атом водорода. Поскольку число общих электронных пар между атомами меньше числа возможных связей между ними, то полимерные гидриды относят к *электронодефицитным* соединениям. В полимерных гидридах ковалентный характер связей проявляется еще в значительной мере, поэтому по свойствам они занимают промежуточное положение между ионными и ковалентными гидридами. К полимерным гидридам относятся и гидриды таких *s*-металлов 2-й группы Периодической системы, как бериллий и магний $((\text{BeH}_2)_n$ и $(\text{MgH}_2)_n$), хотя некоторые свойства этих гидридов сближают их с ионными гидридами. Как и в структуре полимерных гидридов *p*-металлов, в структуре этих гидридов имеются мостиковые связи через водород. В то же время гидрид магния $(\text{MgH}_2)_n$, как и ионные гидриды, может быть получен синтезом из простых веществ.

Что касается гидридов *p*-металлов, то сведения о них, приводимые в специальной литературе, часто противоречивы. Например, в некоторых изданиях отмечается, что кроме стannана SnH_4 олово с водородом образует

и гидрид состава Sn_2H_6 , а существование гидрида свинца состава PbH_4 (плюмбан) вообще представляется маловероятным. Германий в соединении с водородом дает гидрид состава GeH_4 (герман) и высшие германы, которые образуют гомологический ряд $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$. В этом ряду максимальное значение $n = 9$. В то же время отмечается существование и таких твердых полимерных гидридов германия, как $(\text{GeH}_2)_n$ — желтого и $(\text{GeH})_n$ — коричневого цветов. При термическом разложении полимерных гидридов трехвалентных индия и таллия получены полимерные гидриды этих одновалентных металлов, представляющих собой порошки коричневого цвета.

Водородные соединения d -металлов. d -Металлы с водородом образуют наибольшее число гидридов. Ниже приведены формулы твердых гидридов некоторых d -металлов:

Группа	Формулы
3-я	ScH_2 , YH_2 , YH_3 , LaH_2 , LaH_3
4-я	TiH_2 , ZrH_2 , HfH_2
5-я	VH , $\text{VH}_{1,6}$, NbH , NbH_2 , TaH
6-я	CrH , CrH_2
7-я	MnH
10-я	PdH
11-я	CuH
12-я	ZrH_2 , CdH_2 , HgH_2

Поскольку виды химической связи в приведенных гидридах могут различаться, то среди них имеются гидриды не только рассмотренных выше типов, но и гидриды так называемого металлического типа.

Лишь некоторые d -металлы образуют металлические гидриды. По внешнему виду это темные (серого и черного цвета) металлоподобные порошки, мало отличающиеся от порошков соответствующих металлов и обладающие характерными для последних свойствами, а именно металлическим блеском, электро- и теплопроводностью и др. В большинстве случаев это еще и нестехиометрические соединения, которые имеют переменный состав, чем напоминают сплавы. *Нестехиометрическими* называют соединения, не имеющие точного стехиометрического соотношения между элементами, которого можно было ожидать, исходя из их электронного строения; образование таких соединений часто бывает связано с дефектами кристаллической решетки. Магнитные свойства этих гидридов, по крайней мере для некоторого интервала составов, подобны магнитным свойствам образующих их металлов.

Все перечисленные выше металлические свойства гидридов обусловлены свободным перемещением в кристаллической решетке электронов, оставшихся после образования связи. Если, например, в гидриде состава MH_n у металла имеется m валентных электронов, а в образовании связей участвует только n ионов H^+ , то $m - n$ электронов и будут обуслов-

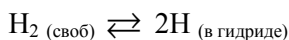
ливать его металлические свойства. Когда $m = n$, электроны исчезают и гидрид становится ионным.

По структуре металлические гидриды являются *соединениями (фазами) внедрения* — соединениями, образующимися в результате внедрения атомов водорода в междоузельное пространство, в его октаэдрические либо тетраэдрические, в зависимости от вида металла, пустоты кристаллической структуры. Формулы металлических гидридов определяются не валентностями металлов, а количеством этих пустот. При этом обычно заполняются не все пустоты, в результате чего, во-первых, коэффициенты в формулах оказываются нецелочисленными, а во-вторых — гидриды имеют переменный состав. Предельный состав гидрида, образующегося в результате заполнения октаэдрических пустот, выражается формулой MH , а при внедрении в тетраэдрические пустоты, которых в 2 раза больше, — формулой MH_2 . Кристаллическая структура металлических гидридов такая же, как у металлов, хотя и несколько искажена — в ней изменены межатомные расстояния. Зачастую она соответствует структуре их более высокотемпературной модификации.

У большинства металлических гидридов химическая связь является ковалентной полярной с участием, в зависимости от вида металла и количества связанного водорода, ионов H^+ или H^- . Однако характер связи может несколько изменяться. Это определяется положением d -металла в Периодической системе и обусловленной этим акцепторной способностью соответствующих d -АО, т. е. способностью атомов d -металлов отбирать электроны у атомов водорода.

Так, в гидридах d -металлов с высокой акцепторной способностью d -АО (например, титана, циркония, гафния и др.) связь является преимущественно металлической и поэтому характеризуется высокой степенью делокализации электронов. При этом получены как стехиометрические (например, TiH_2 , HfH_2), так и нестехиометрические (например, состава $TiH_{1,70}$, $HfH_{1,98}$, $HfH_{2,10}$) гидриды этих металлов.

По сравнению с перечисленными выше d -металлами у ванадия, ниобия, тантала и хрома акцепторная способность d -АО несколько ниже, поэтому в гидридах этих металлов электронные облака несколько сдвинуты от атомов металла к атомам водорода. Это ведет к увеличению вероятности образования ковалентных связей $H-H$, т. е. к некоторому сдвигу положения равновесия в системе



влево — в сторону образования свободного водорода. Гидриды этих металлов, как правило, являются нестехиометрическими соединениями (например, $VH_{0,45}$, NbH_x ($0 < x \leq 1$), $TaH_{0,30-0,50}$ и др.) со смешанной металлоковалентной связью. Их более точное название — *нестехиометрические гидрометаллы*. Такое наименование они получили потому, что водород,

попадая в межузельное пространство, отдает свой электрон металлу, превращаясь в катион H^+ , в то время как в гидридах он находится в виде аниона H^- . Именно поэтому у гидрометаллов металлические свойства выражены гораздо сильнее. У таких d -металлов, как вольфрам, молибден и рений, акцепторная способность d -АО крайне мала, поэтому они практически не образуют гидридов.

Изложенный механизм образования d -металлами гидридов подтверждается многими физическими свойствами этих веществ. Вследствие структурных особенностей металлические гидриды резко отличаются по физическим и химическим свойствам от гидридов других типов. Во-первых, в отличие от ионных гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов их плотность меньше плотности соответствующих металлов (например, на 20 % у гидридов металлов 4-й группы Периодической системы). Во-вторых, у них сохраняются многие физические свойства исходных металлов, хотя хрупкость резко возрастает. Поскольку образование гидридов из металла и газообразного водорода сопровождается уменьшением энтропии, то прямым синтезом удастся получить только наиболее экзотермичные гидриды, например, такие как гидриды титана, циркония, гафния и лантана.

d -Металлы 3-й группы (Sc, Y, La), а также некоторые лантаноиды образуют как металлические гидриды состава MH_2 , так и ионные, состав которых выражен формулой MH_3 . Что касается состава, то имеются и исключения. Так, гидриды европия EuH_2 и иттербия YbH_2 являются ионными соединениями.

d -Металлы 11-й и 12-й групп Периодической системы образуют с водородом малоустойчивые и малоэкзотермичные гидриды полимерной структуры, которая сходна со структурой $(BeH_2)_n$. По свойствам эти гидриды резко отличаются от металлических гидридов.

Следует отметить еще одну особенность. Среди металлических гидридов часто встречаются такие, которые способны растворяться в металле. В то же время помимо гидридов некоторые d -металлы, поглощая водород, могут образовывать с ним в определенных условиях твердые растворы. Присутствие металлических гидридов и твердых растворов в металле резко изменяет его свойства: понижается его пластичность и одновременно увеличиваются хрупкость и твердость. Все это необходимо учитывать при использовании данного металла в качестве конструкционного для изготовления аппаратуры, работающей при нагревании и повышенном давлении.

Явление потери металлом пластичности, вызванной поглощением водорода, называют *водородным охрупчиванием*. Водород может попадать в металл из паров воды при выплавке, горячей обработке, сварке, а также из атмосферы при повышенных температурах и высоком давлении. Очень интенсивное наводороживание происходит при электрохимическом выделении

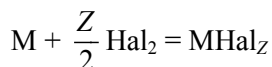
водорода на металле, например, при травлении в кислотах, нанесении гальванических покрытий, использовании металла в качестве катода. Водородному охрупчиванию подвержены практически все металлы. Считают, что это явление — одна из возможных причин коррозии высокопрочных сталей под действием механических напряжений.

6.3. Взаимодействие металлов с простыми веществами-окислителями

В силу электронного и кристаллического строения металлы являются веществами, имеющими избыточную энергию, т. е. способны проявлять восстановительные свойства по отношению ко многим веществам. Термин «окисление» можно рассматривать с точки зрения как потери электронов простым веществом-восстановителем (в данном случае металлом), так и образования оксида, т. е. присоединения кислорода к металлу. Наиболее распространенными простыми веществами-окислителями по отношению к металлам являются неметаллы: галогены, кислород, сера, углерод, азот и др. В результате взаимодействия металлов с такими окислителями образуются *бинарные соединения* — соединения, состоящие из двух элементов. В подавляющем большинстве бинарных соединений имеется ковалентная полярная связь с частично ионным характером. Исключение составляют фториды и хлориды *s*-металлов, а также некоторые оксиды, в которых реализуется ионная связь с частично ковалентным характером. Природа химической связи определяет свойства образующихся бинарных соединений.

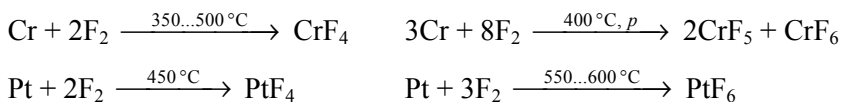
Реакция образования бинарного соединения из металла и неметалла является реакцией соединения. Реакция металла с галогеном протекает в газовой фазе или на поверхности, реакция с кислородом — горение на воздухе, реакция с серой, углеродом или фосфором — сплавление. В зависимости от активности металла и его валентных возможностей, природы неметалла, а также условий проведения реакции (температура, давление, степень измельченности реагентов и др.) при одних и тех же исходных веществах возможно образование различных продуктов.

Взаимодействие металлов с галогенами. Галогены — элементы 17-й группы Периодической системы — проявляют сильную окислительную активность, которая уменьшается по группе: F – Cl – Br – I. В общем виде взаимодействие металлов с галогенами можно описать уравнением



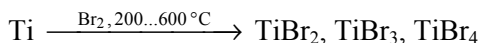
в котором M — металл, Hal — атом галогена (F, Cl, Br, I).

Рассматривая непосредственное взаимодействие каждого металла с представителем 17-й группы Периодической системы, можно отметить, что с фтором реагируют все без исключения металлы: щелочные (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) со взрывом, а такие, как магний, бериллий, алюминий, марганец, цинк, — с воспламенением в его атмосфере. Многие металлы, например хром, титан, кобальт, никель, олово, свинец, ртуть, золото, платина и другие, вступают в реакцию с фтором только при нагревании, что связано с образованием на поверхности этих металлов слоя весьма прочных фторидов, которые препятствуют дальнейшему проникновению реагента к поверхности металла. В некоторых случаях в зависимости от температуры образуются фториды различного химического состава, например:



По физико-химическим свойствам фториды металлов резко отличаются от других галогенидов.

С хлором и бромом, так же как и с фтором, реагируют все металлы. В атмосфере этих веществ воспламеняются некоторые металлы, находящиеся в мелкодисперсном состоянии. В первую очередь это относится к щелочным и щелочно-земельным металлам, а также к алюминию, цинку, сурьме, железу, олову, меди и др. Реакция взаимодействия металлов с ними протекает с выделением большого количества теплоты, скорость отвода которой ниже скорости реакции, вследствие чего металлы и воспламеняются, или, как часто говорят специалисты, «горят в атмосфере фтора и хлора». Температура реакции металлов в компактном состоянии с галогенами составляет до 300 °С для хлора Cl₂ и до 700 °С для брома Br₂. Состав образующихся хлоридов и бромидов зависит от многих факторов: активности металла, состояния его поверхности, температуры реакции и др. Хлорирование и бромирование *s*- и *p*-металлов (исключая таллий и свинец), а также некоторых *d*-металлов (например, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, вольфрама) приводит к получению соответствующих солей с высшими степенями окисления металла, тогда как большинство *d*-металлов образует галогениды со средними (ванадий, хром, молибден, технеций, рений, железо, рутений, родий, осмий, платина) и даже низшими (марганец, кобальт, никель, палладий, иридий) степенями окисления. В некоторых случаях получается смесь галогенидов различных степеней окисления в них металла, например:



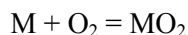
Во взаимодействие с иодом большинство металлов вступает лишь при нагревании. Температура реакции колеблется в интервале 200...700 °С и зависит от активности металла. При комнатной температуре с иодом реагиру-

ют только калий, рубидий, цезий и алюминий, последний, как правило, лишь в присутствии воды H_2O , являющейся катализатором процесса. В результате реакции с иодом I_2 всегда образуются иодиды металлов низших степеней окисления.

Взаимодействие металлов с кислородом. Кислород является первым представителем 16-й группы Периодической системы. По окислительной способности в отношении металлов он уступает только фтору и хлору. Подобно последним кислород образует соединения со всеми металлами. Основными продуктами взаимодействия большинства металлов с кислородом являются *оксиды*. Эти бинарные соединения имеют различные состав и строение, зависящие главным образом от природы металла и условий проведения реакции.

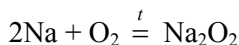
Непосредственное взаимодействие металла, находящегося в компактном состоянии, с кислородом приводит к формированию на поверхности металла оксидной пленки. Состав и свойства этой пленки определяются как активностью металла и длительностью воздействия на него кислорода, так и температурным режимом реакции. Такая пленка уже при обычных условиях (комнатная температура и сухая атмосфера) покрывает поверхность большинства металлов. Металлы в порошкообразном состоянии при воздействии на них кислорода, как правило, полностью переходят в оксид. При взаимодействии металлов любой валентности с кислородом помимо оксидов могут образовываться и такие насыщенные кислородом соединения, как *пероксиды* M_2O_2 и *супероксиды (надпероксиды)* MO_2 . В подавляющем большинстве случаев это наблюдается у очень активных металлов.

Щелочные металлы (кроме лития и натрия) образуют с кислородом супероксиды:



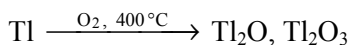
где М — К, Rb, Cs.

Следует отметить, что указанные металлы в атмосфере кислорода самовоспламеняются. При сгорании на воздухе такого металла, как натрий, образуется пероксид Na_2O_2 :

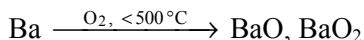


а литий при взаимодействии с кислородом всегда дает оксид состава Li_2O .

s-Металлы 2-й группы (кроме Ba) и *p*-металлы 13-й группы (кроме Tl) Периодической системы при сгорании на воздухе в интервале температур 250...800 °С образуют устойчивые оксиды состава M_mO_n , где М — Be, Mg, Ca, Sr ($m = n = 1$) или Al, Ga, In ($m = 2, n = 3$). Таллий в тех же условиях дает смесь оксидов:

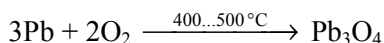
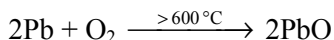


один из которых — Ti_2O_3 — является сильным окислителем. Барий при сгорании на воздухе при температуре до $500\text{ }^\circ\text{C}$ образует смесь оксида BaO и пероксида BaO_2 :



тогда как при $t > 800\text{ }^\circ\text{C}$ реакция протекает с образованием только оксида BaO .

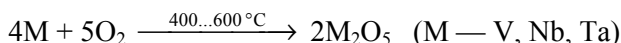
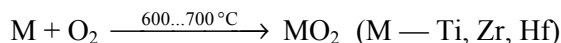
p-Металлы 14-й группы (Ge , Sn , Pb), каждый из которых способен проявлять различные степени окисления, образуют по несколько оксидов. При этом их образование подчиняется общей закономерности: устойчивость оксидов высших степеней окисления по группе уменьшается. Таким образом, при сгорании на воздухе германий и олово образуют высшие оксиды состава MO_2 , тогда как свинец в зависимости от температуры может образовывать оксиды различного состава, например:



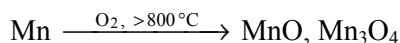
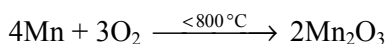
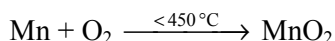
Оксид свинца Pb_3O_4 является двойным (солеподобным) оксидом $(\overset{+2}{\text{Pb}}_2 \overset{+4}{\text{Pb}})\text{O}_4$ и называется *суриком*. Подобные соединения образуют и некоторые *d*- и *f*-металлы, способные проявлять в соединениях различные степени окисления, например: железо — Fe_3O_4 ; кобальт — Co_3O_4 ; марганец — Mn_3O_4 ; уран — U_3O_8 и др. Это связано с тем, что устойчивость двойных оксидов всегда выше устойчивости простых оксидов металла независимо от степени окисления.

Как и *p*-металлы, *d*- и *f*-металлы образуют оксиды сообразно их валентным возможностям, активности и условиям проведения процесса. У большинство *d*- и *f*-металлов в компактном состоянии уже при $p^0 = 101\text{ кПа}$ и $T = 298\text{ К}$ формируется на поверхности защитная оксидная пленка. В подавляющем большинстве случаев такая пленка формируется из наиболее термодинамически устойчивого оксида (с наименьшим значением $\Delta_f G_{298}^0$). В мелкодисперсном состоянии многие *d*- и *f*-металлы, например ванадий, марганец, железо, кобальт, никель, цезий, торий, уран, плутоний и другие, пирофорны, т. е. самовоспламеняются на воздухе. Состав оксида металла, образующегося в результате горения, как правило, совпадает с составом оксида, формирующего защитную оксидную пленку.

При сгорании на воздухе *d*-металлы 3–5-й и 12-й групп Периодической системы, а также Mo , W , Rh образуют оксиды, содержащие металл в высшей степени окисления. В то же время в аналогичных условиях металлы 10-й группы (Ni , Pd) образуют оксиды с низшей степенью окисления металла (следует отметить, что это является скорее исключением). Как правило, температура окисления металла при этом находится в пределах $250\ldots 800\text{ }^\circ\text{C}$:



Известно, что чем больше у металла валентных возможностей, тем сильнее состав образующегося оксида зависит от температуры реакции. Наиболее характерным примером, подтверждающим это, является окисление марганца, который в зависимости от температуры процесса образует оксиды различного состава:



Подобным образом с кислородом реагируют медь, хром, молибден, рутений, осмий, иридий, платина.

Те металлы, которые с кислородом не взаимодействуют (серебро, золото), при высоких значениях температуры способны образовывать с ним твердые растворы. Например, при температуре 450 °C 1 см³ золота растворяет 48 мл кислорода O₂.

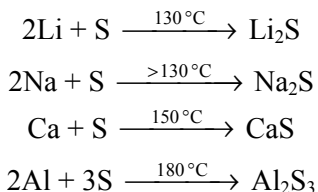
Взаимодействие металлов с серой и селеном. Важность соединений металлов с серой и селеном определяется их широким практическим применением. Так, сульфиды многих металлов, например цинка, кадмия, серебра и других, используются в органическом синтезе, в сельском хозяйстве, в электронной промышленности в качестве люминофоров, являются весьма распространенными полу- (Cu₂S, Ag₂S, ZnS, CdS, In₂S₃, GeS₂) и сверх- (La₃S₄) проводниками, а также самыми удобными (после галогенидов) соединениями переработки руд.

Селениды *p*- и *d*-металлов используются как в производстве изделий высокотемпературной электроники, так и при изготовлении фоторезисторов и фотоэлементов (HgSe, PbSe). Они также нашли широкое применение в производстве лазеров (CdSe, GaSe), люминофоров (ZnSe, BaSe), термоэлектрических материалов (Bi₂Se₃, In₂Se₃) и тензодатчиков (SnSe, PbSe). Селениды редкоземельных элементов используются как катализаторы в органическом синтезе.

Характеризуя взаимодействия металлов с серой и селеном, можно отметить, что их реакции протекают только при нагревании, причем для селена при более высокой температуре. Особо следует подчеркнуть и то, что при взаимодействии металлов с серой очень редко получают индивидуальные продукты — бинарные *сульфиды*. В подавляющем большинстве случаев

образуются их смеси, в которых присутствуют полисульфоновые системы и соединения, содержащие металлы в различных степенях окисления, и весьма устойчивые дисульфидные мостики. При взаимодействии металлов с селеном указанная особенность выражена в гораздо меньшей степени.

Сера в виде простого вещества является достаточно малоактивным веществом, и для ее участия в реакциях с металлами требуется либо подвод энергии извне, либо введение катализаторов преимущественно основной природы, например аминов. Прежде всего это необходимо для разрыва S–S-связей, имеющих в кристаллах серы. Тем не менее многие металлы, даже такие пассивные, как медь и ртуть, с ней реагируют уже при комнатной температуре. Это связано с большой термодинамической устойчивостью образующихся сульфидов. В полной мере окислительные свойства серы проявляются лишь при нагревании. Так, при температуре 130 °C и выше с нею взаимодействуют *s*-металлы (кроме бериллия) и алюминий:



При этом реакции со щелочными металлами, протекающие в среде жидкого аммиака и высококипящих растворителей, приводят к образованию полисульфидов, например $\text{Na}_2(\text{S}_n)$:



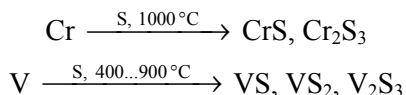
Взаимодействие большинства *p*-металлов с серой начинается при температуре 300...700 °C. В этом случае, как правило, образуются сульфиды с высшей степенью окисления металла, например:



Увеличение температуры до 800...1000 °C приводит к образованию сульфидов преимущественно с низшей степенью окисления металла:



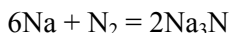
В таком же температурном интервале протекают с нею и реакции *d*-металлов, имеющих одну устойчивую степень окисления (цинк, кадмий, скандий, иттрий, никель, лантан и др.). Те *d*-металлы, которые способны проявлять несколько степеней окисления в этих условиях, как правило, образуют смесь сульфидов различного состава и строения, например:



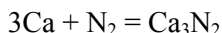
Реакции металлов с селеном в отличие от реакций с серой протекают более селективно и требуют большего нагревания. Например, такие металлы, как олово, свинец, сурьма и лантаноиды, реагируют с селеном при температуре выше 700 °С, образуя стехиометрические соединения с низшей степенью окисления в них металла.

Взаимодействие металлов с неметаллами 14-й и 15-й групп Периодической системы. Бинарные соединения с азотом, фосфором, углеродом и кремнием образует ограниченный круг металлов. Тем не менее получаемые вещества имеют большое практическое значение.

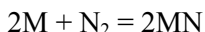
Азот, первый в 15-й группе Периодической системы, является мало-реакционноспособным веществом вследствие наличия в молекуле тройной связи между атомами и, следовательно, высокой энергии атомизации — 945 кДж/моль. При определенных условиях с азотом реагирует лишь ограниченное число металлов. Подавляющее большинство из них образует при этом солеподобные бинарные *нитриды*, как правило, имеющие состав MN и относящиеся к соединениям, не подчиняющимся законам стехиометрии. Исключением являются лишь *s*-металлы, которые дают с азотом нитриды стехиометрического состава. При этом литий реагирует при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К, тогда как остальные щелочные металлы вступают в аналогичные взаимодействия только при одновременном воздействии температуры (около 100 °С) и электрического разряда:



Для реакций щелочно-земельных металлов с азотом требуется температура уже порядка 780...800 °С:



Представители *p*- и *d*-металлов реагируют с азотом при еще больших значениях температуры — 800...1200 °С:

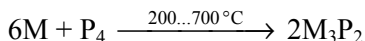


где M — Al, Sc, Y, La, Ti, Zr, V, Cr. При этом, как было отмечено выше, образуются соединения, не подчиняющиеся законам стехиометрии и обладающие металлическим характером связи.

Если нитриды *s*- и *p*-металлов являются полупроводниками, то нитриды *d*-металлов — это, как правило, проводники с высокой проводимостью, широко применяемые как абразивные, термостойкие и жаропрочные материалы, а также используемые при изготовлении твердосплавных инструментов и оборудования.

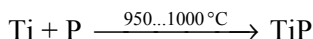
Подобно азоту в реакции с металлами вступает и его аналог по группе — фосфор, являющийся более реакционноспособным веществом. Реакции протекают при температуре от 200° (щелочные металлы) до 700 °С (*d*-металлы) с образованием, как правило, стехиометрических бинарных

фосфидов. В указанном температурном интервале фосфор сохраняет свою молекулярную структуру, поэтому реагирует в виде частиц P_4 :

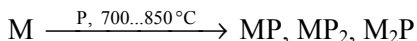


где M — Ca , Cd , Zn , чем и объясняется факт образования стехиометрических соединений.

При температуре выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ молекулы фосфора диссоциируют на атомы, и поэтому взаимодействие сопровождается образованием либо нестехиометрических соединений, например:



либо смеси фосфидов:

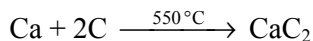
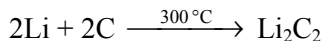


где M — V , Fe , Co .

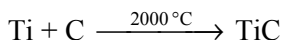
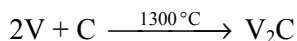
Подавляющее большинство фосфидов металлов широкого практического применения не имеют.

В реакциях металлов с углеродом и кремнием — первыми представителями 14-й группы элементов Периодической системы — описанные выше закономерности сохраняются. Углерод химически достаточно инертен, но при этом является более активным неметаллом, чем кремний. Наиболее реакционноспособными модификациями углерода в целом и по отношению к металлам являются аморфные аллотропные модификации — сажа, кокс и уголь. Продукты взаимодействия металлов с указанными модификациями — *солеобразные* (Al_4C_3 , Mg_2C , Li_2C_2 , CaC_2 , Ag_2C_2 и др.) или *металлоподобные* (Fe_3C , TiC , VC , WC и др.) *карбиды*. Первые подразделяют на *метаниды* (Al_4C_3 , Mg_2C и др. — взаимодействуют с водой с образованием метана) и *ацетилениды* (Li_2C_2 , CaC_2 , Ag_2C_2 и др. — разлагаются водой с выделением ацетилена).

Солеобразные карбиды образуются s -металлами, редкоземельными элементами и алюминием при относительно невысоких значениях температуры, например:

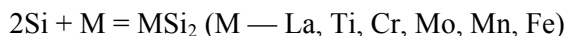
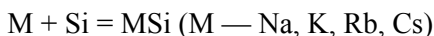


Металлоподобные карбиды образуются при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и выше d -металлами в основном 4–7-й групп и металлами семейства железа, например:

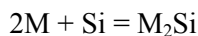


Карбиды имеют большое практическое значение. Так, солеобразные карбиды используются в лабораторной практике и в производстве, металлоподобные применяются при изготовлении чугунов, сталей, керамических, абразивных, инструментальных (WC, TiC) материалов, а также промышленных катализаторов.

Реакции металлов с кремнием осуществляются при температуре выше 600° С. Большинство из образующихся при спекании силицидов не подчиняется законам стехиометрии, например:



Исключение составляют лишь силициды лития Li_4Si , магния Mg_2Si и щелочно-земельных металлов:



где M — Ca, Sr.

Силициды применяют при изготовлении жаропрочных материалов и сплавов. Так, сплав переменного состава железа с кремнием — *ферросилиций* — используют в качестве легирующей добавки при изготовлении рессорно-пружинных, электротехнических и коррозионно-стойких сталей. Еще одним силицидом, широко применяемым в качестве сверхпроводника, является силицид ванадия V_3Si .

7♦ Взаимодействие металлов со сложными веществами-окислителями

Вода, щелочи, соли и кислоты в реакциях с металлами выступают в качестве окислителей. Поскольку указанные соединения являются сложными веществами, то функцию окислителей в них выполняют различные их составные части: атомы, ионы и другие частицы. При взаимодействии с отдельными металлами некоторые из указанных частиц могут нести и дополнительную функцию, например, выступать как комплексообразователи. Характер взаимодействия металлов со сложными веществами — окислителями определяется главным образом концентрацией раствора, его температурой, видом растворителя, а также присутствием в растворе посторонних веществ, например O_2 , CO_2 , поступающих в растворы из воздуха.

В технике приходится иметь дело с водой и водными растворами указанных выше веществ. Так, многие эксплуатируемые металлические изделия часто находятся в контакте с природной водой и практически всегда в характерной для средних широт влажной атмосфере. Широко распространены кислотное травление проката, а также очистка поверхности металлических изделий от оксидных и солевых пленок обработкой их растворами кислот и щелочей. В технологии печатных плат для получения проводящего рисунка используют процессы металлизации, сенсibilизации (передача возбуждения от одного молекулярного узла к другому) и травления. Все они, как правило, связаны с использованием водных растворов, главными компонентами которых являются различные соли.

7.1. Взаимодействие металлов с водой

Вода является самым распространенным химическим соединением в природе и находится в ней в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. В двух последних состояниях она широко применяется в различных отраслях науки и техники, например, как реагент, растворитель, хладагент, теплоноситель, рабочее тело в паровых машинах. Вода участвует в процессах гидрометаллургии, производства продуктов питания, лекарственных средств и др. Наибольшее практическое значение имеют водные растворы щелочей, кислот, солей.

Вода относится к очень слабым электролитам. При $T = 298,15 \text{ К}$ степень ее диссоциации $\alpha = 2 \cdot 10^{-7} \%$, т. е. из $5,6 \cdot 10^8$ молекул воды распадается на ионы только одна. Таким образом, можно констатировать, что вода как индивидуальное соединение находится в практически недиссоциированном состоянии, т. е. в виде молекул.

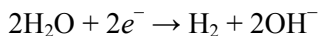
Молекулы воды, имея угловое строение и обладая значительным электрическим моментом диполя ($6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), взаимодействуют друг с другом. Взаимодействие происходит посредством атомов водорода, которые образуют объемную сетку водородных связей с атомами кислорода. Сетка состоит из изогнутых шестичленных колец и поэтому называется *гексагональной*. Соответствующую ей структуру, например льда, обозначают как гексагональную. При плавлении льда разрушается около 15 % водородных связей, так что в жидкой воде сохраняются его структурные фрагменты, называемые *ассоциатами*. При этом в ней появляются и отдельные молекулы, которые располагаются в полостях между ассоциатами и внутри них. Ассоциаты с трехмерной сеткой водородных связей сохраняются в жидкой воде при любой температуре вплоть до температуры кипения. Лишь в газовой фазе вода практически не ассоциирована, да и то лишь при невысоких значениях давления пара.

Согласно статистическим расчетам, при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К около 30 % всех молекул воды находится в виде индивидуальных частиц, а 70 % входит в состав ассоциатов. Среди последних 40 % составляют стабилизированные ассоциаты с определенной структурой (*структурированная вода*), а 30 % — случайные ассоциаты, которые не имеют определенной структуры. Отдельные молекулы воды и случайные ассоциаты в совокупности образуют *деструктурированную* воду. В структурированной воде время жизни молекул в ассоциатах больше 10^{-9} с, в деструктурированной — меньше. Таким образом, обычная чистая вода представляет собой сложную динамичную систему, в которой между всеми формами воды устанавливается равновесие.

При $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К вода проявляет себя не только как слабый электролит, но и как вещество, обладающее амфотерным характером: она служит источником ионов сразу двух видов: катиона H^+ и гидроксидного аниона OH^- . И тот и другой в водных растворах находятся в гидратированном состоянии. Первичная гидратация катиона может быть представлена рядом *катионов-гидратов*, или аквакомплексов, состава $H^+ \cdot nH_2O$, где $n = 1, 2, 3, 4$, среди которых преобладают катионы-гидраты с $n = 4$: $H^+ \cdot 4H_2O$ ($H_9O_4^+$), которые и определяют во многом химические свойства воды. Время жизни катионов-гидратов очень мало, поскольку катионы постоянно мигрируют от одних молекул воды к другим. Обычно в уравнениях для простоты указывают только катион-гидрат состава $H^+ \cdot H_2O$, или H_3O^+ , называемый *катионом гидроксония*.

С электрохимической позиции вода также проявляет двойственную природу: ее молекулы выступают в качестве окислителя благодаря присутствию водорода $\overset{+1}{H}$ и восстановителя вследствие наличия кислорода $\overset{-2}{O}$. По отношению к металлам, имеющим избыточную энергию и служащим хоро-

шими восстановителями, вода проявляет окислительные свойства. Хотя окислительные силы ее молекул и невелики ($\varphi_{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}}^0 = -0,828 \text{ В}$), для некоторых металлов этого вполне достаточно. Полуреакцию восстановления молекул воды можно записать так:

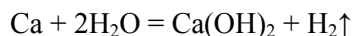
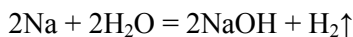


Для воды как индивидуального соединения при $p^0 = 101 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$ значение $\text{pH} = 7$. Учитывая, что в этих условиях относительное парциальное давление водорода в земной атмосфере $\tilde{p}_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$, потенциал приведенной выше полуреакции, рассчитанный по адаптированной для $T = 298 \text{ К}$ форме уравнения Нернста, составляет

$$\varphi_{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}} = -0,059\text{pH} - 0,0295\lg \tilde{p}_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 - 0,0295\lg (5 \cdot 10^{-7}) = -0,227 \text{ В}.$$

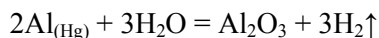
Известно, что для самопроизвольного электрохимического процесса должно выполняться условие $\varphi_{\frac{\text{ОФ}}{\text{ВФ}}} > \varphi_{\frac{\text{М}^{Z+}}{\text{М}}}$. Это означает, что потенциал окислителя, в данном случае воды, должен быть больше потенциала восстановителя — металла. Следовательно, с водой при $p^0 = 101 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$ будут реагировать те металлы, для которых значение $\varphi_{\frac{\text{М}^{Z+}}{\text{М}}}^0 < -0,227 \text{ В}$, при условии, что либо их поверхность свободна от защитных пленок (оксидных, гидроксидных, солевых и др.), либо пленки не обладают в указанных условиях защитными свойствами.

Этим условиям удовлетворяют щелочные (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) и щелочно-земельные (кальций, стронций, барий) металлы. Все они имеют на поверхности пленку оксида, которая не проявляет защитной функции. Продуктами взаимодействия этих металлов с водой являются сильное основание (щелочь) и водород:



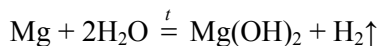
Реакции протекают уже при комнатной температуре, достаточно бурно, с выделением большого количества теплоты, реакции рубидия и цезия — еще и со взрывом.

Если с поверхности такого металла, как алюминий, удалить оксидную пленку (например, путем амальгамирования), то этот металл начинает взаимодействовать с водой уже при комнатной температуре. Процесс описывается уравнением



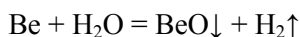
в котором $\text{Al}_{(\text{Hg})}$ — амальгама алюминия (раствор алюминия в ртути). В некоторых изданиях указывается, что продуктом такой реакции является ортогидроксид алюминия состава $\text{Al}(\text{OH})_3$, в других — метегидроксид состава $\text{AlO}(\text{OH})$. Однако, как показывают расчеты, термодинамически более выгодно образование именно Al_2O_3 .

При нагревании до $t \approx 150^\circ\text{C}$ с водой начинают реагировать магний, галлий, скандий, иттрий, марганец, лантан и лантаноиды, актиний и большинство актиноидов с образованием таких же продуктов, как у щелочных и щелочно-земельных металлов:

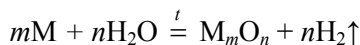


У металлов этой группы также имеется на поверхности оксидная пленка, неустойчивая при нагревании.

Если подавляющее большинство металлов реагирует с водой с образованием двух продуктов, то бериллий при кипячении в воде дает их сразу три:



При взаимодействии с водяным паром многие металлы образуют не гидроксиды, а оксиды. В общем виде уравнение протекающей при этом реакции можно представить как



где М — Sb, Zn, Cd, U, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Fe.

На рис. 7.1 приведена температурная шкала начала реакции указанных металлов с паром, описываемой приведенным выше уравнением.

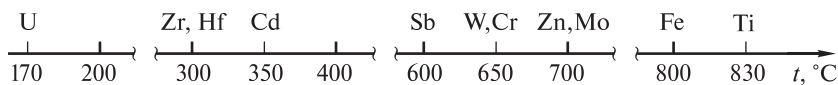
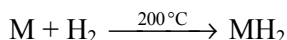
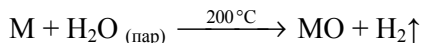


Рис. 7.1. Температура начала реакции некоторых металлов с водяным паром

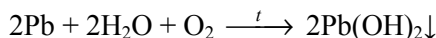
Если металл вступает в реакцию в порошкообразном состоянии, то практически вся его масса превращается в оксид. Взаимодействие металла, находящегося в компактном состоянии, приводит к образованию на его поверхности лишь слоя оксида (пленки).

В реакциях с перегретым водяным паром ($t \approx 200^\circ\text{C}$) таких щелочно-земельных металлов, как кальций и стронций, газообразный водород не вы-

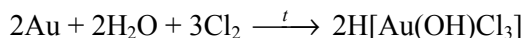
деляется, поскольку указанные металлы образуют с ним гидриды. Уравнения этих процессов имеют вид



Большую роль во взаимодействии металлов с водой играют присутствующие в ней посторонние вещества: растворенные кислород O_2 , диоксид углерода CO_2 и др. Такие металлы, как таллий, свинец, цинк, скандий, реагируют с водой при нагревании только в присутствии кислорода. При этом образуется единственный продукт — гидроксид металла:



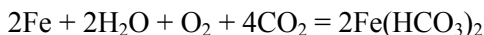
В присутствии сильных окислителей и при нагревании в водной среде неустойчиво даже золото:



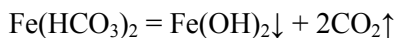
Растворимость CO_2 в воде при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К составляет $1,45$ кг/м³. В связи с этим насыщенный водяными парами воздух, особенно в осенне-зимний период, содержит большое количество CO_2 . При нахождении в таких условиях конструкций, изготовленных из свинца, висмута, меди, цинка или из сплавов, содержащих эти металлы, на их поверхности образуются «рыхлые» пленки основных солей — гидроксокарбонатов, например:



В аналогичных условиях такой металл, как железо, образует на поверхности не основную, а кислую соль:



Последняя является неустойчивой и разлагается уже при незначительном нагревании ($t > 30^\circ\text{C}$):



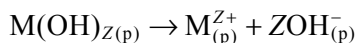
Ни при каких условиях не вступают в реакцию с водой индий, германий, олово, серебро, ртуть, ванадий, ниобий, тантал, технеций, рений, кобальт, никель и металлы платиновой группы.

7.2. Взаимодействие металлов со щелочами и солями

При всем многообразии реакций, которые отражают химические свойства металлов, взаимодействие их с такими классами соединений, как щелочи и соли, является весьма специфичным. Возможность осуществления

указанных взаимодействий зависит не только от положения металла в электрохимическом ряду напряжений, но и от состояния его поверхности, концентрации водного раствора и свойств образующихся соединений. Как правило, реакции металлов со щелочами и солями в водных растворах многостадийны и сопровождаются побочными процессами. Тем не менее, несмотря на специфичность и избирательность, эти взаимодействия имеют широкое применение в таких областях производства, как гидрометаллургия, литейное производство, стекольная промышленность. Реакции металлов со щелочами лежат в основе процессов травления, полирования поверхности металлических деталей, нанесения конверсионных покрытий.

Поведение металлов в растворах и расплавах щелочей. Щелочами называют растворимые в воде гидроксиды металлов. Это гидроксиды щелочных (LiOH, NaOH, KOH, RbOH и CsOH) и щелочно-земельных (Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ и Ba(OH)₂) металлов, а также гидроксид таллия TlOH. Гидроксиды металлов являются твердыми веществами с ионной кристаллической решеткой и температурой плавления 350...470 °С. Некоторые гидроксиды, например Ca(OH)₂, при нагревании разлагаются, не достигнув температуры плавления. Все они ведут себя как сильные электролиты не только в растворах, но и в расплавах, полностью диссоциируя на ионы:

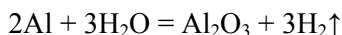


где M — Li, Na, K, Rb, Cs ($Z = 1$); Ca, Sr, Ba ($Z = 2$).

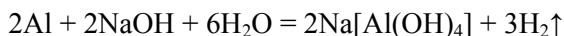
Водные растворы гидроксидов металлов имеют щелочную реакцию среды ($pH > 7$). Содержащиеся в таких растворах анионы OH^{-} находятся в гидратированном состоянии в виде анионов-гидратов состава $OH^{-} \cdot mH_2O$.

Во взаимодействие со щелочами в их растворах вступает весьма ограниченное число металлов. Это объясняется следующим. Известно, что растворение в воде щелочей приводит к образованию растворов с большой концентрацией в них ионов OH^{-} . Эти ионы, действуя на поверхность металла, покрытую оксидной пленкой, вызывают растворение только тех пленок, которые образованы амфотерными оксидами. Металлов, оксиды и гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами, немного. Это в основном металлы, располагающиеся в Периодической системе на диагонали амфотерности или ниже ее. К их числу относятся Be, Al, Ga, Zn, Sn, Pb и некоторые другие. Все они реагируют со щелочами в их водных растворах при комнатной или сравнительно невысокой (до 80 °С) температуре. Из приведенного перечня ясно, что это в основном p -металлы. Такой металл, как Zn, принадлежит к группе d -металлов. Из строения его электронной оболочки в основном ($3d^{10}4s^2$) и возбужденном ($3d^{10}4s^14p^1$) состояниях ясно, что $3d$ -подуровень заполнен полностью. Расположенные на нем электроны не принимают участия в образовании химических связей. Именно поэтому во взаимодействии со щелочами проявляется его большое сходство с p -металлами.

Взаимодействие указанных металлов со щелочами в их растворах можно представить в виде двух последовательных реакций: 1) растворение в щелочи поверхностной пленки амфотерного оксида с образованием комплексной гидроксополи; 2) повторное образование оксидной пленки в результате взаимодействия металла с водой — растворителем щелочного раствора; например, для алюминия



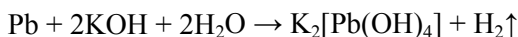
Сложив эти уравнения, получают суммарное, описывающее процесс в целом:



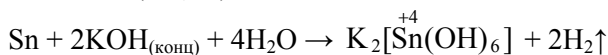
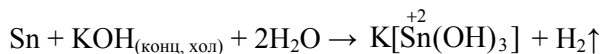
Из этого уравнения ясно, что одним из продуктов реакции является водород, имеющий в данном случае очень высокую степень чистоты. Приведенная реакция лежит в основе лабораторного способа получения водорода, а в промышленности используется для травления поверхности деталей из алюминия и его сплавов. Другим продуктом этой реакции является комплексная соль, в которой образующийся ион металла входит в состав комплексного аниона. Такие соли существуют исключительно в водных растворах, для которых $\text{pH} > 10$.

Необходимо отметить, что число групп OH^- , координированных вокруг центрального иона металла, в большинстве случаев равно четырем, т. е. КЧ = 4. Такое значение КЧ определяется валентными возможностями образующихся катионов (Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), имеющих низшую степень окисления. Однако в некоторых изданиях отмечается, что при большой концентрации щелочи в растворе возможно образование малоустойчивых комплексных соединений с КЧ = 6, например $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

Несмотря на подобие реакций металлов со щелочами, существуют различия в реакциях даже металлов одной группы. Так, при растворении свинца независимо от температуры и концентрации раствора щелочи образуются только тетрагидроксоплюмбаты (II):



тогда как олово в зависимости от условий проведения реакции дает продукты с различными степенями окисления и, как следствие, с различным числом лигандов — OH^- -групп, например:



Как следует из приведенных суммарных уравнений, взаимодействие металла со щелочью в растворе сводится фактически к реакции металла

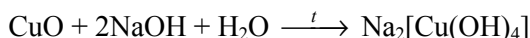
с водой. Щелочь требуется исключительно для растворения защитной оксидной пленки. Исходя из значений потенциалов водородного электрода при $pH = 10$ и $p_{H_2} = 10^{-5}$ атм и, например, стандартного алюминиевого электрода с $\varphi_{\frac{[Al(OH)_4]^-}{Al}}^0 = -2,35$ В, можно определить

$$E = \varphi_{\frac{H^+}{H_2}} - \varphi_{\frac{[Al(OH)_4]^-}{Al}}^0 = -0,059 \cdot pH - 0,02951 \lg \tilde{p}_{H_2} - \varphi_{\frac{[Al(OH)_4]^-}{Al}}^0 =$$

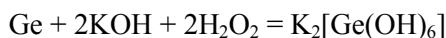
$$= -0,059 \cdot 10 + 0,148 - (-2,35) = 1,91 \text{ В} > 0.$$

Значение $E > 0$, полученное в результате расчета, подтверждает возможность самопроизвольного протекания процесса.

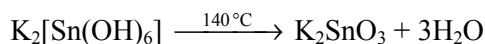
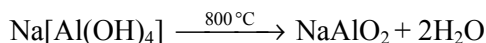
Некоторые металлы, несмотря на амфотерный характер поведения их соединений, со щелочами не взаимодействуют. Например, при помещении медного образца в раствор щелочи поверхностная оксидная пленка растворяется, тогда как медь в реакцию не вступает, т. е. не растворяется:



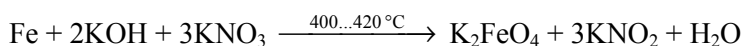
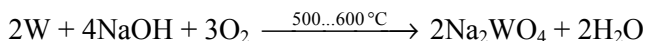
К числу металлов с подобным поведением в растворах щелочей относятся также германий, сурьма, золото, кобальт, никель и марганец. Тем не менее растворение некоторых из приведенных металлов в таких растворах все-таки возможно, но лишь в присутствии в них окислителей, например:



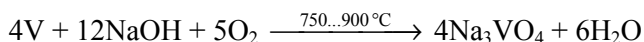
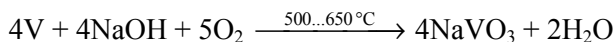
При нагревании гидроксо солей они разлагаются с образованием устойчивых средних солей, содержащих ионы металла и в катионе, и в анионе. Так, тетрагидроксоалюминат натрия $Na[Al(OH)_4]$ при нагревании превращается в метаалюминат натрия $NaAlO_2$, а гексагидроксостаннат (IV) калия $K_2[Sn(OH)_6]$ — в станнат калия K_2SnO_3 :



Соли такого состава можно получить реакциями ряда металлов (например, молибдена, вольфрама, ванадия, рения, железа, кобальта, рутения и др.) со щелочами в присутствии сильных окислителей (O_2 , Cl_2 , нитраты, хлораты и т. д.):



В некоторых случаях, при этом в зависимости от температурного режима, образуются различные по составу соли, например:



Следует особо подчеркнуть, что в реакциях сплавления металлов со щелочами гидроксосоли никогда не образуются.

Поведение металлов в растворах и расплавах солей. Подавляющее большинство солей являются сильными электролитами, полностью диссоциируя на ионы в водных растворах и расплавах. Соли бывают средними (или нормальными), кислыми, основными, двойными и комплексными. Большее практическое значение для техники и технологии имеют соли первых двух типов. Так, электролизом растворов и расплавов средних солей получают многие металлы. Образование малорастворимых средних и кислых солей лежит в основе процессов формирования на поверхности металлических изделий конверсионных покрытий (процессы фосфатирования, хроматирования и др.). Помимо этого важными для промышленности являются процессы травления, многие из которых протекают с участием солей, содержащих ионы металлов в высшей степени окисления.

Свои особенности имеет поведение металлов в растворах и расплавах не только щелочей, но и солей; оно зависит от следующих факторов:

- а) взаимного расположения взаимодействующих металла и катиона металла, образующего соль, в электрохимическом ряду напряжений;
- б) вида и природы аниона соли;
- в) растворимости солей в воде;
- г) различных побочных процессов (гидратация, гидролиз и т. п.), возникающих в таких системах, а также от некоторых других факторов.

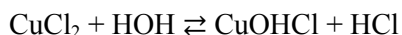
Известно, что каждый последующий металл электрохимического ряда напряжений вытесняется предыдущим из раствора его соли, т. е. металлы с меньшим значением стандартного электродного потенциала $\varphi_{M^{Z+}}^0$ вытесня-

ют из водных растворов солей металлы с бóльшим значением. На этом основаны гидрометаллургические методы выделения металлов. Многие металлы взаимодействуют в растворах с солями других металлов, иногда в присутствии окислителей, но не в соответствии с указанной закономерностью (без выделения менее активного металла в качестве одного из продуктов реакции), а с образованием в качестве продуктов растворимых комплексных соединений. Такие процессы более характерны для *d*-металлов, атомы и ионы которых обладают большой комплексообразующей способностью в силу особенностей строения электронной оболочки их атомов.

Приведем несколько характерных примеров, подтверждающих изложенное выше.

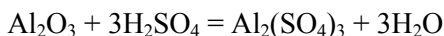
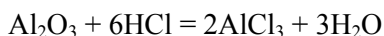
При погружении алюминиевого образца с окисленной поверхностью в водные растворы солей меди ($CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$) наблюдается сле-

дующее. Поскольку эти соли относятся к группе средних солей, образованных катионом слабого основания и анионами сильных кислот, то в воде все они подвергаются гидролизу по катиону:



так что в водных растворах часть их находится в гидролизованном состоянии.

Видно, что одним из продуктов гидролиза является соответствующая аниону соли кислота, т. е. водные растворы приведенных выше солей условно можно рассматривать и как разбавленные растворы минеральных кислот: хлороводородной HCl , серной H_2SO_4 и азотной HNO_3 соответственно. При этом в первых двух растворах кислоты являются окислителями вследствие наличия катионов водорода H^+ , в последнем растворе окислительные свойства кислоты обусловлены присутствием ионов NO_3^- . При помещении окисленного с поверхности образца алюминия в первые два раствора вначале растворяется оксидная пленка:

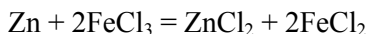


Причем для CuCl_2 скорость процесса существенно больше, поэтому *индукционный период* — время, в течение которого не наблюдается заметных изменений в системе, — значительно короче. Это связано с активирующим действием анионов Cl^- , которые, адсорбируясь на поверхности оксидной пленки, вытесняют из нее кислород и этим способствуют быстрому началу окисления алюминия и дальнейшему интенсивному его протеканию по двум параллельным реакциям:



Как следует из приведенных уравнений, выделение пузырьков газа и образование на алюминиевом образце красно-бурого осадка меди являются характерными изменениями, происходящими в подобных системах. В водном растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ таких изменений не наблюдается. Это связано с тем, что в указанном растворе оксидная пленка на алюминии не растворяется и алюминий не доступен для дальнейшего окисления.

Сходное поведение образцов алюминия наблюдается и в водных растворах солей цинка (ZnCl_2 , ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), образцов цинка в водных растворах рассмотренных ранее солей меди либо в водных растворах солей $\text{Fe}(\text{II})$. Однако взаимодействие цинка с водным раствором, содержащим ионы Fe^{3+} , не приводит к выделению железа в свободном состоянии. Вместо него образуется его соль:



Это объясняется бóльшим значением электродного потенциала $\varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}}^0 = 0,771 \text{ В}$, отвечающего процессу $\text{Fe}^{3+} + 1e^- = \text{Fe}^{2+}$, по сравнению со значением $\varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}}}^0 = -0,058 \text{ В}$, соответствующим реакции образования свободного железа. Из приведенных данных следует, что процесс образования двух солей термодинамически более вероятен:

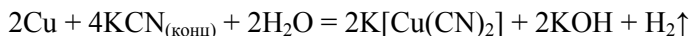
$$E^0 = \varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}}^0 - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 = 0,771 - (-0,764) = 1,535 \text{ В},$$

нежели осаждение металла:

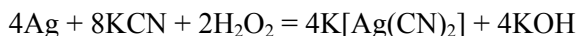
$$E^0 = \varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}}}^0 - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 = -0,058 - (-0,764) = 0,706 \text{ В}.$$

Таким образом, описанные выше процессы протекают в водных растворах, содержащих катионы *p*- и *d*-металлов, при взаимодействии с ними металлов, для которых значение $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 > -2,5 \text{ В}$. При $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 \leq -2,5 \text{ В}$ металлы, в основном щелочные и щелочно-земельные, в водных растворах других солей по приведенной выше схеме не реагируют. Для них термодинамически более выгоден процесс взаимодействия с молекулами растворителя, т. е. с водой, а не с содержащимися в растворе катионами металла.

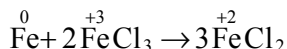
Некоторые пассивные металлы и металлы средней активности довольно хорошо растворяются в водных растворах солей *s*-металлов с образованием устойчивых комплексных соединений. Такие реакции протекают уже при комнатной температуре. Например, медь и цинк растворяются в концентрированных растворах цианидов:

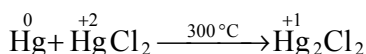


Подобные процессы начинают быстрее протекать при наличии в растворе окислителей (O_2 , H_2O_2 , KClO_3 и др.). Так, кадмий, серебро и золото реагируют достаточно интенсивно в растворах цианидов в присутствии пероксида водорода:

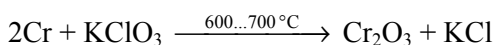
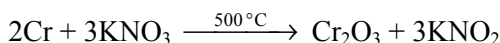


Небольшое число *d*-металлов взаимодействует в растворах с собственными солями, в которых их атомы находятся в высших степенях окисления. При этом происходит усреднение степени окисления атомов металла, т. е. *контрпропорционирование*. Продуктами таких превращений являются соли, содержащие атомы металлов в промежуточной степени окисления, например:

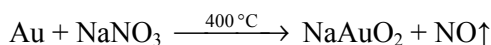
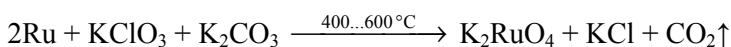
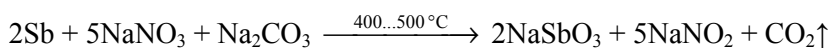




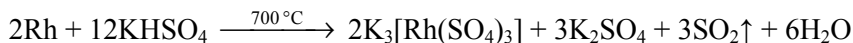
Такие металлы, как хром, сурьма, марганец, золото, металлы платиновой группы, вступают в реакции не только в растворах, но и в расплавах солей (нитратов, гидросульфатов, хлоратов и др.), проявляющих сильные окислительные свойства. Продуктами такого взаимодействия бывают как оксиды:



так и соли, аналогичные по составу тем, которые получаются при сплавлении металлов со щелочами:



Иногда сплавление металлов с солями сопровождается образованием комплексных соединений, которые, как правило, являются малоустойчивыми в водных растворах веществ. Характерным примером может служить сплавление родия и иридия с гидросульфатом калия:



Следует отметить, что последний пример является скорее исключением, нежели подтверждением общей закономерности.

7.3. Общая характеристика неорганических кислот.

Взаимодействие металлов с кислотами — слабыми окислителями

Кислотами называют соединения, молекулы которых содержат атомы водорода, способные замещаться атомами металла с образованием солей. По электрохимическим свойствам кислоты представляют собой электролиты, образующие в водных растворах только катионы водорода H^+ . Последние в таких растворах находятся, как отмечалось ранее, в гидратированном состоянии. В реакциях с металлами кислоты всегда выступают в качестве окислителей. Характер взаимодействия определяется главным образом видом кислоты (кислота — слабый или сильный окислитель), концентрацией ее раствора, температурой и активностью металла.

Классификация и общая характеристика неорганических кислот.

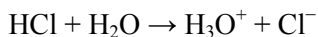
Неорганические, или минеральные, кислоты по характеру действия их водных растворов на металлы подразделяют на две группы:

1) кислоты, в водных растворах которых окислителем являются катионы водорода, образующиеся в результате диссоциации молекул. К этой группе относятся галогеноводородные (HF, HCl, HBr и HI) кислоты в любой концентрации их растворов, а также серная H₂SO₄ и ортофосфорная H₃PO₄ кислоты в их разбавленных растворах. Поскольку катионы водорода, находящиеся в водных растворах в виде катионов-гидратов, обладают слабыми окислительными свойствами, то эти кислоты часто условно называют «кислоты — слабые окислители» или «кислоты-неокислители»;

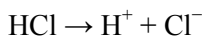
2) кислоты, в водных растворах которых в качестве окислителя выступают либо их молекулы, либо образующиеся в результате их диссоциации анионы. Эту группу представляют азотная кислота HNO₃⁺⁵ в растворах любой ее концентрации, а также серная H₂SO₄⁺⁶ и селеновая H₂SeO₄⁺⁶ кислоты в их концентрированных растворах. Поскольку молекулы (анионы) этих кислот содержат атом элемента (N, S, Se) в его наивысшей (+5, +6) степени окисления, то окислительные свойства кислот этой группы по сравнению с кислотами первой группы значительно сильнее. Чтобы это подчеркнуть, кислоты второй группы условно именуют «кислоты — сильные окислители» или просто «кислоты-окислители».

Среди перечисленных неорганических кислот первой и второй групп наибольшее практическое значение для техники имеют хлороводородная HCl, серная H₂SO₄ и азотная HNO₃ кислоты. Они чаще всего используются в виде водных растворов, как разбавленных, так и концентрированных.

1. Хлороводородная кислота HCl — это водный раствор хлороводорода HCl. Растворение его в воде является экзотермическим процессом. С водой HCl образует азеотропную (нераздельнокипящую) смесь, ее концентрация 20,22 % (масс.), температура кипения 108,6 °С. Растворы HCl с концентрацией 7...10 % (масс.) условно считают разбавленными, а с концентрацией более 20...24 % (масс.) — концентрированными. В продажу обычно поступают растворы с 28...38 или (чаще) 35...36 % (масс.) HCl, называемые *соляной* кислотой и представляющие собой бесцветную дымящую на воздухе жидкость. Растворы HCl любой концентрации являются растворами сильного электролита, находящегося практически в полностью диссоциированном состоянии:

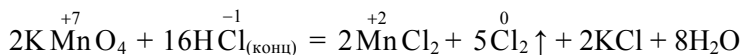
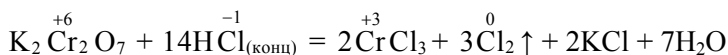
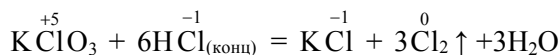
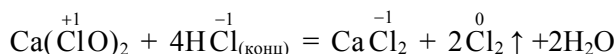
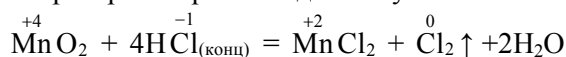


или в упрощенном виде

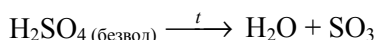


Молекула HCl состоит из атомов водорода в его высшей (+1) и хлора в его низшей (–1) степенях окисления. В водных растворах любой концен-

трации хлороводородная кислота может быть как окислителем вследствие наличия катионов водорода H^+ , так и восстановителем из-за присутствия анионов Cl^- . Во втором качестве она выступает только в концентрированных растворах, да и то если в них присутствуют такие сильные окислители, как MnO_2 , PbO_2 , $Ca(ClO)_2$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$. Это ее свойство широко используется в лабораторной практике для получения газообразного хлора:



2. *Серная* кислота H_2SO_4 в безводном (100 % (масс.)) состоянии при комнатной температуре — бесцветная, без запаха, очень вязкая и весьма гигроскопичная жидкость с температурой кипения 296,2 °С, которая практически не содержит ионов и поэтому не проводит электрический ток. При нагревании она частично разлагается с выделением оксида серы (VI) SO_3 ; перегоняется в виде азеотропной смеси (98,3 % (масс.) H_2SO_4). При более высоких значениях температуры (около 450 °С) полностью разлагается по уравнению

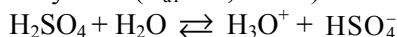


Серная кислота хорошо растворяет оксид серы (VI) SO_3 , часть которого находится в ней в форме *дисерной* кислоты $H_2S_2O_7$, образующейся по реакции



Получающаяся при этом маслянистая техническая смесь из H_2SO_4 , $H_2S_2O_7$ и избыточно растворенного SO_3 , дымящаяся на воздухе, называется *олеумом*. Состав олеума указывают по содержанию SO_3 (сверх моногидрата $SO_3 \cdot H_2O$, т. е. 100 % (масс.) H_2SO_4). Безводная серная кислота неограниченно смешивается с водой с образованием моно-, ди- и тетрагидратов $H_2SO_4 \cdot nH_2O$, где $n=1, 2, 4$ соответственно. При этом раствор сильно разогревается, что сопровождается его разбрызгиванием. Чтобы этого избежать, при разбавлении H_2SO_4 следует вливать кислоту в воду, перемешивая раствор, а не наоборот.

В концентрированных растворах (более 90 % (масс.)) H_2SO_4 находится преимущественно в малоионизированном состоянии, незначительно диссоциируя лишь по первой ступени ($K_{a1} = 2,7 \cdot 10^{-4}$):

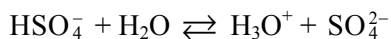


или упрощенно

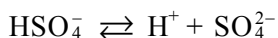


Эти растворы, так же как и безводная кислота, плохо проводят электрический ток вследствие низкого содержания в них ионов.

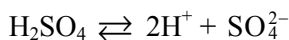
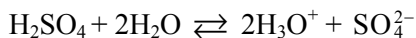
В разбавленных же растворах H_2SO_4 ведет себя как очень сильная двухосновная кислота, практически полностью распадаясь на ионы по первой ступени и диссоциируя обратимо как электролит средней силы по второй ступени ($K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$):



или упрощенно



Уравнение, где учтена гидратация катионов H^+ , и упрощенное уравнение суммарного процесса (диссоциация по обеим ступеням) имеют вид:

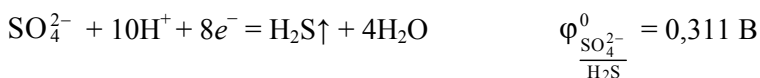
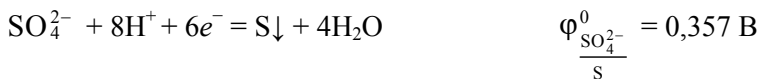
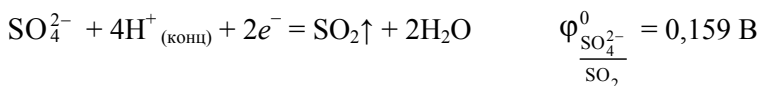
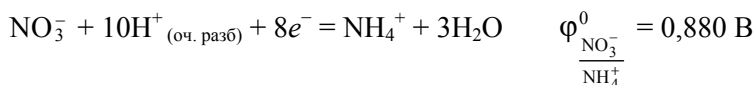
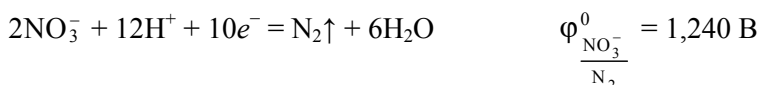
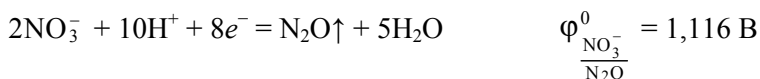
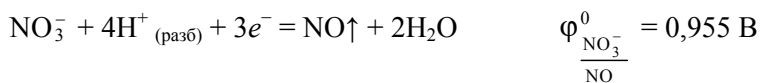
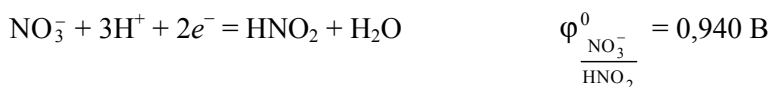
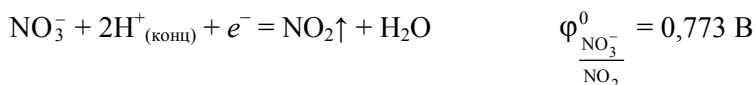


Молекула H_2SO_4 в отличие от молекулы HCl содержит атомы сразу двух элементов — водорода и серы в их наивысших (+1 и +6 соответственно) степенях окисления, поэтому серная кислота может быть только окислителем. При этом в разбавленных растворах она выступает как окислитель вследствие наличия катионов H^+ , образующихся в результате диссоциации ее молекул, а в концентрированных — благодаря присутствию атомов S^{+6} кислотного остатка, а точнее молекул H_2SO_4 , либо анионов HSO_4^- , образующихся в небольшом количестве в результате ее незначительной диссоциации по первой ступени в таких растворах.

3. Безводная (100 % (масс.)) *азотная* кислота HNO_3 представляет собой бесцветную, весьма гигроскопичную и сильно пахнущую жидкость с температурой кипения $82,6^\circ\text{C}$. На свету она постепенно приобретает бурую (красно-коричневую) окраску вследствие разложения с образованием высших оксидов азота, среди которых и окрашенный в бурый цвет диоксид азота NO_2 . Получающуюся при этом жидкость называют «дымящей» азотной кислотой. Азотная кислота хорошо растворяет оксиды азота, неограниченно смешивается с водой, образуя при этом гидраты состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Она перегоняется при атмосферном давлении в виде азеотропной смеси (68,4 % (масс.) HNO_3 , $t_{\text{кип}} = 121,9^\circ\text{C}$). Промышленностью выпускаются растворы HNO_3 с концентрацией 97...98, 58...60 и 47 % (масс.).

В жидком состоянии HNO_3 сильно автоионизирована, в ее концентрированных растворах значительно содержание молекул. В отличие от H_2SO_4

азотная кислота в растворах любой концентрации ведет себя как окислитель только вследствие наличия ионов NO_3^- , образующихся в результате ее диссоциации как сильного электролита. Сравнив значения восстановительных потенциалов ионов NO_3^- и SO_4^{2-} , можно увидеть, что HNO_3 является более сильным, нежели H_2SO_4 , окислителем:



Поведение металлов в водных растворах кислот — слабых окислителей. К характерным особенностям поведения металлов в растворах кислот этой группы относятся:

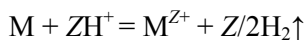
1) реагирование с указанными кислотами только тех металлов, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, т. е. активных и средней активности металлов, для которых $\varphi^0_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}} < 0$, причем металлы переменной валентности (германий, титан, хром, железо, кобальт,

никель, олово и др.) окисляются этими кислотами, как правило, до низших степеней окисления;

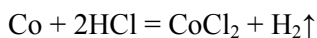
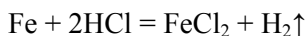
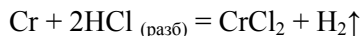
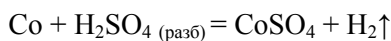
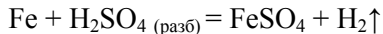
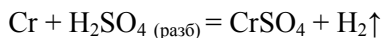
2) образование в качестве одного из продуктов реакции молекулярного водорода, так как кислоты этой группы в их водных растворах являются окислителями только вследствие наличия катионов водорода H^+ ;

3) более энергичное, чем в воде, окисление металлов ионами водорода в растворах этих кислот, о чем свидетельствуют значения стандартной энергии Гиббса реакций $\Delta_r G_{298}^0$; при этом число взаимодействующих с указанными кислотами металлов больше, чем с водой, так как повышение концентрации катионов H^+ приводит к увеличению значения потенциала системы: $2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$; к тому же избыток водородных катионов, препятствуя образованию гидроксидов, способствует переводу металла в состояние свободного катиона.

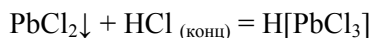
Ионно-молекулярная форма уравнения, описывающего в общем виде взаимодействие металлов с кислотами этой группы, выглядит как

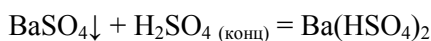
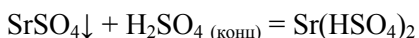
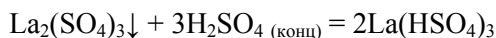
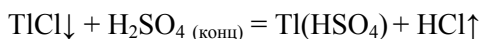
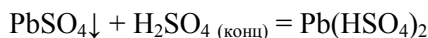


Ниже приведены примеры конкретных взаимодействий:

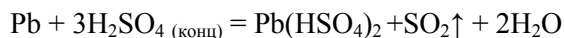
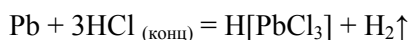


Такие металлы, как свинец, таллий, стронций, барий и некоторые другие, практически не взаимодействуют с HCl или с H_2SO_4 либо и с той, и с другой одновременно в их разбавленных растворах. Причиной служит образование на поверхности металлов пленки (слоя) плохо растворимого продукта: нерастворимых или малорастворимых средних солей — хлоридов и сульфатов этих металлов ($PbCl_2$, $TlCl$, $PbSO_4$, $La_2(SO_4)_3$, $SrSO_4$, $BaSO_4$), изолирующей поверхность металла от окружающей среды (см. на с. 348–349 табл. П5 растворимости некоторых веществ). В результате реакция приостанавливается. Однако если указанные металлы с солевыми пленками поместить в концентрированные растворы HCl и H_2SO_4 , то реакция возобновляется, причем протекает достаточно интенсивно. Это связано с растворением пленок в таких растворах, описываемым следующими уравнениями:





Образование хорошо растворимых кислых солей и комплексных кислот позволяет понять сущность и причину возможного взаимодействия указанных металлов с HCl и H_2SO_4 в их концентрированных растворах. Ниже в качестве доказательства приведены уравнения реакций свинца с растворами кислот:



Это следует учитывать при работе с такими растворами HCl и H_2SO_4 , в которых перечисленные выше металлы оказываются нестойкими и поэтому подвергаются растворению.

7.4. Поведение металлов в водных растворах кислот — сильных окислителей и в смесях концентрированных растворов кислот

Кислоты — сильные окислители по сравнению с кислотами — слабыми окислителями обладают намного большей окислительной активностью. По этой причине с кислотами — сильными окислителями взаимодействует гораздо большее число металлов. Однако имеются металлы, которые не реагируют с этой группой кислот, хотя с более слабыми по окислительной активности кислотами — слабыми окислителями они успешно взаимодействуют. Причина кроется в явлении, получившем название *пассивация* — образование на поверхности плотной защитной оксидной пленки, препятствующей дальнейшему протеканию реакции.

Смеси концентрированных растворов кислот — сильных окислителей либо кислот — слабых окислителей часто воздействуют на металлы эффективнее, особенно если в составе смесей содержатся ионы-лиганды, обладающие высокой комплексообразующей способностью. Поэтому в смесях кислот растворяются практически все известные металлы.

Взаимодействие металлов с кислотами — сильными окислителями. Характерными особенностями взаимодействия металлов с кислотами этой группы являются следующие:

1) окислительные свойства этих кислот таковы (потенциалы восстановления ионов NO_3^- и SO_4^{2-} больше электродного потенциала $\varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}^0$), что

при действии их растворов на металлы водород не выделяется;

2) достаточно сильные окислительные свойства этих кислот позволяют окислять:

– металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений не только левее, но и правее водорода ($\varphi_{\frac{\text{M}^{z+}}{\text{M}}}^0 > 0$);

– такие неметаллы, как сера, фосфор, углерод;

– некоторые сложные вещества (в частности, оксиды и сульфиды металлов).

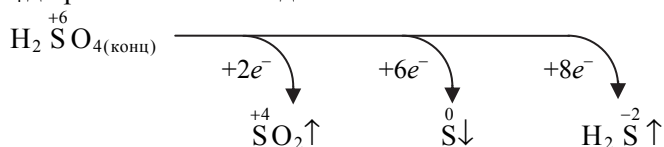
При этом все металлы переменной валентности (исключая свинец) окисляются кислотами этой группы до высшей степени окисления, а неметаллы — либо до кислоты (если последняя устойчива), либо до ангидрида этой кислоты (если кислота неустойчива); если в растворах указанных кислот растворять оксид металла, в котором он находится в низшей степени окисления, то происходит дальнейшее окисление металла (до более высокой степени окисления);

3) некоторые активные и средней активности металлы при обычных условиях (комнатная температура и атмосферное давление) не взаимодействуют с H_2SO_4 и HNO_3 в их концентрированных растворах, несмотря на высокую окислительную активность, по причине пассивирования; это явление широко используется в технике для защиты металлов от коррозии; после обработки металлов в таких растворах они больше не взаимодействуют с другими кислотами;

4) эти кислоты в зависимости от активности металла (или какого-либо другого восстановителя), концентрации и температуры их растворов могут восстанавливаться до различных соединений, соответствующих разным степеням окисления центрального атома кислотного остатка, причем чаще всего протекают параллельные процессы, приводящие к образованию смеси соединений восстановления. В уравнениях реакций в качестве продукта принято указывать то соединение, которое получается в большей массе, поэтому эти уравнения носят условный характер. Таким образом, не следует удивляться, встретив в разных учебниках уравнения реакций с различными соединениями восстановления для, казалось бы, одного и того же случая — ведь речь идет о параллельно протекающих реакциях, приводящих одновременно к образованию разных продуктов.

В концентрированных растворах H_2SO_4 поведение металлов иное, нежели в разбавленных. С ней реагируют в таких ее растворах практически любые металлы: активные, средней активности и пассивные (например,

медь, ртуть, серебро и другие при нагревании). Окисляясь, они восстанавливают H_2SO_4 до различных ее соединений:

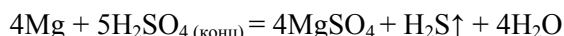


Глубина восстановления зависит главным образом от активности металла: чем левее он располагается в электрохимическом ряду напряжений, тем полнее восстановление (рис. 7.2).

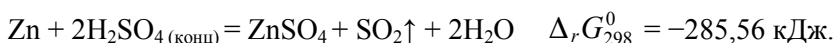
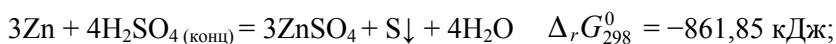
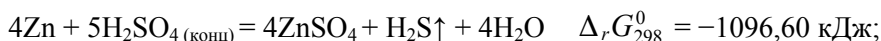


Рис. 7.2. Схема, иллюстрирующая соответствие между активностью металла и преобладающим продуктом восстановления молекул H_2SO_4 в ее концентрированных растворах

На рисунке видно, что активные металлы восстанавливают H_2SO_4 преимущественно до сероводорода H_2S :

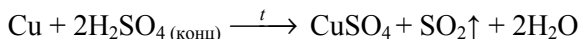


Металлы средней активности могут восстанавливать H_2SO_4 как до H_2S , так и до серы S или диоксида серы SO_2 , например:



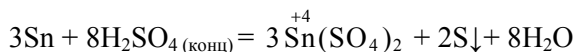
Все три реакции термодинамически возможны, так как имеют отрицательные значения энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0 < 0$), но реакция, протекающая с образованием H_2S , предпочтительнее: для нее $\Delta_r G_{298}^0$ имеет наименьшее значение. Однако, как показывает практика, преобладающим соединением восстановления для этих металлов все же является сера, хотя среди продуктов содержатся и примеси H_2S и SO_2 .

Восстановление H_2SO_4 пассивными металлами в ее концентрированных растворах осуществляется лишь до SO_2 :



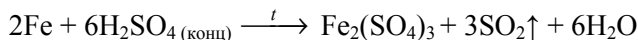
Среди этой группы металлов ни при каких условиях с H_2SO_4 не взаимодействуют благородные металлы (исключая только палладий), поскольку обладают очень слабыми восстановительными свойствами.

Свинец окисляется серной кислотой в ее концентрированных растворах не до высшей степени окисления, характерной в этих условиях для металлов переменной валентности, например для аналога свинца — олова

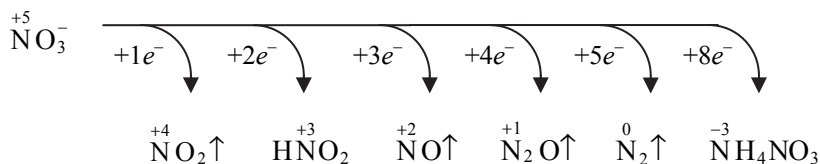


а до низшей (+2), как в разбавленных растворах H_2SO_4 . При этом образуется не средняя малорастворимая соль PbSO_4 , а кислая хорошо растворимая соль (уравнение реакции см. в п. 7.3).

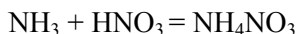
В концентрированных растворах H_2SO_4 комнатной температуры пассивации подвергаются из активных металлов — алюминий и такие металлы средней активности, как титан, хром, ванадий, железо, никель и некоторые другие. Большое практическое значение имеет пассивация железа, благодаря чему концентрированные растворы H_2SO_4 можно хранить и перевозить в емкостях из обычной нелегированной стали. В концентрированных горячих растворах H_2SO_4 пассивации указанных металлов не происходит, поэтому при нагревании они взаимодействуют с этой кислотой, например:



Азотная кислота в отличие от серной в растворах любой концентрации ведет себя как окислитель только вследствие наличия ионов NO_3^- , образующихся в результате ее диссоциации как сильного электролита. Являясь более сильной кислотой, чем $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, HNO_3 взаимодействует практически со всеми металлами, за исключением золота и платиновых металлов. Поскольку потенциалы восстановления ее анионов значительно больше потенциала восстановления катионов водорода, то при взаимодействии металлов с HNO_3 водород ни при каких условиях не выделяется. Продуктами реакций в этом случае являются соль (нитрат металла в его высшей степени окисления; исключение составляет опять-таки свинец), вода и смесь соединений восстановления ионов NO_3^- (NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_4NO_3):



Среди указанных соединений нет аммиака, так как он, взаимодействуя с HNO_3 по реакции



образует нитрат аммония. При этом чем выше активность металла и меньше концентрация раствора HNO_3 , тем ниже степень окисления азота в продукте восстановления, образующемся в больших количествах (рис. 7.3).

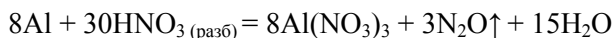


Рис. 7.3. Схема, иллюстрирующая соответствие между активностью металла и преобладающим продуктом восстановления ионов NO_3^- в разбавленных и концентрированных растворах HNO_3

С термодинамической точки зрения (см. с. 205) наиболее вероятным продуктом восстановления должен быть азот N_2 , но по кинетическим причинам, которые до настоящего времени до конца не выяснены, преобладают оксиды: NO в разбавленных растворах и NO_2 в концентрированных. Все сказанное о соединениях восстановления ионов NO_3^- относится к случаю, когда реакционная система изолирована. Если это не так, может происходить их окисление компонентами окружающей среды, например, кислородом воздуха при контакте системы с земной атмосферой (при этом образующийся NO может переходить в NO_2).

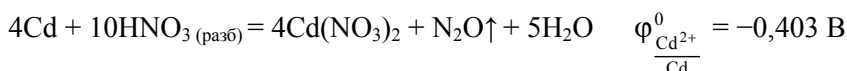
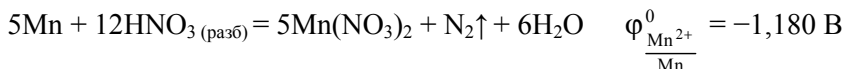
Для разбавленных растворов HNO_3 , как следует из рис. 7.3, вид продукта восстановления при взаимодействии ее с металлами определяется в первую очередь их восстановительными свойствами: чем активнее металл, тем полнее (в большей степени) он восстанавливает HNO_3 , точнее ионы NO_3^- . Так, активные металлы (например, калий, кальций, магний, алюминий и др.) восстанавливают эти ионы в таких растворах максимально полно: либо до NH_4NO_3 (NH_3), либо до N_2O . Все определяется концентрацией разбавленного раствора HNO_3 , например:



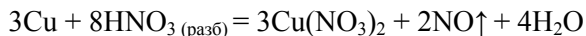


Реакции указанных металлов с HNO_3 являются экзотермическими, поэтому могут сопровождаться взрывами. При их проведении требуется принимать определенные меры предосторожности: охлаждение реакционной смеси, максимальное разбавление раствора кислоты и др.

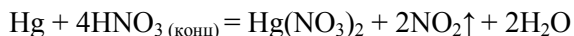
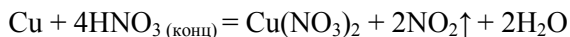
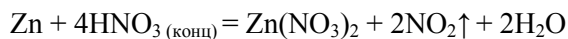
Соединениями восстановления HNO_3 (ионов NO_3^-) металлами средней активности в разбавленных ее растворах являются N_2 и N_2O . При этом чем левее металл располагается среди этих металлов в электрохимическом ряду напряжений, т. е. чем ближе он находится к Al , тем более вероятным является образование N_2 , например:



Пассивные металлы (например, медь, серебро, ртуть и др.) восстанавливают HNO_3 (ионы NO_3^-) в разбавленных ее растворах до NO :

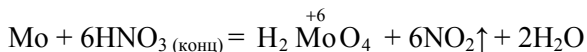
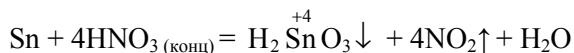
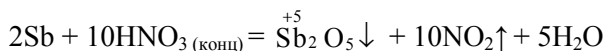


Для концентрированных растворов HNO_3 (30...60 % (масс.)) характерно то, что независимо от активности металла соединением ее восстановления является либо N_2O в случае щелочных и щелочно-земельных металлов, либо NO_2 в случае большинства остальных металлов, например:

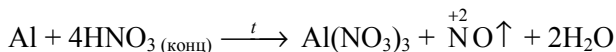


Из приведенных уравнений ясно, что одним из общих продуктов всех реакций является вода, т. е. в процессе взаимодействия концентрация HNO_3 снижается.

p-Металлы 14–15-й групп и *d*-металлы 6–10-й групп, окисляясь в таких растворах HNO_3 до степени окисления +4 и выше, образуются в виде либо оксидов, либо кислородсодержащих кислот, например:

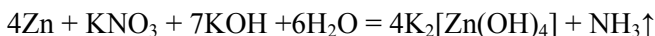


Перечень металлов, подвергающихся пассивированию в концентрированных растворах HNO_3 комнатной температуры, гораздо шире. Это такие металлы, как бериллий, алюминий, свинец, висмут, титан, хром, железо, кобальт, никель, ниобий, торий, уран, а также коррозионно-стойкие стали. При нагревании в этих растворах, так же как и в концентрированных растворах H_2SO_4 , эффект пассивации не наблюдается, т. е. указанные металлы в них растворяются, поскольку в этих условиях нарушается целостность образовавшейся оксидной пленки:



Независимо от температуры золото, платина и иридий не взаимодействуют с HNO_3 в ее растворах любой концентрации вследствие очень слабых восстановительных свойств.

В отличие от иона SO_4^{2-} анион NO_3^- проявляет окислительные свойства не только в кислотных, но и в щелочных растворах. Продуктом восстановления в этом случае является аммиак:

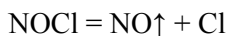


Поведение металлов в смесях концентрированных растворов кислот. Смеси концентрированных кислот обычно действуют на металлы гораздо эффективнее, чем кислоты, взятые по отдельности, так как являются более сильными окислителями. Примером служит так называемая *царская водка* — смесь концентрированных растворов хлороводородной (три объема) и азотной (один объем) кислот. По сути, «царская водка» представляет собой насыщенный при комнатной температуре раствор хлороводорода в азотной кислоте. В «царской водке» окисляются (растворяются) даже металлы, стоящие в крайней правой части электрохимического ряда напряжений, например, золото, платина и некоторые благородные металлы.

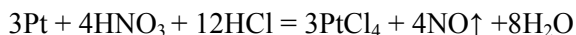
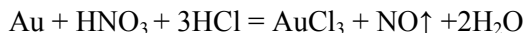
В аналитической химии эту смесь часто используют как очень эффективный окислитель. Ее сильнейшие окислительные свойства связывают с образованием промежуточного соединения — *нитрозилхлорида* NOCl , получающегося по катализируемой благородным металлом реакции окисления HCl азотной кислотой:



Нитрозилхлорид неустойчив, легко разлагается по реакции



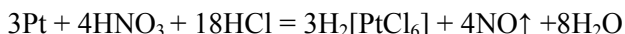
один из продуктов которой — атомарный хлор, являясь очень сильным окислителем, реагирует в момент выделения с благородным металлом. Для простоты реакцию между металлом и «царской водкой» записывают следующим образом:



Видно, что ее продуктами являются соль (хлорид металла), оксид азота (II) и вода. Протеканию приведенных выше реакций способствует последующее связывание образующихся катионов металла в прочные комплексы:



Таким образом, суммарные реакции растворения этих металлов имеют вид



При образовании хлоридных комплексов золота и платины окислительно-восстановительные потенциалы уменьшаются, что и делает возможным окисление этих металлов азотной кислотой. Это является еще одним, наряду с образованием NOCl, объяснением причины взаимодействия благородных металлов с «царской водкой». Роль хлороводородной кислоты в ее составе сводится к роли источника лигандов (источника ионов Cl^-) для образования прочных комплексов анионного типа.

С «царской водкой» не взаимодействуют лишь три металла — вольфрам, ниобий и тантал. Однако если в этой смеси хлороводородную кислоту заменить фтороводородной, то и они начинают растворяться по реакциям, описываемым следующими уравнениями:



Возможность протекания реакций в этом случае обусловлена образованием фторидных комплексов, более прочных по сравнению с хлоридными.

Следует отметить, что во взаимодействиях металлов с кислотами имеется множество исключений и тонкостей, которые в учебниках по общей химии часто опускаются.

Общность химических свойств металлов проявляется не только в реакциях с окислителями (простыми и сложными), но и во взаимодействиях друг с другом. Результатом этих взаимодействий является существование группы интерметаллических соединений, а также способность большинства металлов образовывать друг с другом растворы либо в жидком, либо твердом и жидком состояниях одновременно.

Еще одним примером общности химических свойств металлов служит склонность атомов и ионов большинства из них образовывать комплексные (координационные) соединения. Последние представляют собой огромную группу соединений и имеют большое значение для техники и технологии.

♦ Практические занятия

Общие химические свойства металлов

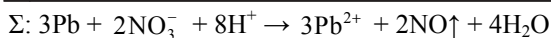
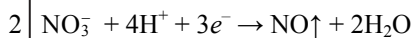
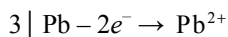
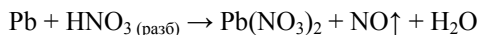
Примеры решения задач

Задача 1. Напишите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующую схему превращений:

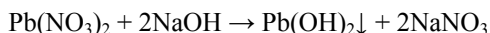
Свинец $\rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow$ тетрагидроксоплюмбат(II) натрия $\rightarrow \text{PbO}$

Укажите условия протекания этих реакций.

Решение. а) Превращение свинца в нитрат свинца происходит при растворении его в разбавленном растворе азотной кислоты. Концентрированные растворы HNO_3 свинец пассивирует. Продуктами реакции помимо нитрата свинца являются также оксид азота (II) и вода:



б) Малорастворимый гидроксид свинца (II) осаждается из водного раствора нитрата свинца добавлением раствора щелочи:



Ионно-молекулярная форма уравнения этой реакции выглядит так:



в) В силу своего амфотерного характера $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворяется в избытке концентрированного раствора щелочи, переходя в него в виде комплексного иона:



Молекулярная форма уравнения этой реакции имеет вид



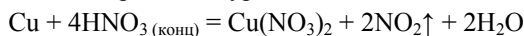
Все три реакции осуществляются при комнатной температуре.

г) Образующийся комплекс тетрагидроксоплюмбата(II) натрия устойчив в холодных щелочных растворах, в горячих же он разлагается на оксид свинца (II), гидроксид натрия и воду:



Задача 2. Две навески одинаковой массы смеси порошков никеля, меди и золота обработали: первую — избытком холодного концентрированного раствора азотной кислоты, вторую — разбавленного раствора серной кислоты. В первом случае выделилось 5 л измеренного при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К диоксида азота NO_2 . Масса нерастворившегося при этом остатка составила 2,9 г. Во втором случае объем образовавшегося при тех же условиях газа составил 0,9 л, но масса остатка была равна 7,20 г. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Рассчитайте массовую долю каждого металла в смеси.

Решение. В первой навеске реагировать с азотной кислотой будет только медь; никель в концентрированном растворе азотной кислоты в этом случае подвергается пассивации, а золото, являющееся металлом абсолютной термодинамической стабильности, растворяется в HNO_3 (конц) только в присутствии HCl (конц) («царская водка»). Таким образом, никель и золото составляют в первом случае нерастворившийся остаток массой 2,90 г. По объему выделившегося газа рассчитывают массу меди в смеси, используя стехиометрическое уравнение:



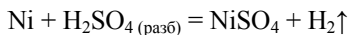
Видно, что $n_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} n_{\text{NO}_2}$, откуда

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{2} M_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{NO}_2}}{2V_{\text{M}}} M_{\text{Cu}} = \frac{5 \cdot 63,55}{2 \cdot 24,45} = 6,50 \text{ г.}$$

Из второй навески в реакцию с серной кислотой будет вступать только никель; медь и золото, имеющие $\varphi_{\text{M}^{Z+}}^0 > 0$ В, с ней не реагируют и составляют нерастворившийся остаток массой 7,20 г. Поскольку массы первой и второй навесок были одинаковы, то можно, рассчитав массу меди, найти массу золота:

$$m_{\text{Au}} = m_{\text{остатка}} - m_{\text{Cu}} = 7,20 - 6,50 = 0,70 \text{ г.}$$

По объему выделившегося во втором случае газа рассчитывают массу никеля в навесках, основываясь на стехиометрическом уравнении:



из которого следует, что $n_{\text{Ni}} = n_{\text{H}_2}$. Отсюда

$$m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}} = n_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{Ni}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{M}}} M_{\text{Ni}} = \frac{0,9 \cdot 58,70}{24,45} \approx 2,20 \text{ г.}$$

Общая масса навески $m_{\text{общ}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Ni}} + m_{\text{Au}} = 6,5 + 2,2 + 0,7 = 9,4$ г.

Массовые доли металлов в смеси:

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{6,50}{9,40} = 0,691, \text{ или } 69,1 \%;$$

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{2,20}{9,40} = 0,234, \text{ или } 23,4 \%;$$

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{0,70}{9,40} = 0,075, \text{ или } 7,5 \%.$$

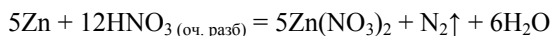
Задача 3. В двух неподписанных бьюксах находятся порошки цинка и магния, имеющие одинаковый внешний вид. При использовании каких реагентов можно их идентифицировать? Приведите примеры уравнений соответствующих химических реакций.

Решение. В порошкообразном состоянии цинк и магний достаточно близки по свойствам: оба пирофорны, взаимодействуют с водой только при нагревании, относятся к металлам ($\varphi_{M^{2+}}^0 < 0$ В), одинаково реагирующим с водными растворами кислот —

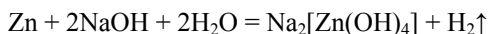
слабых окислителей. Тем не менее по отношению к растворам кислот — сильных окислителей эти металлы ведут себя по-разному. Так, превалирующим продуктом восстановления при взаимодействии магния с азотной кислотой в ее очень разбавленном растворе ($\omega < 5\%$) является нитрат аммония:



тогда как при растворении цинка основным продуктом восстановления будет газообразное вещество — азот:



В реакции со щелочью в ее концентрированном водном растворе указанные металлы демонстрируют совершенно иное поведение: в силу амфотерного характера оксида и гидроксида цинк активно реагирует с указанным раствором:



в то время как магний, имеющий основной характер оксида и гидроксида, в реакцию со щелочью вообще не вступает.

Задачи для самостоятельного решения

1–8. Напишите уравнения реакций металла с указанными неметаллами с образованием стехиометрических бинарных соединений. Укажите условия их протекания. Какая масса продукта может быть получена из 7 г металла, если неметалл был взят в избытке? Выход продукта реакции принять равным η , %.

№ п/п	Металл	Неметалл	η , %	№ п/п	Металл	Неметалл	η , %
1	Ti	Cl ₂	89	5	Sn	O ₂	86
		C	68			Cl ₂	91
2	Ca	N ₂	90	6	W	S	84
		S	88			Br ₂	78
3	Na	O ₂	96	7	Sr	C	80
		P	78			O ₂	95
4	Fe	F ₂	90	8	Al	Cl ₂	96
		S	94			C	84

9–14. Напишите уравнение реакции указанного металла М с водой. Определите объем выделяющегося при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К газа, если было взято m г металла. Рассчитайте массу вещества, содержащегося в растворе после полного растворения навески.

№ п/п	М	m , г	№ п/п	М	m , г	№ п/п	М	m , г
9	Na	8,3	11	Ba	12,6	13	Mg	2,9
10	Ca	5,2	12	Sc	3,8	14	Li	7,4

15–20. Образец массой m , г, смеси порошков металлов обработали избытком концентрированного раствора щелочи. Напишите уравнения протекающих реакций. Вычислите массовую долю металлов в образце смеси, если объем выделившегося при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К газа составил V^0 , л.

№ п/п	Смесь	m , г	V^0 , л	№ п/п	Смесь	m , г	V^0 , л
15	Mg, Al	6,5	3,67	18	Pb, Co	9,1	0,71
16	Zn, Cu	2,3	0,31	19	Al, Ag	8,6	6,77
17	Ni, Sn	4,8	0,71	20	Sc, Zn	5,2	1,12

21–26. Образец массой m , г, черного металла М, массовая доля примесей в котором ω , обработали избытком разбавленного раствора азотной кислоты. Напишите уравнение протекающей реакции. Рассчитайте объем выделившегося при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К газа и массу образующегося при этом нитрата металла.

№ п/п	М	m , г	ω , %	№ п/п	М	m , г	ω , %
21	Al	15	10	24	Cu	74	16
22	Fe	26	13	25	Ni	35	20
23	Sn	58	8	26	Cd	69	5

27–32. Образец сплава, состоящего из двух металлов, обработали избытком разбавленного раствора соляной кислоты. При этом выделилось V_1^0 , л ($p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К), газа. Далее нерастворившийся остаток отделили, промыли, а затем полностью растворили в концентрированном растворе азотной кислоты. Объем образовавшегося в этом случае бурого газа составил при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К V_2^0 , л. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Рассчитайте массу взятого образца сплава.

№ п/п	Сплав	V_1^0 , л	V_2^0 , л	№ п/п	Сплав	V_1^0 , л	V_2^0 , л
27	Cu–Zn	5,8	2,6	30	Sn–Mg	11,8	16,7
28	Be–Ag	6,1	7,2	31	Cd–Hg	15,4	9,2
29	Fe–Pb	12,3	5,4	32	Cu–Ni	1,6	8,8

33–40. Напишите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить приведенную схему превращений. Укажите условия протекания реакций.

№ п/п	Схема превращений
33	$\text{Ge} \rightarrow \text{оксид германия (IV)} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{германат натрия}$
34	$\text{Оксид олова (IV)} \rightarrow \text{олово} \rightarrow \beta\text{-оловянная кислота} \rightarrow \text{SnO}_2$
35	$\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{оксид титана (IV)} \rightarrow \text{титан} \rightarrow \text{сульфат титана (IV)}$
36	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \rightarrow \text{хром} \rightarrow \text{оксид хрома (III)} \rightarrow \text{хромит калия}$
37	$\text{Медь} \rightarrow \text{сульфат меди (II)} \rightarrow \text{медь} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
38	$\text{Сульфид никеля} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{оксид никеля (II)} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
39	$\text{ZnO} \rightarrow \text{цинк} \rightarrow \text{тетрагидроксоцинкат калия} \rightarrow \text{цинкат калия}$
40	$\text{Оксид марганца (III)} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{нитрат марганца (II)} \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2$

41–47. С какими из приведенных веществ реагирует указанный металл М? Ответ подтвердите уравнениями соответствующих химических реакций. Укажите условия осуществления последних.

№ п/п	М	Вещества
41	Cu	S; HNO_3 (разб); CaSO_4 ; F_2 ; HCl (г); H_2O
42	Be	Cl_2 ; H_2SO_4 (разб); HNO_3 (конц); NaOH; C; KCl
43	Ni	CuCl_2 ; N_2 ; HNO_3 (разб); H_2SO_4 (конц); O_2 ; HCl
44	Cr	HNO_3 (конц); N_2 ; HCl; Br_2 ; KOH; H_2SO_4 (разб)
45	Ti	P; H_2O ; HNO_3 (разб); O_2 ; HBr; H_2SO_4 (конц)
46	Al	I_2 ; HNO_3 (конц); P; FeCl_3 ; H_2O ; NaOH
47	Ag	Cl_2 ; Na_2SO_4 ; HNO_3 (конц); S; HCl; H_2S

48–53. Два образца (1 и 2) металлов в порошкообразном состоянии имеют одинаковый внешний вид. При использовании каких реагентов можно идентифицировать эти образцы? Приведите уравнения соответствующих химических реакций.

№ п/п	Образцы		№ п/п	Образцы	
	1	2		1	2
48	Ni	Al	51	Be	Fe
49	Sn	Cd	52	Cr	Pb
50	Mg	Ag	53	Zn	Co

Лабораторная работа № 2. Взаимодействие металлов с кислотами, щелочами и солями

Цель работы — ознакомление с общими химическими свойствами металлов: восстановительной способностью их атомов и окислительной способностью их ионов (на примере взаимодействия с кислотами различной окислительной силы, щелочами и солями в водных растворах).

Опыт 1. Поведение металлов в водных растворах кислот — слабых окислителей. В этом опыте изучаются возможность и характер взаимодействия металлов с такими кислотами — слабыми окислителями, как H_2SO_4 и HCl , в их разбавленных водных растворах.

Продуктами этих взаимодействий являются водород и соль соответствующего металла. На возможность и характер указанного взаимодействия влияют:

а) состояние поверхности металла, а точнее наличие на ней оксидной пленки, и свойства этой пленки (химическая стойкость, прочность, твердость и др.);

б) природа и свойство образующейся при реакции соли, состоящие в том, что образование нерастворимой соли приводит к формированию на поверхности сплошного конверсионного покрытия, которое, изолируя поверхность, препятствует дальнейшему протеканию реакции.

Реакции взаимодействия металлов с указанными кислотами лежат в основе следующих технологических процессов:

1) кислотное травление проката для удаления с его поверхности окалины (наличие окалины вызывает преждевременный износ технологического инструмента при холодной объемной штамповке);

2) очистка поверхности деталей от оксидных пленок и загрязнений перед нанесением на них различных покрытий (например, металлических, лакокрасочных и др.), а также перед сварочными и другими технологическими операциями; в противном случае получаемые покрытия имеют невысокое качество, например низкую адгезию;

3) создание конверсионных покрытий — покрытий, получаемых в результате химических реакций непосредственно на поверхности металлических изделий под действием химических реагентов; чаще всего эти покрытия носят защитно-декоративный характер; имея разветвленную поверхность благодаря микрокристаллической структуре, они образуют прочные адгезионные связи, например с лакокрасочными покрытиями; находясь в стабильном состоянии, эти покрытия ингибируют подпленочную коррозию, а в случае повреждения лакокрасочного покрытия не дают распространяться коррозии от места повреждения; примерами таких покрытий являются покрытия из сульфата свинца на свинце, гидрида титана на титане, получаемые обработкой изделий разбавленными водными растворами H_2SO_4 и HCl соответственно.

Варианты заданий представлены в табл. Л.2.1. В каждом варианте экспериментально изучается поведение двух металлов в водных растворах кислот — слабых окислителей. После этого результаты обобщаются и делаются соответствующие выводы.

Таблица Л.2.1

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемые в опыте системы	
	Взаимодействующие с кислотами металлы	Кислоты — слабые окислители
1	Al, Cu	H ₂ SO ₄ , HCl
2	Cu, Zn	
3	Fe, Sn	
4	Pb, Mg	
5	Sn, Mg	
6	Al, Fe	
7	Zn, Pb	
8	Fe, Sn	

Последовательность проведения:

- 1) в две пробирки налейте по 2–4 мл водного раствора указанной кислоты и аккуратно опустите в каждую по образцу металла (в виде стержня, гранулы, проволоки) в соответствии с выданным вариантом задания (см. табл. Л.2.1);
- 2) подождяв 1–3 мин, отметьте изменения, происходящие в каждой пробирке; если по истечении указанного времени реакция не начинается, то осторожно нагрейте содержимое пробирок в пламени горелки; зафиксируйте произошедшие при этом перемены;
- 3) повторив действия, описанные в пп. 1, 2, проведите исследования с теми же металлами, взяв в качестве исходного реагента по 2–4 мл водного раствора другой кислоты — слабого окислителя; не забудьте отмечать все происходящие изменения.

Обработка результатов:

- 1) напишите уравнения протекающих реакций исследованных металлов с кислотами в молекулярной и ионно-молекулярной формах; термодинамическими расчетами подтвердите возможность или невозможность их осуществления при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К;
- 2) оба ли металла вступают в реакции с HCl и H₂SO₄ в их разбавленных водных растворах? Если нет, то объясните причину такого поведения не взаимодействующего металла, используя значения стандартного электродного потенциала $\varphi_{M^{Z+}/M}^0$, произ-

ведения растворимости (ПП) и другие важные аргументы;

- 3) считая взаимодействия металлов с кислотами в их водных растворах электрохимическими процессами, приведите уравнения анодных и катодных полуреакций;
- 4) сравнив время начала и интенсивность выделения пузырьков газа в каждой пробирке, установите, с какой из кислот реакция начинает протекать раньше и с наибольшей интенсивностью; объясните факт существования *индукционного периода* — промежутка времени, в течение которого в системе не наблюдается никаких видимых изменений;

5) по результатам опыта сделайте выводы относительно восстановительной способности атомов исследованных металлов и окислительной силы использованных кислот — слабых окислителей.

Оформление отчета:

1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения протекающих реакций, а также выводы занесите в табл. Л.2.2;

Таблица Л.2.2

Результаты эксперимента

Исходные данные		Результаты наблюдений (выделение газа, образование осадка и др.)	Молекулярная и ионно-молекулярная формы уравнения протекающей реакции
Номер пробирки	Взаимодействующие		
	металл кислота		
1			
2			
3			
4			
Номер пробирки	Уравнения протекающих полуреакций		Выводы
	анодной	катодной	
1	(–) А:	(+) К:	а)
2	(–) А:	(+) К:	
3	(–) А:	(+) К:	б)
4	(–) А:	(+) К:	

2) сформулируйте общие требования к металлу, выполнение которых позволяет ему растворяться в кислотах — слабых окислителях.

Опыт 2. Поведение металлов в водных растворах кислот — сильных окислителей. В этом опыте, так же как и в опыте 1, изучаются возможность и характер взаимодействия металлов, но уже с кислотами — сильными окислителями (HNO_3 (конц.), HNO_3 (разб.), H_2SO_4 (конц.)). В результате такого взаимодействия образуются соответствующая соль (нитрат или сульфат) металла, находящегося в его высшей степени окисления, вода и низкомолекулярное, как правило газообразное, соединение, являющееся продуктом восстановления частиц-окислителей: ионов NO_3^- и SO_4^{2-} и молекул H_2SO_4 .

Вид и состав низкомолекулярного соединения зависят как от природы взаимодействующего металла, так и от концентрации водного раствора кислоты. Соответствие между природой взаимодействующего металла и продуктом восстановления HNO_3 приведено в табл. Л.2.3. Аналогичное соответствие для H_2SO_4 в ее концентрированном растворе дано далее.

Таблица Л.2.3

Соответствия между природой взаимодействующего металла, степенью разбавления водного раствора азотной кислоты HNO_3 — сильного окислителя и продуктом ее восстановления — образующимся в большем количестве низкомолекулярным соединением

Взаимодействующие металлы	Низкомолекулярные соединения, образующиеся при восстановлении HNO_3 в ее водном растворе			
	очень концентрированном ($\omega > 80\%$)	концентрированном ($\omega = 45-75\%$)	разбавленном ($\omega = 10-40\%$)	очень разбавленном ($\omega < 5\%$)
Активные: Li, Cs, K, Na, Ba, Ca, Sr, Mg*, Al*, Be*	$\text{NO}_2\uparrow$	$\text{N}_2\text{O}\uparrow$	$\text{N}_2\uparrow$	NH_4NO_3
Средней активности: Mn, Zn, Cr*, Ti, Cd, Fe*, Co*, Ni*, V, Sc, Sn, Pb		$\text{NO}\uparrow$	$\text{N}_2\text{O}\uparrow$	$\text{N}_2\uparrow$
Пассивные: Bi, Cu, Ru, Hg, Ag, Rh, Pd		$\text{NO}_2\uparrow$	$\text{NO}\uparrow$	—
Инертные: Pt, Au, Ir	—	—	—	—

* Пассивируются в концентрированных растворах HNO_3 комнатной температуры.

Взаимодействующие металлы

Образующееся низкомолекулярное соединение

Активные:

Li, Cs, K, Na, Ba, Ca, Sr, Mg, Al* $\text{H}_2\text{S}\uparrow$

Средней активности:

Mn, Zn, Cr*, Ti, Cd, Fe*, Co, Ni, V, Sn, Pb $\text{SO}_2\uparrow$

Пассивные:

Bi, Cu, Ru, Hg, Ag, Rh, Pd $\text{SO}_2\uparrow$

* Пассивируются в концентрированных растворах H_2SO_4 комнатной температуры.

Следует отметить, что в результате взаимодействия образуется, как правило, набор продуктов восстановления частиц-окислителей. При составлении уравнений протекающих реакций в качестве продукта указывают то низкомолекулярное соединение, которое образуется в большем количестве.

Существует ряд металлов, которые не вступают во взаимодействие с кислотами — сильными окислителями в их концентрированных растворах в силу *пассивации* — образования на их поверхности прочной защитной (чаще всего оксидной) пленки. К таким металлам относятся бериллий, хром, железо, кобальт, никель и др. При нагревании явление пассивации, как правило, не наблюдается.

Взаимодействия металлов с указанными выше кислотами лежат в основе следующих важных технологических процессов:

1) формирование на поверхности металлических изделий *конверсионных* покрытий — прочных защитных пленок, позволяющих увеличить коррозионную стойкость, например деталей из легированных сталей, путем дополнительного окисления поверхности;

2) обработка руд (особенно при добыче редких элементов) для перевода малоактивных металлов и их соединений в растворы легко перерабатываемых солей, которые в последующем используются в гидро- или электрометаллургии;

3) травление печатных форм (офортных досок, цинкографических типографских форм, магниевых клише и др.) в станковой графике.

Варианты заданий представлены в табл. Л.2.4. В каждом варианте экспериментально изучается поведение двух металлов в водных растворах кислот — сильных окислителей. После этого результаты обобщаются и делаются соответствующие выводы.

Таблица Л.2.4

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемые в опыте системы	
	Взаимодействующие с кислотами металлы	Кислоты — сильные окислители
1	Al, Cu	H_2SO_4 (конц)
2	Cu, Zn	
3	Fe, Sn	
4	Pb, Mg	HNO_3 (конц)
5	Sn, Mg	HNO_3 (разб)
6	Cu, Fe	
7	Zn, Pb	
8	Fe, Sn	

Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу.

Последовательность проведения:

1) в две пробирки налейте по 1–2 мл концентрированного раствора H_2SO_4 и аккуратно опустите в каждую по образцу металлов, соответствующих выданному варианту задания (см. табл. Л.2.4);

2) подождяв 1–3 мин, отметьте изменения, происходящие в каждой пробирке; если по истечении указанного времени реакция не начинается, осторожно нагрейте пробирки в пламени горелки; зафиксируйте наблюдающиеся при этом перемены;

3) повторяя действия, описанные в п. 1, проведите опыт с теми же металлами, взяв в качестве исходного реагента концентрированный раствор HNO_3 ; отметьте происходящие изменения в пробирке с каждым образцом металла; через 1–2 мин добавьте в пробирки по 2 мл дистиллированной воды и отметьте происходящее после этого.

Обработка результатов:

- 1) напишите уравнения протекающих реакций металлов с указанными кислотами (H_2SO_4 (конц), HNO_3 (конц) и HNO_3 (разб)) в молекулярной и ионно-молекулярной формах;
- 2) оба ли металла вступают в реакции с H_2SO_4 и HNO_3 в их концентрированных растворах при комнатной температуре? Если нет, то объясните причину такого поведения не взаимодействующего металла;
- 3) считая взаимодействия металлов с кислотами — сильными окислителями электрохимическими процессами, приведите уравнения анодных и катодных полуреакций;
- 4) на примере металла и одной кислоты (по указанию преподавателя) подтвердите термодинамическим расчетом возможность протекания реакции при $p^0 = 101 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$;
- 5) по результатам опыта сделайте выводы, какой из металлов проявляет большую восстановительную активность по отношению к кислотам-окислителям и почему.

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения протекающих реакций, результаты расчетов и выводы занесите в табл. Л.2.5;

Таблица Л.2.5

Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты наблюдений (выделение газа, образование осадка и др.)	Молекулярная и ионно-молекулярная формы уравнения протекающей реакции	
Номер про-бирки	Взаимодействующие				
	металл	кислота			
1		H ₂ SO _{4(конц)}			
2					
3		HNO _{3(конц)}			
4					
3		HNO _{3(разб)}			
4					
Номер про-бирки	Уравнения протекающих полуреакций		Результаты расчетов		
	анодной	катодной	Взаимодействующие		Стандартная энергия Гиббса реакции Δ _r G ₂₉₈ ⁰ , кДж
1	(−) А:	(+) К:	металл	кислота	
2	(−) А:	(+) К:			
3	(−) А:	(+) К:	Выводы		
4	(−) А:	(+) К:	а) б)		
3	(−) А:	(+) К:			
4	(−) А:	(+) К:			

- 2) укажите, какая кислота проявляет бóльшую окислительную силу по отношению к металлам и в какой степени разбавления;
- 3) в чем причина пассивации металлов в концентрированных растворах кислот — сильных окислителей?

Опыт 3. Поведение металлов в водных растворах щелочей. Во взаимодействие со щелочами в их водных растворах вступают только те металлы, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. Взаимодействие металлов со щелочами в их водных растворах лежит в основе следующих процессов:

1) травление деталей из алюминия и его сплавов; процесс ведут в (1,3–3,8)М растворах NaOH с различными добавками при температуре 50...70 °С. Щелочное травление при этом сопровождается уменьшением начальных размеров деталей, что очень важно для плакированных деталей и деталей, имеющих жесткие допуски. Этот вид травления применяют и на металлургических заводах вместо кислотного, поскольку щелочное травление более производительное, при этом потери металла в 3–5 раз меньше; следует отметить, что чем больше предполагаемая глубина травления, тем меньше должна быть концентрация щелочи в водном растворе.

Щелочное травление титана предпочтительнее других способов травления, так как адгезионная прочность образцов в 2 раза выше. Это объясняется присутствием на поверхности образцов, прошедших щелочное травление, групп OH, которые взаимодействуют с полярными группами эпоксидной смолы;

2) общая очистка поверхности алюминиевых изделий от оксидных пленок, смазки, субповерхностных дендритов для дальнейшего получения глянцевой или матовой поверхности щелочным травлением; последнее дает блестящую, но не зеркальную поверхность, так как травление в различных кристаллографических плоскостях происходит по-разному; щелочное травление применяют для выявления дислокаций, создания чистых, но не полированных поверхностей и др.;

3) обезжиривание поверхности изделий из таких металлов, как алюминий, цинк, олово и другие, перед их механической обработкой, травлением, *металлизацией* — нанесением металлического защитного покрытия;

4) создание на поверхности изделий оксидных конверсионных покрытий термическим, химическим и электрохимическим способами. Наиболее широко используется химический способ. Процесс ведут в концентрированных растворах щелочей с добавлением окислителей — нитритов натрия NaNO_2 или калия KNO_2 . В результате получают защитно-декоративные конверсионные покрытия толщиной до 3 мкм черного или темно-синего цвета. Применяется, но гораздо реже и электрохимический способ — обработка изделий на аноде в щелочном растворе с добавками в некоторых случаях окислителей;

5) селективное растворение металлов, оксиды и гидроксиды которых имеют амфотерный характер, при их наличии в смеси с другими металлами и неметаллами.

Водные растворы щелочей широко используют в качестве охлаждающих сред при закалке сталей, для выщелачивания полиметаллических руд и металло-содержащих материалов при первичной и вторичной переработке.

Варианты заданий представлены в табл. Л.2.6. В каждом варианте экспериментально изучается поведение двух металлов в водном растворе гидроксида

натрия NaOH. После этого результаты обобщаются и делаются соответствующие выводы.

Последовательность проведения:

- 1) в две пробирки налейте по 3 мл концентрированного раствора NaOH и аккуратно опустите в каждую по образцу металлов (в виде стержня, гранулы, проволоки и др.) в соответствии с выданным вариантом задания (табл. Л.2.6); отметьте происходящее в каждой пробирке;
- 2) если через 1 мин реакция не начинается, то осторожно нагрейте пробирки в пламени горелки; зафиксируйте произошедшие после этого перемены, отметив интенсивность выделения пузырьков газа в каждой пробирке.

Таблица Л.2.6

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемые металлы	Номер варианта	Изучаемые металлы
1	Fe, Sn	5	Cu, Pb
2	Al, Cu	6	Zn, Fe
3	Sn, Mg	7	Cu, Zn
4	Fe, Sn	8	Pb, Mg

Обработка результатов:

- 1) напишите уравнения протекающих реакций указанных металлов с щелочью в ее водном растворе в молекулярной и ионно-молекулярной формах;
- 2) оба ли металла вступают в реакцию с NaOH? Если нет, то объясните причину поведения не взаимодействующего металла, используя значение стандартного электродного потенциала $\varphi_{\text{M}^{Z+}}^0$ и другие важные аргументы;
- 3) считая взаимодействие металла с щелочью в ее водном растворе электрохимическим процессом, приведите уравнения анодной и катодной полуреакций;
- 4) в качестве вывода укажите роль щелочи в рассматриваемых процессах.

Таблица Л.2.7

Результаты эксперимента

Исходные данные		Результаты наблюдений (выделение пузырьков газа, образование осадка и др.)	Уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионно- молекулярной формах
Номер пробирки	Взаимодействующий металл		
1			
2			
Номер пробирки	Уравнения протекающих полуреакций		Вывод
	анодной	катодной	
1	(-) A:	(+) K:	
2	(-) A:	(+) K:	

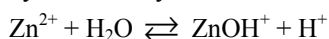
Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения протекающих реакций и вывод занесите в табл. Л.2.7;
- 2) укажите, какие металлы взаимодействуют с щелочами в их водных растворах, перечислите факторы, определяющие возможность этих взаимодействий.

Опыт 4. Поведение металлов в водных растворах солей. Возможность и характер взаимодействия металла с солью другого металла в водном растворе определяется, во-первых, положением обоих металлов относительно друг друга в электрохимическом ряду напряжений, т. е. зависит от величины их $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$. Во-вторых,

следует учитывать состояние поверхности металла-восстановителя, а именно наличие на ней защитных оксидных пленок и иных, например конверсионных, покрытий. И те и другие могут препятствовать взаимодействию с ионом-окислителем, если их предварительно не удалить. В-третьих, у очень активных металлов, для которых $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < -2,5$ В (например, щелочных и щелочно-земельных), преобладающей реакцией является их взаимодействие не с катионами соли, а с молекулами воды.

У активных металлов, для которых $-2,5 \text{ В} < \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < -1,6$ В (например, алюминий, магний и др.), помимо основного процесса — восстановления катионов металла — параллельно протекает и дополнительный процесс — восстановление катионов водорода, образующихся в растворе в результате гидролиза соли-окислителя. Таким образом, продуктами взаимодействия этой группы металлов с солями является не только металл, но и водород. В некоторых случаях, особенно при достаточно высоких значениях K_r ($> 10^{-6}$), металл может вообще не выделяться, например, при взаимодействии магния с сульфатом цинка в водном растворе соль ZnSO_4 подвергается гидролизу по катиону:



в результате чего образуются катионы H^+ , которые и восстанавливаются магнием, так как термодинамически это более выгодный процесс, чем восстановление катионов цинка. Суммарную реакцию в этом случае можно записать так:



Поведение металлов в водных растворах солей моделирует такие технологические процессы, как:

1) гидрометаллургическое получение металлов; из водных растворов солей этим методом в настоящее время выделяют, в расчете на мировое производство: 20 % меди, 50...80 % цинка и никеля, 100 % кадмия, кобальта и др.;

2) изготовление печатных плат; одной из операций указанного процесса является травление меди, которое необходимо для ее удаления с «пробельных» мест и получения элементов печатного монтажа. Для травления применяют водные растворы на основе солей FeCl_3 и CuCl_2 . Растворы на основе CuCl_2 имеют преимущества: больший (приблизительно в 3,6 раза) предел насыщения ионами, более высо-

кая и постоянная скорость травления, легкость и простота отмытки плат после травления и др.;

3) создание на поверхности металлических изделий конверсионных покрытий, например фосфатных, хроматных и др. Так, фосфатное покрытие из малорастворимых двух- и трехзамещенных фосфатов ($MHPO_4$, $M_3(PO_4)_2$) на поверхности стальных изделий формируют обработкой их горячим раствором однозамещенных фосфатов марганца, железа, цинка ($M(H_2PO_4)_2$). Образующееся пористое кристаллическое покрытие имеет высокую адгезию и служит грунтом под лакокрасочные покрытия. Хроматное покрытие в виде малорастворимого соединения $ZnCrO_4$ на поверхности цинковых или оцинкованных изделий создают их обработкой подкисленным серной кислотой раствором соли $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. В зависимости от продолжительности обработки получают покрытия различной окраски — от радужной с зеленоватым оттенком до желтой и даже коричневой.

Варианты заданий представлены в табл. Л.2.8. В каждом варианте экспериментально изучается поведение металла в водных растворах двух солей.

Таблица Л.2.8

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемые в опыте системы	
	Взаимодействующий металл	Водные растворы солей
1	Fe	$Al_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$
2	Al	$NiCl_2$, $MgSO_4$
3	Mg	$FeCl_2$, $CaCl_2$
4	Zn	$MgSO_4$, $CoCl_2$
5	Sn	$CuCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$
6	Fe	$SnCl_2$, $CaCl_2$
7	Zn	$FeCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$
8	Mg	$CuCl_2$, $CaCl_2$

Последовательность проведения:

- 1) в две пробирки налейте по 2 мл раствора соответствующих солей и аккуратно опустите в каждую образец металла (гранулу, пластину, проволоку и др.), соответствующего выданному варианту задания (см. табл. Л.2.8);
- 2) через 2 мин отметьте происходящее в каждой пробирке.

Обработка результатов:

- 1) с каждой ли солью в ее водном растворе реагирует исследуемый металл? Если нет, то объясните причину такого его поведения, используя значения $\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0$;

- 2) для осуществляющегося процесса напишите уравнения анодной и катодной реакций, а также молекулярную и ионно-молекулярную формы уравнения токообразующей (суммарной) реакции;

- 3) используя значения $\varphi_{M^{z+}}^0$ металлов — участников реакции, рассчитайте максимальное значение ЭДС E^0 образуемого ими гальванического элемента;
- 4) термодинамическим расчетом подтвердите возможность осуществления протекающего процесса (при расчетах используйте данные табл. П.2 и П.3 приложения);
- 5) протекает ли какая-либо дополнительная реакция исследуемого металла в водном растворе соли? Если да, то почему она возможна? Напишите ее уравнение в молекулярной и ионно-молекулярной формах;
- 6) по результатам опыта в качестве вывода сформулируйте принцип, лежащий в основе возможного взаимодействия металла с солью другого металла в ее водном растворе.

Таблица Л.2.9

Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты наблюдений (выделение пузырьков газа, образование осадка и др.)
Номер пробирки	Взаимодействующий металл	Водный раствор соли	
1			
2			
Уравнения протекающих реакций			
анодной		катодной	токообразующей
(-) А:		(+) К:	Молекулярная форма: Ионно-молекулярная форма:
Уравнения дополнительно протекающей реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах			
Результаты расчетов			Вывод
E^0 , В	$\Delta_r G_{298}^0$, кДж		

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений и расчетов, уравнения протекающих реакций и вывод занесите в табл. Л.2.9;
- 2) объясните, в каком случае взаимодействие металла с солью в ее водном растворе протекает наиболее интенсивно;
- 3) перечислите возможные дополнительные взаимодействия металлов, наблюдающиеся в водных растворах солей.

Лабораторная работа № 3. Химические методы обработки поверхности металлических деталей

Цель работы — ознакомление с методами очистки и полирования поверхности металлических деталей, а также методами их травления и нанесения на них тонких металлических покрытий.

Опыт 1. Очистка металлических деталей от поверхностных оксидных пленок. Известно, что химические свойства любого металла определяются не только значениями их $\varphi_{M^{Z+}}^0$, $\Delta_f G_{298}^0$ их соединений, видом и концентрацией реагента (кис-

лота, щелочь и др.), но и состоянием поверхности, точнее наличием на ней оксидных, гидроксидных, солевых и других пленок, которые часто обладают защитными свойствами. Самые распространенные пленки — оксидные — могут появляться на поверхности деталей как самопроизвольно (например, Al_2O_3 , CdO , Sc_2O_3 и др.), так и в результате целенаправленного воздействия (например, CuO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 и др.). Наличие этих пленок заметно сказывается на химическом поведении металлов.

Для удаления оксидных пленок с поверхности металлических деталей в металлообрабатывающей промышленности применяют струйную абразивную обработку. Однако этот метод имеет ряд недостатков: одновременно с удалением пленки нарушается и поверхность детали под ней, что приводит к потерям металла и часто к непригодности детали; кроме того, наблюдается сильное запыление воздуха рабочей зоны.

Еще одним методом снятия оксидных пленок, например с тонких листов металла и металлической фольги, является химическое травление в растворах минеральных кислот, нагретых до температуры около 90 °С (этот метод применяют также в радиоэлектронной промышленности). Травление в этом случае сопровождается неравномерным растворением поверхностного оксидного слоя, увеличением микрошероховатости поверхности, а также растворением основы, т. е. металла.

Наиболее щадящим методом удаления оксидных пленок с металлических поверхностей, свободным от отмеченных недостатков, является травление деталей в растворах, содержащих комплексообразующие системы совместно с окислителем. Например, для удаления оксидной пленки с поверхности никелевых деталей широко используют следующий состав, % (масс.): 60,00...80,00 (HNO_3), 19,60...39,96 (N,N-диметилформамид), 0,04...0,40 (салицилальанилин) (рис. Л.3.1, а, б).

При этом оксиды растворяются под действием окислителя. Перешедшие в раствор катионы металла образуют с салицилальанилином (СА) хелатные водорастворимые комплексы (рис. Л.3.1, в), которые легко удаляются с поверхности. Присутствие в травильном растворе N,N-диметилформамида (ДМФА) уменьшает агрессивное действие окислителя на металл, не давая ему растворяться.

Аналогичные составы применяют для очистки поверхности деталей из других металлов. В этом опыте изучается удаление оксидных пленок с поверхности медных и железных деталей очищающим раствором следующего состава:

100 мл водного раствора HCl концентрации 2М; 20 мл ДМФА; 0,1 г СА.

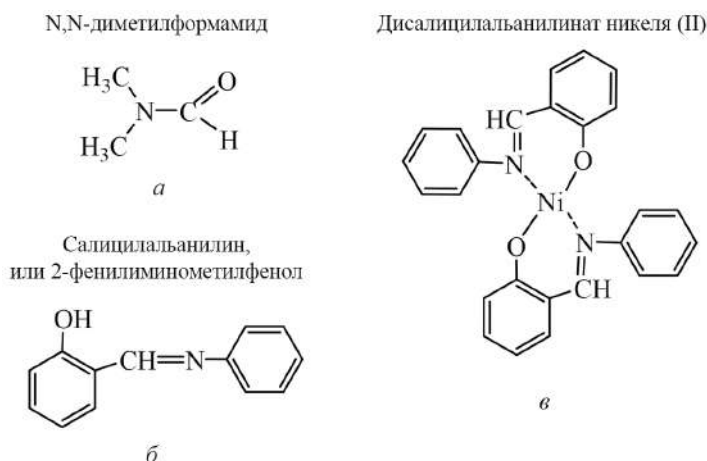


Рис. Л.3.1. Структурные формулы компонентов травильных систем (*a*, *б*) и образующихся хелатных комплексов (*в*)

Последовательность проведения:

- 1) возьмите пластину из меди или железа тигельными щипцами и подвергните ее *оксидированию* — прокаливанию в пламени газовой горелки в течение 5 мин; отметьте изменение цвета ее поверхности, а также наличие или отсутствие на поверхности цветов побежалости;
- 2) дайте пластине остыть на воздухе; затем опустите ее в стакан с 20 мл очищающего раствора на 5 мин; наблюдайте за изменениями окраски раствора и цвета поверхности пластины;
- 3) по истечении указанного времени с помощью пинцета извлеките пластину из раствора, дважды промойте дистиллированной водой, а затем визуально оцените долю поверхности $\beta_{\text{своб}}$, %, свободной от оксидной пленки;
- 4) оставьте пластину на воздухе, наблюдая за изменениями, происходящими с ее поверхностью.

Обработка результатов:

- 1) о чем свидетельствует изменение цвета поверхности пластины после оксидирования? напишите уравнение образования оксидной пленки на ее поверхности; что такое цвета побежалости и о чем по ним можно судить?
- 2) объясните изменение цвета поверхности пластины после обработки ее в очищающем растворе и его окрашивания, подтвердив вывод уравнениями соответствующих реакций;
- 3) изобразите структурные формулы образующихся в растворе комплексных соединений катионов Cu^{2+} и Fe^{2+} с салицилальанилином, исходя из того, что он является бидентатным хелатообразующим лигандом, для которого $\text{КЧ} = 4$; какие виды связи наблюдаются между катионами и лигандами и каков механизм их образования?
- 4) объясните изменение цвета поверхности пластины при ее выдержке на воздухе;
- 5) по результатам опыта сделайте вывод относительно возможности выполнения салицилальанилином роли ингибитора коррозии.

Таблица Л.3.1

Результаты эксперимента

Исходные данные		Результаты наблюдений	
Оксидируемый металл	Состав очищающего раствора	при оксидировании (изменение цвета поверхности и т. д.)	при очистке поверхности (появление окраски раствора и т. д.)
	HCl — 100 мл ДМФА — 20 мл СА — 0,1 г		
Уравнения реакций, протекающих			Вывод
при оксидировании образца металла	при растворении поверхностной оксидной пленки		

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений при оксидировании и растворении оксидной пленки, а также уравнения протекающих при этом реакций и вывод занесите в табл. Л.3.1;
- 2) укажите преимущества рассмотренного метода удаления оксидных пленок по сравнению с травлением кислотными растворами при нагревании;
- 3) перечислите области техники, в которых требуется очистка поверхности деталей от оксидной пленки.

Опыт 2. Полирование поверхности металлических деталей. В этом опыте предлагается осуществить полирование деталей для уменьшения светорассеяния их поверхности. Полирование в соответствии с методом его проведения подразделяется на электрохимическое и химическое. Первое заключается в обработке металлических деталей в полирующем растворе путем воздействия на них постоянного электрического тока. Электрохимическое полирование осуществляют следующим образом: полируемую деталь подключают к положительному полюсу внешнего источника тока. Она выполняет роль анода в этом процессе. В качестве катода используют медный электрод. Электроды погружают в ванну с полирующим электролитом, представляющим собой смесь концентрированных растворов кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2CrO_4 и др.). Затем в течение определенного времени пропускают электрический ток. При этом удаляются и сглаживаются в первую очередь самые выступающие участки, вследствие чего поверхность детали становится гладкой и блестящей.

Сущность химического полирования состоит в обработке деталей химически активным (полирующим) раствором (табл. Л.3.2). В результате протекающих на металлической поверхности химических и электрохимических процессов металл растворяется. Указанные процессы осуществляются прежде всего на микровыступах, являющихся активными центрами. В результате микровыступы уменьшаются или полностью исчезают. Вследствие этого шероховатость поверхности детали устраняется. Поверхность приобретает зеркальный блеск и покрывается слоем оксида.

Процессы электрохимического и химического полирования всегда сопровождаются бурным выделением газов. В ходе полирования рекомендуется перемешивать раствор, а в случае химического полирования еще и время от времени встряхивать детали в емкости. Все это дает возможность устранять скопления пузырьков газов на участках деталей и таким образом повышать качество полирования.

К огромному преимуществу химического полирования относится его простота. Для получения требуемого результата достаточно на несколько минут погрузить обрабатываемую деталь в полирующий раствор. При этом не требуется применения электрического тока, механических воздействий и использования сложного оборудования.

Однако химическое полирование имеет и ряд существенных недостатков: малый срок службы полирующих растворов; сложность корректировки их состава — поддержания точных соотношений всех компонентов в них путем дополнительного введения; опасность для здоровья человека как самих полирующих растворов, так и продуктов реакции. К тому же часто блеск поверхности детали оказывается слабее, чем при электрохимическом полировании. В соответствии с этим химическому полированию подвергают, как правило, латунные или алюминиевые детали сложной конфигурации и небольших размеров, для которых не требуется сильный зеркальный блеск.

На практике в зависимости от металла детали применяют полирующие растворы различного состава (табл. Л.3.2). В табл. Л.3.2 кроме составов приведены также варианты заданий с указанием условий проведения полирования.

Таблица Л.3.2

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемые в опыте системы					
	Металл	Состав полирующего раствора			Условия проведения химического полирования	
		Формула компонента	Объем, мл	Масса, г	Температура раствора, °С	Время обработки деталей, мин
1	Al	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ HNO ₃ (NH ₂) ₂ CO	6 20 15	0,5	95–100	0,5
2	Cu	HCl H ₂ SO ₄ H ₂ CrO ₄	1 10 35		25	7,0
3	Ni	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ HNO ₃ NaHCO ₃	26 11 8	15	65–75	2,0
4	Fe	HCl H ₂ SO ₄ HNO ₃ Метилоранж	3 22 3	2		5,0

Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу.

Последовательность проведения:

- 1) пластину металла, соответствующую выданному варианту задания (см. табл. Л.3.2), обезжирьте: для этого два-три раза протрите ее поверхность ватным тампоном, смоченным в гексане; дайте растворителю испариться; рассмотрите участок поверхности пластины под микроскопом, отметив его особенности;
- 2) налейте в стакан 20 мл полирующего раствора, состав которого соответствует обрабатываемому образцу металла (см. табл. Л.3.2); с помощью пинцета погрузите обезжиренную пластину в этот раствор, предварительно нагретый до нужной температуры, и выдержите ее в нем в течение времени, определенного условиями химического полирования (см. табл. Л.3.2);
- 3) по истечении указанного времени пинцетом выньте пластину из раствора, тщательно промойте ее под струей водопроводной воды, а затем осушите полоской фильтровальной бумаги; рассмотрите тот же, что и до полирования, участок поверхности под микроскопом, отметив произошедшие изменения.

Обработка результатов:

- 1) охарактеризуйте состояние поверхности пластины до и после полирования, отметив произошедшие наиболее существенные перемены;
- 2) перечислите газы, выделяющиеся при полировании, подтвердив сказанное уравнениями соответствующих реакций:
 - а) алюминия с H_2SO_4 и HNO_3 при нагревании в их концентрированных растворах;
 - б) меди с H_2SO_4 при нагревании в ее концентрированном растворе;
 - в) никеля с HNO_3 при нагревании в ее концентрированном растворе;
 - г) железа с H_2SO_4 и HNO_3 при нагревании в их концентрированных растворах;
- 3) сделайте выводы относительно преимуществ метода химического полирования.

Таблица Л.3.3

Результаты эксперимента

Исходные данные				
Полируемая пластина из металла	Состав полирующего раствора		Условия проведения полирования	
	Формула компонента	Объем, мл, или масса, г	Температура раствора, °С	Время обработ- ки, мин
Результаты наблюдений				
Характеристика поверхности: цвет и состояние (матовая, блестящая, шероховатая, с дефектами и т. д.)				
до полирования			после полирования	
Уравнения реакций, протекающих при полировании пластины алюминия (меди, никеля, железа)			Выводы	

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.3.3;
- 2) зарисуйте участок поверхности пластины до и после полирования, изобразив характерные особенности;
- 3) перечислите области техники, в которых применяются полированные изделия.

Опыт 3. Травление поверхности металлических деталей. В этом опыте рассматривается травление частично защищенной поверхности, что позволяет создавать на ней определенный рельефный рисунок.

В целом под термином «травление» понимается специальная обработка поверхности твердого тела с целями:

- а) очистки поверхности от загрязнений, оксидов, жировых пленок и др.;
- б) выявления структуры материалов (металлов и сплавов) при металлографии;
- в) нанесения рельефного рисунка при художественной обработке материала;
- г) формирования проводящих дорожек, контактных площадок и окон для диффузии в слоях оксида при изготовлении интегральных схем методом фотолитографии, а также проводящих дорожек и контактных площадок при изготовлении печатных плат;
- д) изготовления мембран путем вытравливания сверхмалых отверстий с применением метода фотолитографии;
- е) химической полировки поверхности и удаления слоя, нарушенного в ходе предшествующей механической обработки.

В зависимости от материала детали, ее назначения и условий эксплуатации используются различные растворы травления. В большинстве случаев составы этих растворов подбирают экспериментально, и поэтому роль, выполняемая некоторыми компонентами, зачастую бывает не до конца понятна. Тем не менее к настоящему времени составы большинства травильных растворов стандартизированы. Так, для травления деталей из меди и ее сплавов применяются преимущественно кислотные растворы (смеси азотной, серной и уксусной кислот с добавлением комплексообразователя), тогда как изделия из кремния, германия и других материалов, используемых в полупроводниковой промышленности, обычно травят растворами, в состав которых обязательно входят плавиковая кислота, а также соли аммония и *d*-металлов.

Последовательность проведения:

- 1) возьмите три пластины из меди или железа и обезжирьте их, двукратно протерев поверхности ватным тампоном, смоченным в гексане; дайте растворителю испариться;
- 2) нанесите на одну из поверхностей всех пластин тонкий слой нитроцеллюлозного лака и, пока он не высох, сделайте тонкой деревянной палочкой любую надпись на поверхности так, чтобы обеспечить контакт металла с внешней средой; дайте лаку высохнуть;
- 3) в три стакана налейте по 20 мл растворов травления: в первый — 10%-ного (масс.) раствора HNO_3 (*вытяжной шкаф!*), во второй — концентрированного раствора FeCl_3 и в третий — очищающего раствора (смесь HCl , ДМФА и СА — см. опыт 1) соответственно;

4) в каждый раствор погрузите с помощью пинцета по одной пластине с высохшим лаковым покрытием; наблюдайте за травлением, отмечая происходящие изменения;
 5) через 5 мин аккуратно выньте пластины из растворов, промойте их под струей водопроводной воды; сравните внешний вид протравленной с надписью и непротравленной поверхностей.

Обработка результатов:

- 1) охарактеризуйте поверхность всех пластин до и после травления, указав ее цвет и состояние (матовая, блестящая, шероховатая, с дефектами и т. д.);
- 2) сделайте вывод относительно раствора, в котором наблюдается наибольшая скорость травления.

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения всех протекающих реакций и вывод занесите в табл. Л.3.4;
- 2) зарисуйте участок поверхности пластины до и после травления;
- 3) с какой целью осуществляют травление поверхности и какие растворы при этом чаще всего используют?

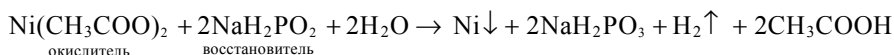
Таблица Л.3.4

Результаты эксперимента

Исходные данные			
Пластина, подвергающаяся травлению		Состав раствора травления	
№ п/п	Сделанная на ней надпись		
1		10%-ный (масс.) раствор HNO_3	
2		Концентрированный раствор FeCl_3	
3		Смесь: 100 мл 2М HCl + + 20 мл ДМФА + 0,1 г СА	
Результаты наблюдений			
№ п/п	Характеристика поверхности пластины: цвет и состояние (матовая, блестящая, шероховатая, с дефектами и т. д.)		
	до травления	после травления	
1			
2			
3			
№ п/п	Уравнения реакций, протекающие при травлении пластин		Вывод
1			
2			
3			

Опыт 4. Нанесение на детали металлических покрытий. Металлические покрытия на детали чаще всего наносят для защиты от воздействия окружающей среды и улучшения их внешнего вида, а также придания их поверхности определенных ценных свойств: износостойкости, отражательной способности, паяемости и др. В качестве металлов этих покрытий обычно используют металлы, на поверхности которых образуются защитные оксидные пленки (цинк, алюминий, олово, кадмий, хром, никель и др.).

В опыте предлагается нанести никелевое покрытие на медный или стальной образец в виде пластины химическим методом, названным *химическим никелированием*. В основе этого метода лежит окислительно-восстановительная реакция



в результате протекания которой на поверхности детали формируется слой никеля. Химическое никелирование осуществляется в нагретом до температуры 96...98 °С водном растворе следующего состава, г/л: 15 (Ni(CH₃COO)₂), 30 (NaH₂PO₂), 15 (NH₂CH₂COOH — глицин).

Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу.

Последовательность проведения:

1) медную или стальную пластину сначала зачистите до блеска наждачной бумагой; затем протравите ее в 2М растворе HCl;

Таблица Л.3.5

Результаты эксперимента

Исходные данные			
Обрабатываемая пластина из металла	Состав раствора никелирования, г/л	Условия проведения никелирования	
		Температура раствора, °С	Время обработки пластины, мин
	15 (Ni(CH ₃ COO) ₂) 30 (NaH ₂ PO ₂) 15 (NH ₂ CH ₂ COOH)	96–98	30
Уравнения протекающих при никелировании реакций			
анодной	катодных	суммарной	
(–) А:	(+) К: {	Σ:	
Результаты наблюдений			Выводы
Характеристика поверхности пластины: цвет и состояние (матовая, блестящая, шероховатая, с дефектами и т. д.)			а) б)
до никелирования		после никелирования	

2) ополоснув протравленную пластину в дистиллированной воде, поместите ее на 30 мин в емкость с раствором для никелирования, предварительно нагретым на песчаной бане до нужной температуры; отметьте происходящие при этом явления (выделение газа, изменение цвета и др.);

3) по истечении указанного времени тигельными щипцами извлеките образец из раствора, промойте его под струей водопроводной воды, а затем осушите полоской фильтровальной бумаги.

Обработка результатов:

1) укажите тип окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе химического никелирования; приведите уравнения анодной, катодных и суммарной реакций;

2) охарактеризуйте внешний вид пластины до и после никелирования, указав цвет и состояние ее поверхности (блестящая, матовая, шероховатая, пористая и др.);

3) сделайте выводы относительно вида никелевого покрытия (анодное, катодное) на детали из меди или стали и механизма (механический, электрохимический) его защитного действия.

Оформление отчета:

1) исходные данные, уравнения протекающих реакций, результаты наблюдений и выводы занесите в табл. Л.3.5;

2) перечислите основные требования, предъявляемые к металлическим защитным покрытиям;

3) считая, что на поверхности никелевого покрытия уже в обычных условиях (атмосферное давление и комнатная температура) образуется оксидная пленка, расчетами фактора Пиллинга — Бедвордса подтвердите, что она обладает защитными свойствами, тем самым усиливая эффект защиты как самого никелевого покрытия, так и системы никель — оксид никеля в целом.

III



РАСТВОРЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

- ♦ **Физико-химический анализ твердых растворов**
- ♦ **Сплавы**

К одному из общих химических свойств большинства металлов относится их способность образовывать растворы как друг с другом, так и с некоторыми неметаллами, среди которых можно выделить углерод, бор, фосфор, кремний, поскольку их свойства наиболее близки к свойствам металлов. Способность двух и более компонентов образовывать растворы определяется природой этих компонентов, а также характером и силой физико-химического взаимодействия между их атомами. Компоненты могут образовывать между собой растворы как в жидком, так и в твердом состояниях. Ниже будут рассмотрены преимущественно двухкомпонентные металлические системы.

Очень слабое взаимодействие между атомами двух металлов или его отсутствие приводит к тому, что эти металлы не образуют гомогенных растворов даже в жидком состоянии, т. е. если механическую смесь этих металлов расплавить, то из индивидуальных металлов образуются две расслаивающиеся жидкие фазы, называемые *ликвациями*. Примерами служат системы Al–Pb, Al–Cd, Zn–Pb и др. После охлаждения таких систем образуются два затвердевших слоя, распределяющиеся по плотности — верхний слой представляет собой металл с меньшей плотностью.

Наличие более сильного взаимодействия между атомами двух металлов приводит при расплавлении механической смеси к образованию *непрерывных жидких растворов*. Для получения таких растворов не требуется температура, превышающая температуру плавления более тугоплавкого металла. Последний легко растворяется в жидком, менее тугоплавком металле. Например, ртуть растворяет золото (его $t_{пл} = 1063\text{ }^{\circ}\text{C}$) при комнатной температуре. Кристаллизация непрерывных жидких растворов сопровождается выделением металлов в индивидуальном состоянии, т. е. образованием

сплава — гетерогенной системы из кристаллов отдельных компонентов. Такие системы называются гетерогенными сплавами, или механическими смесями. Их достаточно много, и они применяются в основном в технике.

Еще более сильное взаимодействие между атомами двух металлов приводит к образованию ими растворов не только в жидком, но и в твердом состоянии, т. е. при кристаллизации жидкого раствора в этом случае выпадают кристаллы так называемого твердого раствора двух металлов, представляющего собой уже гомогенный сплав. Примерами сплавов этого типа служат коррозионно-стойкие и жаропрочные стали.

И наконец, очень сильное взаимодействие атомов двух металлов приводит к образованию ими *интерметаллических соединений* (*интерметаллидов*), которые могут иметь различную устойчивость. Одни существуют и в жидкой, и в твердой фазах, другие — только в твердой, распадаясь при высоких температурах. Интерметаллические соединения имеют собственные кристаллическую структуру и свойства, в сплавах обычно ведут себя как самостоятельные компоненты определенного состава с характерной для них температурой плавления.

Следует отметить, что указанными выше типами сплавов не исчерпывается все их многообразие, их комбинация может давать очень сложные системы сплавов.

8♦ Физико-химический анализ

■ твердых растворов

Свойства твердых растворов, называемых также сплавами, определяются главным образом их составом, природой физико-химического взаимодействия атомов их компонентов и температурой. Исследование указанных систем выполняют на основе *физико-химического анализа* путем построения *диаграмм состояния* (*фазовых диаграмм*) состав — свойство, что позволяет:

- а) установить наличие полиморфных превращений при исследовании однокомпонентных систем;
- б) определить природу образующихся фаз и области их существования в зависимости от температуры и давления;
- в) проанализировать физико-химические взаимодействия компонентов в двойных и более сложных системах, сопровождающиеся образованием сложных фаз, устойчивых иногда лишь в ограниченном интервале температур, давлений и соотношений компонентов.

Систематическое изучение количественных соотношений между составом и физическими свойствами различных систем начали в XVIII в. М.В. Ломоносов и А. Лавуазье. Первый сформулировал основную задачу физико-химического анализа — установление зависимости свойств системы от ее состава для выяснения природы ее составных частей. Огромная роль в развитии физико-химического анализа на современном этапе принадлежит Н.С. Курнакову.

В основе физико-химического анализа лежит изучение функциональных зависимостей между числовыми выражениями различных физических свойств системы и факторами, определяющими ее равновесие. При этом в соответствии с природой изучаемой системы исследуются ее самые различные физические свойства: тепловые (теплоемкость, теплопроводность и др.), электрические (электрическая проводимость, ЭДС и др.), механические (твердость, коэффициент сжимаемости и др.), оптические (коэффициент преломления и др.), магнитные и т. д. Наибольший практический интерес представляют зависимости свойств системы от ее состава, выражаемого обычно через мольную X или массовую ω долю одного из компонентов. Для двухкомпонентных систем эти зависимости изображают с помощью *плоских диаграмм состояния*. Они представляют собой совокупность геометрических элементов, т. е. точек, линий, плоскостей, которые отображают связь между параметрами, определяющими состояние системы, и ее составом. При анализе трехкомпонентных систем зависимости представляют *объемными диаграммами состояния*. Если изучаемым физическим свойством является температура плавления системы, то диаграммы состояния называют *диаграммами плавкости*.

Для построения диаграмм плавкости двухкомпонентных и более сложных систем используют комплекс методов физико-химического

анализа, среди которых важнейшим является термический анализ. Он относится к числу наиболее общих способов определения равновесия между твердыми и жидкими фазами при определенных температурах, не требует ни механического разделения, ни химического анализа находящихся в равновесии фаз.

Термический анализ — метод исследования физико-химических процессов и химических превращений, происходящих в веществе в условиях заданного изменения температуры. Наличие этих процессов и их характер определяют по отклонению скорости нагревания (охлаждения) вещества от скорости, задаваемой программой. Для определения температуры обычно используют термопары (см. п. 5.2), простые и дифференциальные. Последние, состоящие из двух одинаковых термопар, позволяют измерять малые тепловые эффекты фазовых превращений. С помощью термического анализа можно изучать разнообразные системы, в частности исследовать важные для техники виды твердых растворов.

8.1. Виды твердых растворов

Твердые растворы — это фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке. Атомы могут быть частично или полностью упорядоченными и совсем не упорядоченными, т. е. статистически расположенными в кристаллической решетке. Способность образовывать твердые растворы свойственна всем твердым кристаллическим телам. В большинстве случаев она ограничена узкими пределами концентраций, но известны системы с неограниченным рядом твердых растворов, например Cu–Au, Ti–Zn, GaAs–GaP и др. По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твердые растворы с очень малым содержанием примесей.

Итак, если взять смесь металлов А и В и расплавить ее, то при последующей кристаллизации расплава, как уже отмечалось ранее, можно наблюдать образование одного из трех видов твердых растворов:

- а) гетерогенного;
- б) гомогенного;
- в) твердого раствора с участием интерметаллических соединений.

Гетерогенные твердые растворы. Гетерогенные твердые растворы на самом деле являются механическими смесями. Они образуются, когда из расплава одновременно выпадают кристаллы составляющих его компонентов. Это происходит в том случае, если компоненты либо не способны к взаимному растворению в твердом состоянии, либо обладают очень ограниченной растворимостью друг в друге. При образовании механической смеси кристаллические решетки составляющих ее твердых фаз не изменяются. У компонентов механических смесей наблюдается металлический вид связи.

Многие смеси отличаются высокой твердостью, имеют повышенную пластичность и хорошую электрическую проводимость. Механические смеси образуют металлы, значительно различающиеся значениями атомных объемов и температур плавления. В качестве примеров можно привести такие системы, как Cu–Sn, Fe–Pb, Pb–Si.

Гомогенные твердые растворы. Гомогенные твердые растворы (в дальнейшем — твердые растворы), как и жидкие, являются однородными гомогенными системами переменного состава. Твердая фаза у них состоит из двух или более компонентов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно в нем распределяющихся. В отличие от механических смесей твердые растворы являются однофазными, состоят из одного вида кристаллов и имеют одну кристаллическую решетку. В отличие от химических соединений твердые растворы существуют не при строго определенном соотношении компонентов, а в некотором интервале их концентраций. В твердых растворах внедренные или замещающие атомы располагаются хаотично, т. е. беспорядочно. При выделении кристаллов твердых растворов из жидкой фазы составы жидкой фазы и образующихся кристаллов не совпадают, подобно тому, как не совпадают составы жидкого раствора и равновесного с ним пара.

Механическая прочность твердых растворов металлов больше прочности образующих их компонентов. Это связано с тем, что в твердых растворах металлов кристаллическая решетка искажена (деформирована) и поэтому в большей степени сопротивляется сдвигу одного плоского слоя атомов в ней относительно другого (рис. 8.1). Искажения структуры решетки затрудняют также и перемещение электронов внутри твердого раствора, приводя, таким образом, к уменьшению электрической проводимости и ЭДС этих растворов.

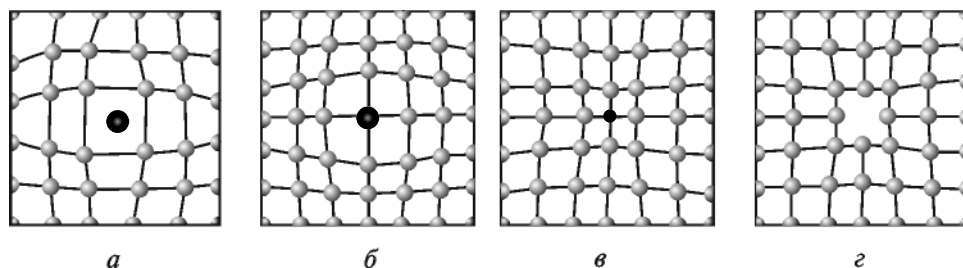


Рис. 8.1. Схемы искаженных кристаллических решеток твердых растворов: внедрения (а), замещения (б, в) и вычитания (г)

Необходимыми условиями образования твердых растворов являются:

1) принадлежность обоих металлов либо к одному структурному типу, либо, как исключение, к двум, но весьма близким структурным типам;

2) идентичность относительных размеров атомов всех компонентов; как правило, размеры не должны различаться более чем на 10...12 %;

3) близость химических свойств элементов, образующих твердые растворы замещения.

Несоблюдение одного из указанных условий ведет к тому, что между компонентами возможно образование только ограниченных твердых растворов.

Различают твердые растворы:

1) *внедрения* — растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы или ионы) растворенного компонента размещаются в пустых местах кристаллической решетки растворителя (рис. 8.1, а). Внедренный атом растворенного компонента на рисунке показан затемненным. По мере накопления внедряемого вещества устойчивость кристаллической решетки растворителя уменьшается. В связи с этим концентрация растворяемого вещества не может превысить некоторый предел, что наблюдается, например, при растворении углерода в железе. Этот тип твердых растворов образуют металлы с неметаллами, такими как водород, бор, углерод, азот, которые характеризуются весьма малыми размерами атомов;

2) *замещения* — растворы, при кристаллизации которых в узлах кристаллической решетки располагаются частицы растворенного компонента вместо частиц растворителя (рис. 8.1, б, в). Размер атома растворенного компонента может быть либо немного больше атома растворителя (см. рис. 8.1, б), либо немного меньше (см. рис. 8.1, в). Подобные растворы образуются при условии, что кристаллические структуры замещающего и замещаемого компонентов достаточно близки, а радиусы их атомов различаются незначительно, т. е. компоненты смеси оказываются неограниченно растворимыми друг в друге. Например, в кристалле серебра все атомы серебра можно последовательно заменить атомами золота, и структура решетки при этом не изменится. Когда, наконец, последний атом серебра будет замещен атомом золота, приходят к чистому золоту, структура кристаллической решетки которого совпадает со структурой решетки серебра. При соответствующих критических значениях температуры в твердых растворах замещения возможны переходы от неограниченной растворимости к ограниченной и наоборот;

3) *вычитания* — растворы, образующиеся на базе химических соединений, например интерметаллидов, в кристаллической решетке которых имеются узлы, не занятые атомами одного из компонентов, т. е. имеются вакансии (рис. 8.1, г). На этом рисунке видно, что твердые растворы вычитания — это растворы с дефектом кристаллической решетки. Например, соединение CoAl может кристаллизоваться с избытком кобальта или алюминия по сравнению со стехиометрическим соотношением $\text{Co} : \text{Al} = 1:1$. Избыток одного из атомов образуется потому, что заняты не все места в узлах

кристаллической решетки, где должны быть атомы другого элемента. Твердые растворы вычитания, как и твердые растворы внедрения, могут быть только ограниченными, и их характерной особенностью является наличие металлических ионов разной валентности.

Твердые растворы с участием интерметаллических соединений. Твердые растворы образуют не только металлы друг с другом, но и соединения металлов друг с другом — *интерметаллические соединения*. Последние представляют собой химические соединения, которые возникают между металлами, сильно различающимися значениями электроотрицательности и химическими свойствами. Вообще говоря, трудно установить, какие соединения металлов следует относить к интерметаллическим соединениям. Это связано с тем, что, во-первых, простые вещества часто проявляют промежуточные свойства. Во-вторых, один и тот же элемент в зависимости от условий может образовывать простые вещества с разными свойствами. Обычно одна пара металлов образует не одно интерметаллическое соединение. Например, натрий и олово образуют следующие интерметаллиды: NaSn_6 , NaSn_4 , NaSn_3 , Na_4Sn_3 , Na_2Sn , Na_3Sn . Учитывая многообразие различных металлов, можно констатировать, что число интерметаллических соединений, образуемых ими, достаточно велико. При этом состав интерметаллического соединения может соответствовать, а может и не соответствовать законам стехиометрии, т. е. формальным валентностям металлов. Интерметаллические соединения, состав которых отвечает стехиометрическим законам, называют *дальтонидами*. Этим же термином обозначают и твердые растворы с их участием. Соединения, не подчиняющиеся законам стехиометрии, а также твердые растворы на их основе именуют *бертоллидами*.

Дальтониды, называемые также *валентными* интерметаллическими соединениями, имеют постоянный состав, и атомы в их кристаллической решетке располагаются в строгом порядке. Эти соединения обычно устойчивы (прочны); образуются между металлами, резко различающимися по электрон-донорным свойствам, часто — между типичным металлом и таким металлом, свойства которого близки к свойствам неметаллов. В качестве примера таких соединений можно привести Na_2Sn , Ca_3Bi_2 и др.

Свойства дальтонилов близки к свойствам соединений ионно-ковалентного типа. Связь в них в какой-то мере приближается к ионной связи, что подтверждается их поведением при пропускании постоянного электрического тока через растворы этих соединений в жидком аммиаке или через расплавы, в которых они частично диссоциированы. При этом один металл перемещается к катоду, а другой — к аноду. Дальтонилов с довольно большой точностью подчиняются закону постоянства состава.

Образование этих соединений сопровождается значительным выделением энергии. Последний факт подтверждают значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0$, например, таких дальтонилов, как Mg_2Sn

(–26 кДж/моль атомов металла) и Mg_3Bi_2 (–34 кДж/моль атомов металла). Значение $\Delta_f H_{298}^0$ дальтонида можно принять за показатель его устойчивости, так как образование твердого дальтонида из твердых металлов сопровождается сравнительно малым изменением стандартной энтропии, и поэтому можно приближенно считать, что стандартная энергия Гиббса $\Delta_f G_{298}^0$ дальтонида практически равняется стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$.

Бертоллиды, именуемые также *невалентными* интерметаллическими соединениями, представляют собой нестехиометрические соединения с индивидуальными кристаллическими решетками, отличными от решеток исходных компонентов. В кристаллических решетках бертоллидов узлы заполнены обоими компонентами беспорядочно, поэтому они имеют переменный состав, в соответствии с чем их физические свойства изменяются непрерывно. Среди бертоллидов имеются малоустойчивые и сравнительно устойчивые соединения. Первые образуются между типичными металлами, свойства которых достаточно близки, например, между натрием и калием. Вторые характерны для типичных металлов, несколько различающихся по электрон-донорным свойствам, например, между магнием и оловом, магнием и алюминием, серебром и оловом, калием и ртутью и др. Образование бертоллидов также сопровождается энергетическим эффектом, но гораздо меньшим, чем образование дальтонилов. Об этом и о меньшей устойчивости бертоллидов свидетельствуют значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0$, например, таких их представителей, как NbCr_2 (–8 кДж/моль атомов металла) и KNa (–0,5 кДж/моль атомов металла).

Интерметаллические соединения могут быть образованы не только двумя металлами, но и большим их числом. Например, давно известны такие соединения, как CdHgNa , Hg_2KNa . Если интерметаллическое соединение в сочетании с одним из его компонентов образует твердый раствор, то состав этого раствора может изменяться непрерывно и его кристаллическая решетка характерна для индивидуального химического соединения.

Свойства интерметаллидов существенно отличаются от свойств исходных металлов. Интерметаллиды характеризуются меньшими значениями электро- и теплопроводности, большей твердостью, многим из них свойственна высокая химическая стойкость.

В интерметаллических соединениях, с одной стороны, сохраняются, правда лишь качественно, многие общие физические свойства образующих их компонентов-металлов, например, электрическая проводимость, металлический блеск, иногда даже цвет. Сохраняются в основном также и характерные химические свойства. С другой стороны, как отмечено выше, некоторые свойства интерметаллических соединений могут существенно отличаться от свойств исходных металлов. Это в свою очередь сказывается на свойствах сплавов, в составе которых присутствуют интерметаллические соединения. У сплава, содержащего такое соединение, могут появиться

новые, не характерные для соответствующих металлов свойства. Так, некоторые сплавы приобретают ферромагнитные свойства, которые у исходных металлов в тех же условиях не наблюдаются.

Ряд интерметаллических соединений, например, Nb_3Ge , Nb_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Ga , V_3Si , в противоположность образующим их компонентам проявляют сверхпроводимость при сравнительно высоких (более 17...22 К) значениях температуры. Дюралюмины обладают новыми свойствами по сравнению с алюминием — основным и медью — вторым по концентрации компонентами этих сплавов. В частности, *зеркальная бронза* — сплав, содержащий около 66,7 % (масс.) меди и 33,3 % (масс.) олова, — совсем не похожа по внешнему виду на медь. Ее цвет ближе к цвету серебра. Свойства латуней — сплавов меди с цинком — также связаны с образованием указанными металлами интерметаллических соединений.

Электрическая проводимость интерметаллических соединений всегда ниже электрической проводимости любого входящего в их состав металла (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Относительные значения удельной электрической проводимости интерметаллических соединений (ИМС) и образующих их металлов

Состав ИМС	Удельная электрическая проводимость		
	ИМС	первого металла	второго металла
MgAg	20,5	23,0	68,1
MgCu ₂	19,4		64,1
Mg ₃ Bi ₂	≈0,8		≈0,9
Mg ₂ Sn	0,1		8,6
MgAl	2,6	11,0	35,1
FeAl ₃	0,7		

Примечание. Значение удельной электрической проводимости ртути принято за единицу.

Твердость интерметаллических соединений выше твердости металлов, образующих их. Например, значения твердости олова, магния и дальтонида состава Mg_2Sn соотносятся как 5:22:72. Поэтому и сплавы, содержащие интерметаллические соединения, всегда являются более твердыми, чем исходные металлы.

Температура плавления интерметаллических соединений может быть существенно больше или существенно меньше температуры плавления исходных металлов. Так, температуры плавления лития и бария равны соответственно 186 и 287 °С, в то время как температура плавления бертоллида на их основе состава Li_3Be — 1145 °С.

Существование тех или иных интерметаллических соединений в конкретной системе, их состав и структура определяются, главным образом, положением исходных элементов в Периодической системе, радиусами, а также значениями электроотрицательности и потенциала ионизации их атомов. В двойных системах металл — металл возможно образование интерметаллических соединений различных классов. Последние часто называют *фазами* невалентных интерметаллических соединений. Различают следующие фазы:

1) *Лавеса* — наиболее обширный класс интерметаллических соединений, образующихся между металлами А и В при соотношении их атомных радиусов от 1,15 до 1,68 и имеющих состав, отражаемый формулой AB_2 . К ним относятся такие соединения, как $MgZn_2$, $MgNi_2$, $TiFe_2$, $MoFe_2$, $TiCo_2$ и другие, которые, присутствуя в ряде жаропрочных сплавов, способствуют их упрочнению. Все они характеризуются структурой высокой симметрии, т. е. имеют либо ГПУ (например, $MgNi_2$, $MgZn_2$, $CaMg_2$, $TiCo_2$ и др.), либо ГЦК (например, $MgCu_2$, KBi_2 , $AgBe_2$ и др.) решетку. Их структура представляет собой плотную упаковку больших по размеру атомов А (субрешетка из атомов А), в тетраэдрические пустоты которой внедрены меньшие по размеру атомы В. Последние в свою очередь образуют собственную субрешетку. При этом атомы В могут как бы «раздвигать» атомы А в их субрешетке, вследствие чего отношение атомных радиусов r_A/r_B не обязательно должно отвечать отношению между размерами атома А и тетраэдрических пустот, поэтому оно и варьируется в интервале от 1,15 до 1,68, например:

Фаза Лавеса AB_2	$TiCo_2$	$MgZn_2$	$MgCu_2$	$MgNi_2$	$AgBe_2$	$CaMg_2$
Значение r_A/r_B	1,16	1,20	1,25	1,28	1,28	1,52

Возможность образования фаз Лавеса определяется не только стерическим фактором. Существенная роль принадлежит при этом также *электронной концентрации* — отношению числа валентных электронов всех атомов к числу атомов в простейшей формуле. Валентными электронами в этом случае принято считать электроны с максимальным значением главного квантового числа. Следует отметить и то, что состав фаз Лавеса не может существенно изменяться;

2) *Юм-Розери*, или *электронные соединения*, которые являются фазами переменного состава и имеют строго определенные значения электронной концентрации, C_e — равные 21/14, 21/13, 21/12 (или 3/2, 21/13, 7/4). Свое первое название эти фазы получили по имени ученого, впервые установившего указанные значения электронной концентрации. Фазы с этими значениями электронной концентрации принято обозначать как β -, γ - и ϵ -фазы соответственно.

К β -фазам, обычно имеющим ОЦК кристаллическую решетку, относятся такие соединения, как $CoAl$, $CoZn_3$, $AuCd$, $CuZn$, $CuBe$, Cu_3Al . Для по-

следнего соединения формула расчета значения электронной концентрации C_{e^-} выглядит как

$$C_{e^-} = \frac{n_{\text{Cu}} Z_{e^- \text{ Cu}} + n_{\text{Al}} Z_{e^- \text{ Al}}}{n_{\text{Al}} + n_{\text{Cu}}},$$

где n_{Cu} , n_{Al} — число атомов металла, приходящееся на одну формульную единицу соединения; $Z_{e^- \text{ Cu}}$, $Z_{e^- \text{ Al}}$ — число валентных электронов у атомов.

Тогда для соединения Cu_3Al

$$C_{e^-} = \frac{3 \cdot 1 + 1 \cdot 3}{3 + 1} = \frac{3}{2}.$$

Таким образом, числитель представляет собой общее число валентных электронов, а знаменатель — сумму чисел атомов металлов в одной формульной единице соединения. В качестве примера γ -фаз можно привести следующие интерметаллические соединения: Na_3Pb_8 , Ag_5Zn_8 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, Cu_5Zn_8 , $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$. Значение электронной концентрации, равное $7/4$, имеют ε -фазы состава CuZn_3 , Cu_3Sn , AgZn_3 , Ag_5Al_3 , AuCd_3 , Au_3Sn , обладающие ГПУ решеткой.

Фазы Юм-Розери образуются, когда исходные металлы помимо близости электрон-донорных свойств имеют еще и достаточно близкие значения атомных объемов. В них и состав, и следующая из него электронная концентрация, и структурный тип фазы находятся во взаимной зависимости. В фазах Юм-Розери характер взаимодействия между атомами разных металлов примерно такой же, как между одинаковыми атомами в металлах. На это указывают значения энтальпий образования фаз: обычно они не превышают по модулю 30...35 кДж/моль. Поскольку фазы Юм-Розери образуются при близких размерах атомов двух металлов, то последние оказываются как бы взаимозаменяемыми — ведь при такой замене характер взаимодействия практически не изменяется. Поэтому состав фаз Юм-Розери, в отличие от фаз Лавеса, может колебаться в определенных пределах. Фазы Юм-Розери присутствуют, например, в латунях: CuZn — так называемая β -латунь, Cu_5Zn_8 — γ -латунь, CuZn_3 — ε -латунь. Несмотря на различие формул, фазы Юм-Розери объединяет с фазами Лавеса то, что при их образовании сохраняется металлический характер связи между атомами, а сложное вещество ведет себя как металл;

3) *сигма* (σ) — образуются на базе металлов с близкими значениями атомных радиусов. Как для электронных соединений, так и для σ -фаз невозможно установить состав, поэтому существование этих фаз обычно связывают со значениями электронной концентрации. Расчеты электронной концентрации в большинстве известных σ -фаз дают 6,5–7,4 электронов на атом,

что позволяет считать эти фазы определенной группой электронных соединений. Возможно существование σ -фаз в двойных системах d -металлов: Cr–Fe, Cr–Mn, Cr–Co; V–Mn, V–Fe, V–Co, V–Ni; Mo–Fe, Mo–Co. Их появление в структуре, например, железохромистых сплавов сопровождается увеличением твердости и резким их охрупчиванием.

Интерметаллические соединения чаще всего получают непосредственным сплавлением исходных металлов. Однако при очень больших различиях в значениях температуры плавления используют и другие методы, такие, в основе которых лежат всевозможные реакции, например, восстановления соединений соответствующих металлов, транспортные и др. Ниже приведено несколько примеров получения интерметаллидов.

Интерметаллические соединения натрия с другими металлами: NaZn_4 , Na_3Bi , Na_3Bi_5 , Na_4Pb и т. п. получают восстановлением металлическим натрием соединений соответствующих металлов. Для создания на подложке из кварца сверхпроводящей пленки интерметаллического соединения Nb_3Sn смесь металлических ниобия и олова нагревают до температуры 900°C в присутствии паров иода. Образующиеся при этом летучие иодиды, главным образом NbI_3 , NbI_4 и SnI_2 , контактируя с поверхностью подложки, нагретой примерно до 1000°C , разлагаются затем с образованием указанного интерметаллического соединения. Синтез соединения Nb_3Sn может быть осуществлен и восстановлением водородом при нагревании смеси хлоридов ниобия и олова, которую в свою очередь получают хлорированием смеси этих металлов.

Исследования, проведенные в последние годы, показывают, что при испарении смесей металлов в газовой фазе образуются интерметаллические соединения. В парах при температуре около $1500\text{--}2000\text{ K}$ над жидкими сплавами меди с никелем, кобальтом и хромом были обнаружены довольно устойчивые молекулы следующих интерметаллических соединений: CuNi , CuCo и CuCr . Еще более прочные газообразные молекулы интерметаллических соединений при их испарении образуют редкоземельные металлы с золотом. Так, в парах обнаружены молекулы состава LaAu , CeAu , PrAu и NdAu . О высокой устойчивости этих частиц можно судить по значениям их энергии (энтальпии) диссоциации $E_{\text{дис}}$:

ИМС	CuNi	CuCo	CuCr	LaAu	CeAu	PrAu	NdAu
$E_{\text{дис}}$, кДж/моль	198	159	151	330	322	301	297

Образование в парах в заметной концентрации именно двухатомных молекул интерметаллических соединений в обоих случаях подтверждено термодинамическими расчетами.

8.2. Термический анализ

Изменения агрегатного состояния и состава веществ обычно сопровождаются поглощением или выделением теплоты, т. е. тепловыми эффектами. Измеряя последние, можно получить важную информацию о термических свойствах веществ. Для этих целей и служит термический анализ. Существуют две методики проведения термического анализа, и соответственно различают *визуальный* и *дифференциальный* термический анализ. Сущность первой методики состоит в наблюдении и измерении температуры появления (исчезновения) каких-либо неоднородностей в исследуемой системе, например, выпадения кристаллов, исчезновения мути в системе двух не смешивающихся жидкостей и др. Эта методика применима только к прозрачным объектам и сводится к следующему. Медленно охлаждая, например, прозрачный раствор известной концентрации, фиксируют температуру, при которой появляются заметные невооруженным глазом кристаллы. Затем систему медленно нагревают и отмечают температуру исчезновения кристаллов. Температуру перехода вещества из одного состояния в другое называют *критической точкой*. Проведя серию подобных опытов с растворами различной концентрации, строят кривую зависимости температуры начала кристаллизации от состава раствора.

Для содержащих непрозрачные вещества или вещества, плавящиеся при достаточно высоких значениях температуры, такие наблюдения неосуществимы, и тогда используют дифференциальный термический анализ. Он сводится к снятию так называемых *кривых нагревания* или *охлаждения*, отражающих зависимость температуры от времени $t = f(\tau)$, и, таким образом, к регистрации различных термических эффектов, возникающих при нагревании или охлаждении системы. Пробу анализируемого вещества одновременно с инертным веществом, используемым в качестве эталона сравнения, нагревают с постоянной скоростью. Если в ходе нагревания анализируемого вещества не наблюдается никаких тепловых эффектов, то зависимость $t = f(\tau)$ будет линейной. При протекании экзо- или эндотермических процессов температура анализируемого вещества будет повышаться соответственно относительно быстрее или медленнее, и поэтому зависимость в этих случаях отклоняется от линейной (кривая 1 на рис. 8.2). Для повышения чувствительности термического анализа используют дифференциальный способ регистрации разности температур Δt между анализируемым веществом и веществом — эталоном сравнения. В этом случае на кривой наблюдается четко выраженный минимум при температуре t_1 , отвечающей экзотермическому процессу, и максимум при температуре t_2 , соответствующей эндотермическому эффекту (кривая 2 на рис. 8.2).

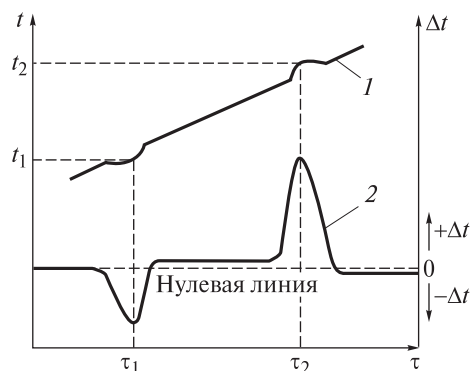


Рис. 8.2. Схематическое изображение кривых нагревания при термическом анализе:

1 — визуальном; 2 — дифференциальном

горизонтальные участки (*плато*), отвечающие температурной остановке, либо и те и другие одновременно.

В идеальных условиях зависимость температуры вещества от времени должна быть такой, как показано на рис. 8.3. Сначала температура равномерно повышается (прямая *AB*). По достижении температуры плавления ее возрастание на какое-то время прекращается (прямая *BC*), так как плавление, сопровождающееся поглощением теплоты, происходит при постоянной температуре. После полного расплавления повышение температуры возобновляется (кривая *CD*). Ломаная линия *ABCD* и есть кривая нагревания. При охлаждении наблюдается обратный ход изменения температуры. Получаемая при этом ломаная *DEFG* представляет собой кривую охлаждения. В идеале обе кривые являются зеркальным отражением друг друга. В действительности форма кривых оказывается несколько иной. Это может быть связано с недостаточным теплообменом или с переохлаждением расплава в случае кривой охлаждения. Все определяется видом исследуемой системы. На рис. 8.4 приведены наиболее характерные кривые охлаждения.

Кривая охлаждения аморфного вещества (рис. 8.4, *a*) не имеет критических точек, так как его охлаждение не сопровождается фазовыми превращениями. Вязкость этого вещества при охлаждении постепенно увеличивается и достигает такой степени, что оно, переставая течь, сохраняет форму.

При изучении твердых растворов обычно предпочитают снимать кривые охлаждения, так как в этом случае проще организовать контакт между расплавом и термопарой. Если в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, то ее температура снижается равномерно и кривая охлаждения идет наклонно. Если же в системе наблюдается какое-либо превращение, например появляется или исчезает та или иная фаза, то оно сопровождается тепловым эффектом, и это сразу отражается на кривой охлаждения. На ней появляются либо *изломы*, либо *горизонтальные участки* (*плато*), отвечающие температурной остановке, либо и те и другие одновременно.

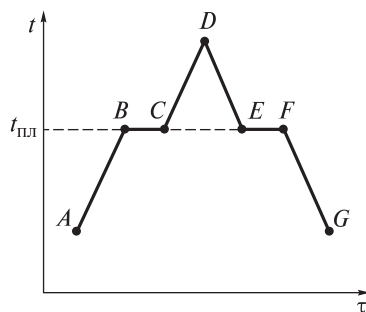


Рис. 8.3. Идеальные кривые нагревания (ломаная *ABCD*) и охлаждения (ломаная *DEFG*)

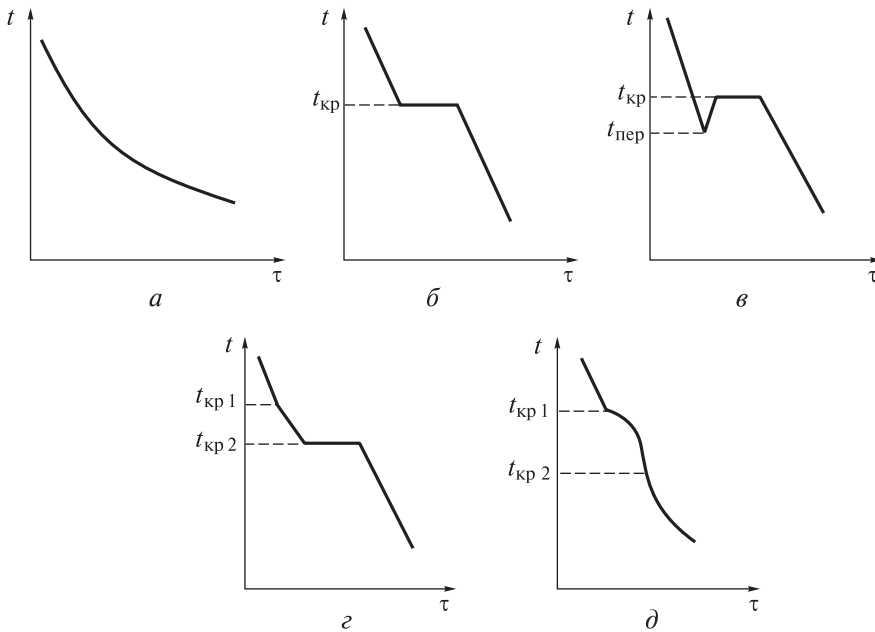


Рис. 8.4. Кривые охлаждения:

а — аморфного вещества; *б* — чистого металла, эвтектического сплава; *в* — металла с большой степенью переохлаждения ($t_{\text{пер}}$ — температура переохлаждения); *г* — сплава, образующего однородный твердый раствор; *д* — доэвтектического и заэвтектического сплавов

В отличие от аморфных веществ кристаллические вещества имеют критические точки на кривых охлаждения. Так, кристаллизация металла происходит при определенной температуре. Образование его кристаллов сопровождается выделением теплоты. Вследствие этого характерная для металла температура кристаллизации ($t_{\text{кр}}$) остается постоянной — на кривой охлаждения (рис. 8.4, *б*) появляется горизонтальный участок. Крайняя левая точка этого участка соответствует началу кристаллизации металла, а крайняя правая — окончанию. После завершения кристаллизации температура вновь начинает понижаться. У некоторых металлов вследствие большого переохлаждения скрытая теплота кристаллизации выделяется настолько интенсивно, что температура скачкообразно повышается сразу на несколько десятков градусов (рис. 8.4, *в*).

Иной вид имеют кривые охлаждения сплавов, состоящих из двух и более металлов (рис. 8.4, *г*, *д*). Так, на кривой охлаждения сплава — механической смеси, исключая сплав эвтектического состава, имеются две критические точки — верхняя и нижняя. Верхняя, *точка*, или *температура, ликвидуса* $t_{\text{кр} 1}$, отвечает началу кристаллизации избыточно содержащегося, по отношению к эвтектическому составу, компонента. Кристаллизация при

этом сопровождается понижением температуры. В нижней точке — *точке*, или *температуре, солидуса*, т. е. при температуре $t_{кр\ 2}$, оставшаяся часть расплава кристаллизуется при постоянной температуре, образуя эвтектику. При этом на кривой охлаждения получается горизонтальный участок.

Таким образом, как видно на рис. 8.4, кристаллизация в сплавах — механических смесях осуществляется не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале. Аналогично выглядит и кривая охлаждения сплава — твердого раствора, на которой также присутствует в зоне кристаллизации участок понижения температуры (см. рис. 8.4, *д*). Следует отметить, что наклон этого участка всегда меньше наклона тех, на которых не происходит кристаллизации. Это объясняется замедлением процесса охлаждения вследствие выделения теплоты кристаллизации. На основании кривых охлаждения строят диаграмму плавкости изучаемой системы.

Построение и исследование диаграмм плавкости основано:

1) на *принципе соответствия (корреляции)* — каждой фазе или совокупности (комплексу) фаз на диаграмме состояния состав — свойство отвечает определенный геометрический образ (прямая или кривая), ограниченный несколькими линиями участок плоскости, поверхность, ограниченный несколькими поверхностями объем и др. Например, на диаграмме существованию однородной жидкой фазы соответствует область, ограниченная ординатами компонентов и определенной линией, именуемой *линией ликвидуса*. Она представляет собой совокупность точек, которые отражают температуру начала кристаллизации сплава конкретного состава. Областям твердых растворов на основе компонентов и их соединений отвечают замкнутые геометрические комплексы, очерченные соответствующими линиями моновариантных равновесий и ординатами компонентов. Кристаллизации каждого химического индивида соответствует свой участок *линии солидуса*, представляющей собой совокупность точек, которые определяют температуру окончания кристаллизации сплава конкретного состава. Области, заключенные между линиями ликвидуса и солидуса, отвечают равновесным комплексам жидкой и соответствующих твердых фаз и т. д.;

2) на *принципе непрерывности* — при непрерывном изменении параметров (например, давления, температуры и др.), определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа ее фаз; при появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачкообразно. На основании этого принципа можно, проанализировав диаграмму плавкости, определить число и характер фаз в системе, области их существования и особенности взаимодействий между ними;

3) на *правиле фаз Гиббса — Коновалова*: число степеней свободы S равновесной термодинамической системы (или ее вариантность) равно чис-

лу независимых компонентов системы K минус число фаз Φ плюс число внешних факторов n , влияющих на систему, т. е.

$$C = K - \Phi + n.$$

Это не только фундаментальный принцип построения диаграмм состояния, но и основа общего метода исследования системы. С помощью этого правила можно также анализировать, т. е. описывать и интерпретировать, диаграммы плавкости.

Для металлических сплавов и большинства металлургических процессов число независимых компонентов K есть число веществ B , составляющих систему, т. е. $K = B$. Число внешних факторов n для них равно единице, так как давление паров металлов ничтожно мало и считается, что эти системы находятся при постоянном, равном атмосферному давлении, т. е. оказывается, что давление на них не влияет. В соответствии с этим уточнением математическую форму правила для этих систем можно записать в виде

$$C = B - \Phi + 1.$$

Если двухкомпонентная система состоит только из одной жидкой фазы, то $C = 2 - 1 + 1 = 2$ (система бивариантна), т. е. в определенных пределах можно произвольно изменять и температуру, и состав жидкости, оставляя систему однофазной. На диаграмме плавкости этому состоянию системы соответствует плоскость. Если при охлаждении из расплава выделяется одна твердая фаза, то это моновариантное ($C = 1$) равновесие, отображаемое линией. Такие линии ограничивают области существования фаз. Точка пересечения двух этих линий соответствует одновременному существованию трех фаз — двух твердых и одной жидкой. Указанное равновесие является невариантным (инвариантным) ($C = 0$), и изменение любого параметра, например температуры или состава, приводит к исчезновению одной из фаз.

Поскольку число степеней свободы C не может быть меньше нуля ($C \geq 0$), то $(B - \Phi + 1) \geq 0$ или $(B + 1) \geq \Phi$. Последнее означает, что число фаз в равновесной системе не может превышать значения $B + 1$. Откуда следует, что максимальное число фаз в однокомпонентной системе ($K = B = 1$) может быть только 2, в двухкомпонентной ($K = B = 2$) — 3 и т. д.

Для построения диаграммы плавкости сначала приготавливают серию сплавов с различным содержанием одних и тех же компонентов. Наиболее распространенный метод их получения — совместное нагревание составных частей до полного расплавления смеси и последующая кристаллизация расплава. Многие свойства сплава зависят от способа проведения кристаллизации. Кристаллизацию можно представить в виде совокупности двух процессов: 1) образование в жидкой фазе зародышей — центров кристаллизации; 2) рост кристаллов из образовавшихся зародышей.

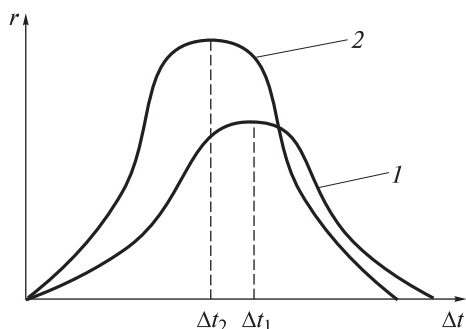


Рис. 8.5. Зависимость скорости r процессов образования зародышей (1) и роста кристалла (2) от степени переохлаждения Δt

Скорость r каждого из этих процессов зависит от *степени переохлаждения* Δt (рис. 8.5). На рисунке видно, что обе кривые имеют максимум при степени переохлаждения Δt_2 и Δt_1 соответственно. Под степенью переохлаждения понимают разность между равновесной температурой, при которой равновероятно существование металла как в жидком, так и в твердом состояниях, и реальной температурой кристаллизации. Жидкий металл обладает большей внутренней энергией, чем твердый, при его кристаллизации выделяется теп-

плота. Чтобы этот процесс был термодинамически выгоден системе, необходимо некоторое ее переохлаждение.

При малых степенях переохлаждения, происходящего в большинстве случаев при кристаллизации металлов в литейных цехах, наблюдается небольшая скорость образования зародышей (кривая 1 на рис. 8.5), т. е. в кристаллизующемся расплаве образуется незначительное их число, что в итоге приводит к формированию крупнокристаллической структуры в затвердевшем сплаве. Это случай так называемого медленного охлаждения (рис. 8.6).

Если кристаллизация происходит при больших степенях переохлаждения, то в жидкой фазе образуется большое число зародышей, из которых, соответственно, вырастает и большое число, но уже мелких кристаллов (кривая 2 на рис. 8.5). Сплав при этом имеет мелкокристаллическую структуру. Это случай так называемого быстрого охлаждения (рис. 8.7). Соприкосновения растущих кристаллов приводят к формированию неправильной огранки. Потерявшие правильную форму кристаллы называются *кристаллитами* или *зернами*.

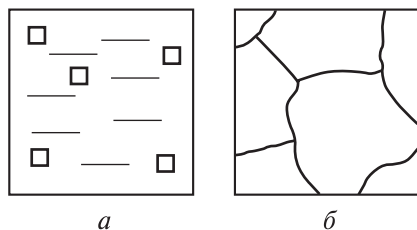


Рис. 8.6. Схемы, иллюстрирующие кристаллизацию при медленном охлаждении:

a — начало процесса; b — его окончание

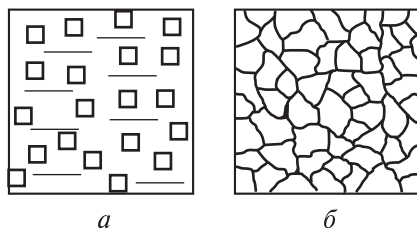


Рис. 8.7. Схемы, иллюстрирующие кристаллизацию при быстром охлаждении:

a — начало процесса; b — его окончание

Мелкокристаллический материал обладает высоким сопротивлением деформации и большой вязкостью. Это объясняется тем, что границы кристаллитов являются барьером для развития деформации и, таким образом, препятствуют росту трещин. В материале с мелкими кристаллитами суммарная площадь их поверхности в единице объема существенно больше, чем в крупнокристаллическом, поэтому его сопротивление разрушению выше. Следовательно, при отливке деталей, испытывающих при эксплуатации значительные нагрузки, кристаллизацию следует проводить при высокой степени переохлаждения, т. е. очень быстро. Если необходимой скорости процесса достичь не удастся, например при отливке деталей большой массы, то для получения мелкокристаллической структуры в жидкую фазу сплава вводят небольшое количество добавок в виде мелких нерастворимых в ней частиц, которые увеличивают число центров кристаллизации. Этот процесс называют *модифицированием*, а вводимые добавки — *модификаторами*, в качестве которых обычно используют соединения Cr_7C_3 , VC, TiC, Al_2O_3 и др.

При очень малой степени переохлаждения, которой отвечает крайняя левая часть кривой 1 на рис. 8.5, может возникнуть единственный центр кристаллизации, из которого вырастет один большой кристалл. Необходимые в электронике монокристаллы полупроводников выращивают именно так — путем очень медленного вытягивания заправки из расплава.

При очень больших степенях переохлаждения, которым соответствует крайняя правая часть кривой 1 на рис. 8.5, тепловое движение атомов металлов сплава сильно замедлено, так что они не успевают выстроиться в кристаллическую решетку. В результате получается так называемое *металлическое стекло* — аморфный металлический материал, который благодаря уникальным магнитным свойствам нашел широкое применение в аудиотехнике.

После приготовления серии сплавов для каждого снимают кривую охлаждения. Сплав сначала нагревают до температуры, превышающей температуру плавления, а затем охлаждают. При охлаждении расплава температура системы понижается. Достигнув температуры кристаллизации (плавления), температура на какое-то время прекращает падение, так как кристаллизация протекает при постоянной температуре и сопровождается выделением подведенной теплоты. На кривой охлаждения это отражается горизонтальным участком при кристаллизации индивидуального вещества или изломом, когда кристаллизуется однокомпонентный сплав. Размер горизонтально участка кривой охлаждения зависит от количества вещества и скорости охлаждения системы.

Состав жидкой фазы при кристаллизации индивидуального вещества не изменяется, поэтому температура кристаллизации постоянна. Смесь кристаллизуется в некотором температурном интервале. Это объясняется тем, что при выделении кристаллов одного компонента смесь обогащается дру-

гим, более низкоплавящимся компонентом, и поэтому температура кристаллизации смеси понижается. Таким образом, для каждого сплава по кривым охлаждения экспериментально определяют температуры фазовых превращений, которые переносят на вертикальные линии диаграммы плавкости — диаграммы в координатах состав — температура. Эти вертикальные линии отвечают сплаву определенного химического состава. Соединяя критические точки, получают линии диаграммы плавкости.

Диаграммы плавкости дают возможность судить о многих особенностях внутреннего строения сплавов в металлических системах:

- 1) внутренней структуре сплавов;
- 2) образовании соединений между компонентами и их составе;
- 3) формировании смешанных кристаллов и их относительной устойчивости и др.

8.3. Виды диаграмм плавкости двухкомпонентных металлических систем

Вид диаграммы плавкости определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях, а также способностью компонентов образовывать интерметаллические соединения. Анализируя диаграмму плавкости, можно составить представления о следующем:

- а) специфике свойств сплавов конкретной системы компонентов;
- б) характере изменения этих свойств в зависимости от состава системы;
- в) возможности или невозможности термической обработки сплавов конкретной системы;
- г) возможной температуре проведения термической обработки.

Существует два основных вида диаграмм плавкости. Один соответствует образованию твердого раствора, другой — механической смеси кристаллов. Остальные виды диаграмм плавкости можно трактовать как комбинации основных.

Ниже рассмотрены следующие диаграммы плавкости двухкомпонентных систем, состоящих из двух металлов — А и В:

- 1) с неограниченной взаимной растворимостью компонентов;
- 2) ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
- 3) полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии;
- 4) образованием компонентами соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно;
- 5) с фазовым превращением в твердом состоянии.

Диаграммы плавкости с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Данный вид диаграмм имеет место, когда металлы А и В неограниченно растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом

состояниях и при этом не образуют между собой никаких химических соединений. Системы такого рода наблюдаются между близкими по химической природе и по типу кристаллической решетки металлами, например: Au–Ag, Co–Ni, Mo–W, Cu–Pd, Cu–Au, Bi–Sb.

На рис. 8.8, *а* в общем виде представлена диаграмма плавкости, описывающая кристаллизацию подобных двухкомпонентных систем. На рисунке видно, что на диаграмме имеются две кривые — верхняя $T_A M G D T_B$ и нижняя $T_A F H Q T_B$, пересекающиеся в точках, лежащих на осях координат и отвечающих кристаллизации чистых компонентов А и В (точки T_A и T_B соответственно). Верхняя кривая является линией ликвидуса, нижняя — линией солидуса. Эти линии, а также оси ординат разделяют все поле диаграммы плавкости на три области (I–III), различающиеся фазовым составом:

I — жидкий раствор (расплав) L ;

II — жидкий раствор L , находящийся в равновесии с кристаллами твердого раствора S ;

III — твердый раствор S .

Любая точка на диаграмме плавкости, которая отражает состав системы и условия ее существования, называется *фигуративной точкой*. Если фигуративная точка располагается на линии ликвидуса или солидуса, то система состоит из одной фазы. Между линиями ликвидуса и солидуса находится область значений составов и температур, в которой каждой фигура-

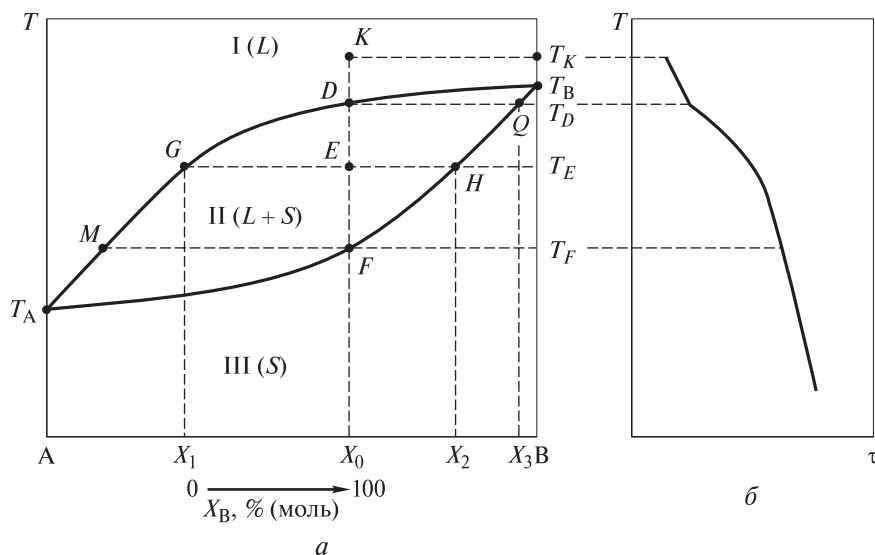


Рис. 8.8. Диаграмма плавкости (*а*) двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью металлов и кривая охлаждения (*б*) сплава с мольной долей компонента В, равной X_0

тивной точке, например точке E , отвечают сразу две точки G и H , описывающие составы двух равновесных фаз — жидкой и твердой соответственно, на которые распадается система. Эти точки называются *сопряженными*. Прямая GH , соединяющая их, именуется *нодой* или *коннодой*.

Для определения состава фаз, находящихся в равновесии при данной температуре, используют *правило концентраций*. Сущность этого правила заключается в следующем. Если хотят установить состав фаз, например в точке E , то через нее проводят ноду — прямую линию, параллельную оси абсцисс — оси состава, или концентрации. В результате получают две точки пересечения ноды с линиями ликвидуса (точка G) и солидуса (точка H). Проекция точки G на ось концентраций указывает состав жидкой фазы (точка X_1), а проекция точки H на эту ось характеризует состав твердой фазы (точка X_2).

Ниже рассмотрено затвердевание одного из сплавов этой системы, имеющего состав X_0 и находящегося при температуре T_K . На диаграмме плавкости ему отвечает фигуративная точка K . При охлаждении жидкой фазы, имеющей температуру T_K , при температуре T_D (точка D) начинается кристаллизация твердого раствора и система становится двухфазной: жидкий раствор состава X_0 и твердый раствор состава X_3 , представляющий собой в основном металл В. Равновесие в этом случае является моновариантным ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), т. е. температура плавления зависит от состава. При дальнейшем охлаждении до температуры T_E (точка E) в равновесии с жидкой фазой, т. е. расплавом состава X_1 , обогащенным более легкоплавким металлом А, будут находиться кристаллы твердого раствора состава X_2 . При температуре T_F (точка F) заканчивается кристаллизация жидкой фазы и все кристаллы будут иметь состав X_0 .

Поскольку в рассмотренном случае на диаграмме состояния нет точек, которые отвечали бы равновесию трех фаз и тогда число степеней свободы равнялось бы нулю, то на кривой охлаждения (рис. 8.8, б) отсутствуют горизонтальные участки. *Путь кристаллизации*, представляющий собой линию, которая показывает изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до ее исчезновения, изображается кривой $KDGM$. Изменение состава твердого раствора в процессе кристаллизации описывается кривой QHF .

Диаграмма плавкости позволяет не только установить число равновесных фаз и их состав, но и определить соотношение между массами различных фаз при равновесии. Последнее можно осуществить с помощью так называемого *правила рычага*, или *правила отрезков*, которое гласит: массы равновесных жидкой m_L и твердой m_S фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит ноду фигуративная точка гетерогенной системы. Так, для фигуративной точки E (см. рис. 8.8, а) математическое выражение этого правила выглядит так:

$$\frac{m_L}{m_S} = \frac{EH}{EG} = \frac{|X_0 - X_2|}{|X_0 - X_1|}.$$

В зависимости от скорости охлаждения затвердевшие сплавы имеют разную степень неоднородности. Система будет термодинамически устойчивой в течение всего времени кристаллизации, если процесс охлаждения ведется очень медленно. При этом в результате диффузионных процессов, протекающих внутри объема образовавшихся кристаллов, их состав успевает измениться так, что сохраняется их равновесие с расплавом, состав которого постепенно изменяется при охлаждении. При быстром охлаждении равновесие не успевает установиться, и твердые растворы имеют состав, близкий к составу жидкости.

При получении литых деталей кристаллизацию осуществляют ускоренным охлаждением. В этом случае при значениях температуры выше T_F выпадающие кристаллы имеют различный состав, что связано с уменьшением скорости диффузии компонентов из жидкости в кристалл. При этом внутренние объемы кристаллов обогащены тугоплавким компонентом, в данном случае металлом В, а наружные, наоборот, — металлом А. Явление неоднородности состава наружных и внутренних объемов кристаллов твердых растворов называют *ликвацией*. Ликвация чаще всего играет отрицательную роль, особенно в тех случаях, когда нежелательные примеси распределяются неравномерно, что нередко может приводить к преждевременному разрушению деталей.

Диаграммы плавкости с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Очень часто компоненты А и В неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии, но имеют ограниченную взаимную растворимость в твердом состоянии и не образуют между собой химических соединений. Системы такого типа дают компоненты, близкие по химической природе, но существенно различающиеся по типу кристаллической решетки, как, например, пары следующих металлов: Pb–Sn, Cd–Bi, Sn–Zn.

В этих системах существуют два однородных твердых раствора:

1) α -раствор — однородный твердый раствор компонента В в компоненте А с кристаллической решеткой, характерной для компонента А; твердый раствор имеет место лишь до определенной концентрации компонента В;

2) β -раствор — однородный твердый раствор компонента А в компоненте В с кристаллической решеткой, характерной для компонента В; этот раствор наблюдается лишь до определенной концентрации компонента А.

В свою очередь, возможны случаи, когда твердые α - и β -растворы образуют:

1) *эвтектику* Э — смесь одновременно кристаллизующихся из расплава при постоянной температуре твердых α - и β -растворов определенной концентрации. В этом случае система невариантна ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). На диаграмме плавкости (рис. 8.9, а) точка невариантного равновесия Е лежит ниже температур плавления индивидуальных компонентов (T_A , T_B) сплава;

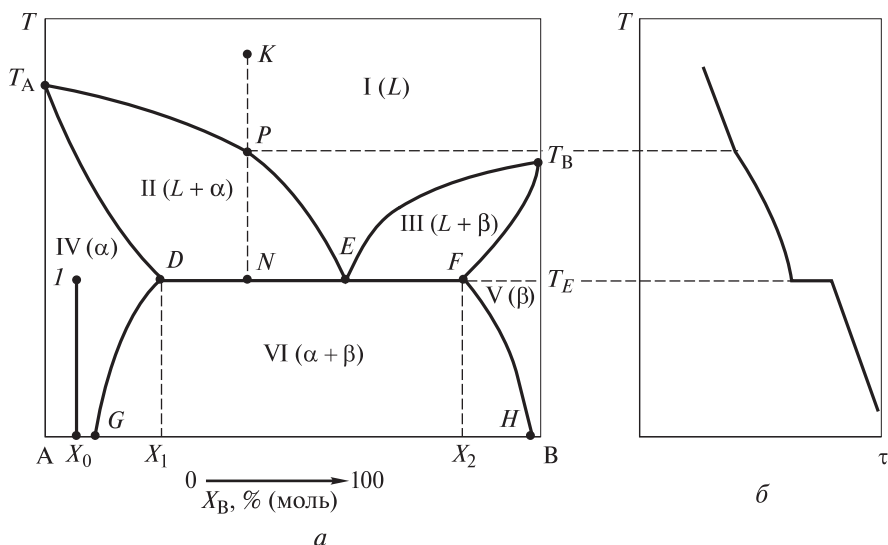


Рис. 8.9. Диаграмма плавления (*а*) и кривая охлаждения (*б*) бинарной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии, образующих эвтектику

2) *перитектику* — смесь твердых α - и β -растворов, которые находятся при определенной температуре в равновесии с жидкой фазой: $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$. И в этом случае система также невариантна ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). На диаграмме плавления (рис. 8.10) точка этого невариантного равновесия P лежит между температурами плавления индивидуальных компонентов (T_A и T_B).

Диаграммы указанного типа часто представлены в составе сложных диаграмм широко распространенных промышленных сплавов и поэтому очень важны в практическом отношении.

Диаграммы плавления с эвтектикой наблюдаются, например, в системах Cu–Ag, Pb–Sn, и на них (см. рис. 8.9, *а*) можно выделить шесть областей (I–VI) с различным фазовым составом:

- I — жидкий раствор L ;
- II — жидкий раствор L и твердый α -раствор;
- III — жидкий раствор L и твердый β -раствор;
- IV — однородный твердый α -раствор;
- V — однородный твердый β -раствор;
- VI — механическая смесь двух твердых α - и β -растворов.

Фигуративные точки на кривой $T_A E$ показывают растворимость компонента A в расплаве при данной температуре, а точки на кривой $E T_B$ — растворимость компонента B в расплаве. Одновременно они характеризуют значения температуры, при которых из жидких расплавов начинается кристаллизация α - и β -растворов. Минимальная температура, при которой

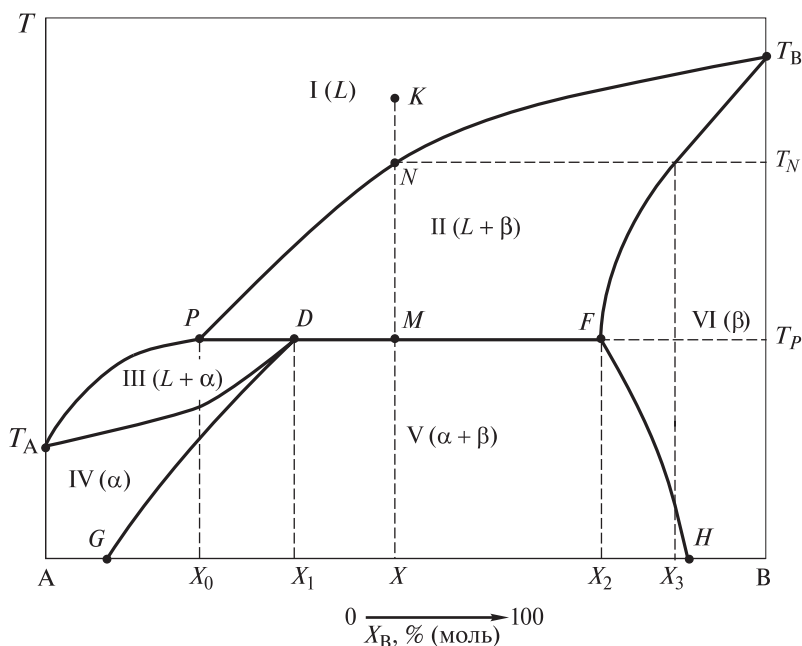


Рис. 8.10. Диаграмма плавкости бинарной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии, образующих перитектику

заканчивается кристаллизация расплава любого состава, называется *эвтектической температурой*. Линия DF , отвечающая эвтектической температуре T_E , ниже которой не может существовать жидкая фаза, называется *эвтектической прямой* (линией солидуса). В эвтектической точке E , являющейся точкой пересечения линий ликвидуса и солидуса, в равновесии находятся жидкий эвтектический расплав, твердый α -раствор (его состав X_1 соответствует точке D) и твердый β -раствор (его состав X_2 соответствует точке F). При охлаждении затвердевших сплавов ниже линии солидуса составы твердых α - и β -растворов изменяются по линиям DG и FH соответственно (см. рис. 8.9, а).

Рассмотрим охлаждение бинарного расплава, отвечающего фигуративной точке K . При охлаждении расплава фигуративная точка доходит до положения P , в котором расплав оказывается предельно насыщенным относительно компонента A и представляет собой только одну фазу. При дальнейшем понижении температуры выделяется твердый α -раствор, состав которого изменяется по линии $T_A D$, что приводит к изменению состава остающегося расплава — обогащению его компонентом B . Состав равновесного с ним жидкого раствора изменяется по линии $T_A E$. По мере выделения твердого α -раствора содержание компонента A в расплаве постепенно уменьшается,

а следовательно, температура, необходимая для дальнейшей кристаллизации, непрерывно понижается, что отражено на кривой охлаждения (рис. 8.9, б).

Выделение α -раствора продолжается до тех пор, пока на диаграмме плавкости (см. рис. 8.9, а) фигуративная точка жидкой фазы не совпадет с точкой E . Поскольку расплав этого состава находится в равновесии с твердыми α - и β -растворами, то при дальнейшем понижении температуры из жидкой фазы одновременно выделяются кристаллы обоих компонентов. Когда фигуративная точка всей системы достигает положения N , система состоит из двух фаз — твердого α -раствора и жидкой эвтектики, кристаллизация которой происходит при постоянной температуре T_E . На кривой охлаждения (см. рис. 8.9, б) в этом случае наблюдается единственная площадка, как и для чистого металла. Жидкая эвтектика в процессе кристаллизации переходит в твердую эвтектику. По окончании кристаллизации система состоит из двух кристаллических фаз, которые сохраняются при дальнейшем охлаждении.

В случае образования перитектики при любом составе жидкого расплава состав выделяющегося твердого раствора обогащен компонентом В. В перитектической точке P (см. рис. 8.10), лежащей на диаграмме плавкости между температурами плавления чистых компонентов А и В, в равновесии находятся:

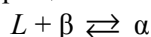
- 1) жидкая фаза — расплав состава X_0 , который более богат компонентом А;
- 2) твердый α -раствор, состав которого X_1 определяется точкой D ;
- 3) твердый β -раствор, состав которого X_2 определяется точкой F .

Перитектическая точка отличается от эвтектической тем, что оба вида кристаллов, равновесных с расплавом, обогащены одним и тем же компонентом в противоположность этому расплаву, тогда как в эвтектической точке расплав находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами, одна из которых обогащена по сравнению с расплавом первым компонентом, а другая — вторым компонентом. Перитектическую точку можно характеризовать еще тем, что она является нижней точкой кривой начала кристаллизации одной фазы и верхней точкой кривой начала кристаллизации второй фазы, тогда как эвтектическая точка является нижней точкой обеих кривых.

Линия ликвидуса состоит из двух ветвей $T_A P$ и $P T_B$. Линия солидуса состоит из трех ветвей: $T_A D$, $D F$ и $F T_B$. На диаграмме данного типа можно выделить шесть областей (I–VI) с различным фазовым составом:

- I — жидкий раствор L ;
- II — жидкий раствор L и твердый β -раствор;
- III — жидкий раствор L и твердый α -раствор;
- IV — однородный твердый α -раствор;
- V — механическая смесь двух твердых α - и β -растворов;
- VI — однородный твердый β -раствор.

Рассмотрим затвердевание одного из сплавов этой системы состава X , отвечающего фигуративной точке K на рис. 8.10. При охлаждении жидкой фазы из начального состояния в точке N при температуре T_N начинается кристаллизация твердого β -раствора и система становится двухфазной, представляя собой жидкий раствор состава X и β -раствор состава X_3 . При дальнейшем охлаждении до перитектической температуры T_P в точке M протекает перитектическое превращение



в результате которого появляется третья фаза — твердый α -раствор состава X_1 . После окончания этого превращения в сплаве данного состава полностью исчезает жидкая фаза. Ниже температуры T_P в равновесии остаются твердые α - и β -растворы, составы которых по мере снижения температуры изменяются в соответствии с ходом линий DG и FH соответственно. Примером системы с перитектикой может служить Cd-Hg .

Для систем, подобных представленной на рис. 8.9, возможна упрочняющая термическая обработка. Сущность ее заключается в следующем. Если взять сплав состава X_0 со структурой, состоящей из α -кристаллов и частиц компонента B , нагреть его до температуры, соответствующей точке I , выдержать при этой температуре, чтобы все частицы компонента B растворились в твердом α -растворе, и быстро охладить, то компонент B не успеет выделиться из твердого раствора. После охлаждения структура сплава будет представлять собой пересыщенный твердый α' -раствор. Этот процесс называется *закалкой*. При выдержке закаленного сплава при комнатной или несколько повышенной температуре из пересыщенного твердого раствора будет выделяться избыточный компонент B с образованием дисперсных частиц: $\alpha' \rightarrow \alpha + B_{\text{дисп}}$. Такой процесс носит название *старения*. Если он происходит при комнатной температуре, то старение называется *естественным*, а если при повышенных температурах, то — *искусственным*. Образующиеся при старении мелкодисперсные частицы являются эффективными препятствиями для движения дислокаций и этим упрочняют сплав, повышают его прочностные характеристики.

Диаграммы плавкости систем с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии. Данный вид диаграмм характерен для бинарных систем, компоненты которых не образуют химических соединений, но при этом сами компоненты неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии, а в твердом виде дают механическую смесь. Для таких систем температура начала кристаллизации переменна, а окончания кристаллизации — постоянна, и на их диаграмме плавкости (рис. 8.11) можно выделить четыре области (I–IV):

- I — жидкий раствор L ;
- II — жидкий раствор L и кристаллы A ;
- III — жидкий раствор L и кристаллы B ;
- IV — механическая смесь кристаллов A и B .

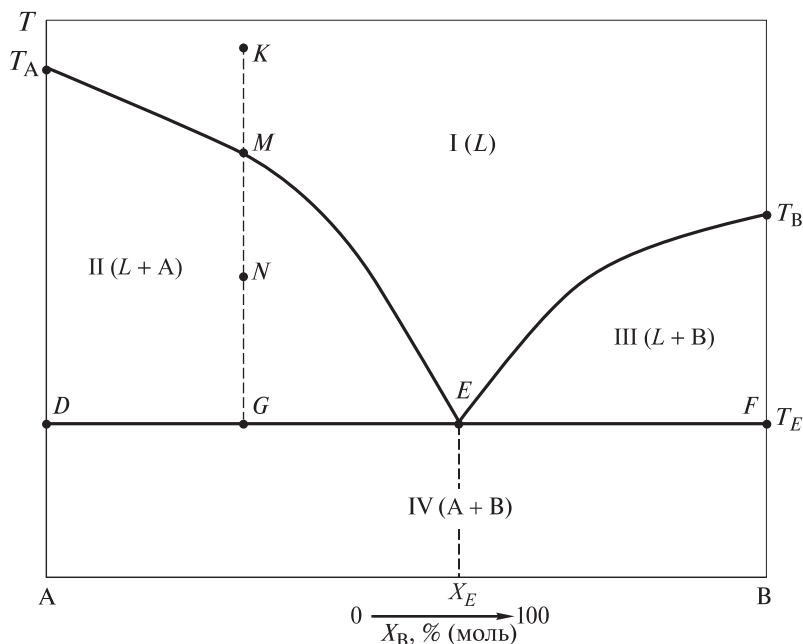


Рис. 8.11. Диаграмма плавления двухкомпонентной системы с образованием механической смеси

Простейшие бинарные сплавы указанного типа образуют компоненты систем Cd–Bi, Sb–Pb, Al–Si.

Каждая точка на кривой $T_A E$ характеризует равновесие расплава с кристаллами компонента А, т. е. показывает растворимость вещества А в расплаве при конкретной температуре. Кривая $E T_B$ указывает состав расплава, который при соответствующей температуре находится в равновесии с кристаллами вещества В. Эти две кривые являются линиями ликвидуса. Эвтектическая точка E лежит на эвтектической прямой $D F$ — линии солидуса. Эвтектический сплав состава X_E кристаллизуется при постоянной температуре T_E и является самым легкоплавким. Все сплавы другого состава кристаллизуются в интервале температур. Твердая эвтектика состоит из двух твердых фаз — кристаллов компонентов А и В. Сплавы с содержанием компонента В, меньшим X_E , называются *доэвтектическими*, а с содержанием компонента В, большим X_E , — *заэвтектическими*. В этих сплавах образованию эвтектики предшествует выделение избыточных фаз компонентов сплава: в доэвтектических — компонента А, в заэвтектических — компонента В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, отвечающего фигуративной точке K на рис. 8.11, в которой система является двухвариантной ($C = 2 - 1 + 1$). При понижении температуры в точке M начинается выпадение

первых кристаллов компонента А и система становится моновариантной ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). Дальнейшее охлаждение приводит к продолжению выпадения из расплава кристаллов А, в результате чего расплав обогащается компонентом В и в фигуративной точке *N* система все еще остается двухфазной моновариантной.

Последующее охлаждение приводит к выпадению первых кристаллов эвтектики в точке *G*, где при эвтектической температуре в равновесии находятся три фазы: одна жидкая и две твердые и число степеней свободы оказывается равным нулю ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). Значение $C = 0$ показывает, что эти три фазы могут находиться в равновесии только при определенных условиях, т. е. когда температура равна эвтектической; ни температуру, ни состав расплава нельзя менять произвольно, не изменив при этом числа фаз. Соотношение масс кристаллов А и В в выпадающей эвтектике должно быть таким же, как содержание (по массе) веществ А и В в расплаве эвтектического состава. В связи с тем что кристаллы А и В при кристаллизации твердой эвтектики выпадают одновременно и у них нет условий для роста, твердая эвтектика имеет мелкокристаллическое строение.

При дальнейшем понижении температуры происходит полное застывание расплава, состоящего из сравнительно крупных кристаллов А, которые выпадали в интервале температур между точками *M* и *G* на диаграмме плавкости, и мелкокристаллической смеси кристаллов А и В твердой эвтектической смеси. После исчезновения в системе жидкой фазы остаются две твердые фазы и число степеней свободы становится равным единице ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). Путь кристаллизации изображается кривой *KME*.

Диаграммы плавкости с образованием компонентами химических соединений. Компоненты бинарных систем часто образуют между собой химические соединения, обладающие определенной температурой плавления. На линии ликвидуса диаграммы плавкости в этом случае появляется максимум, абсцисса которого определяет состав получившегося соединения. В зависимости от устойчивости образующиеся соединения подразделяются на две группы:

1) соединения, которые являются устойчивыми и плавятся без разложения, т. е. плавятся *конгруэнтно*. В этом случае составы жидкой и твердой фаз совпадают, а на диаграмме плавкости (рис. 8.12) имеется явный максимум;

2) соединения, которые являются неустойчивыми и разлагаются при более низких температурах, чем их температура плавления, т. е. плавятся *инконгруэнтно*. При этом состав жидкой фазы не совпадает с составом твердого соединения, из которого образовалась жидкая фаза, и на диаграмме плавкости (рис. 8.13) вместо явного имеется скрытый максимум, отмеченный точкой *D*.

Диаграмму плавкости двухкомпонентной системы с образованием, например, одного интерметаллического соединения состава A_xB_y , плавяще-

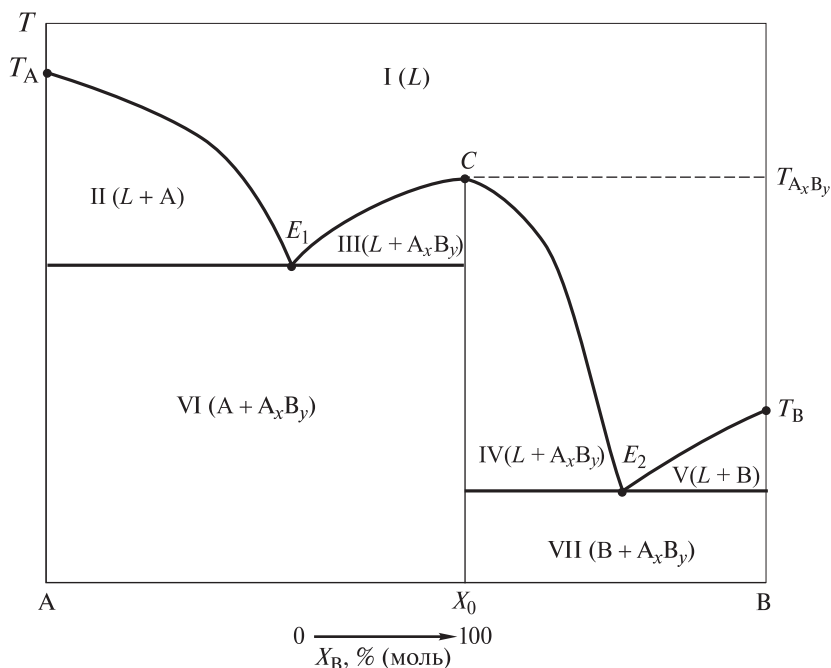


Рис. 8.12. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием устойчивого интерметаллического соединения A_xB_y , плавящегося конгруэнтно

гося конгруэнтно, можно представить как совокупность двух эвтектических диаграмм. Примерами диаграмм такого типа являются диаграммы плавкости систем $Mg-Ca$, $Mg-Sb$, $K-Sb$; на диаграммах этих систем можно выделить семь областей (I–VII) с различным фазовым составом (см. рис. 8.12):

- I — жидкий раствор $L (A_xB_y)$;
- II — жидкий раствор $L (A + A_xB_y)$ и кристаллы A;
- III — жидкий раствор $L (A + A_xB_y)$ и кристаллы A_xB_y ;
- IV — жидкий раствор $L (B + A_xB_y)$ и кристаллы A_xB_y ;
- V — жидкий раствор $L (B + A_xB_y)$ и кристаллы B;
- VI — механическая смесь двух твердых A и A_xB_y ;
- VII — механическая смесь двух твердых B и A_xB_y .

Линия ликвидуса на таких диаграммах имеет максимум (фигуративная точка C), отвечающий температуре кристаллизации $T_{A_xB_y}$ интерметаллического соединения A_xB_y состава X_0 . Фигуративная точка C называется *сингулярной*. В ней в равновесии находятся две фазы: жидкая и твердая A_xB_y , и тогда система является невариантной ($C = 1 - 2 + 1 = 0$). При изменении условий равновесия состав, отвечающий этой фигуративной точке, не изменяется.

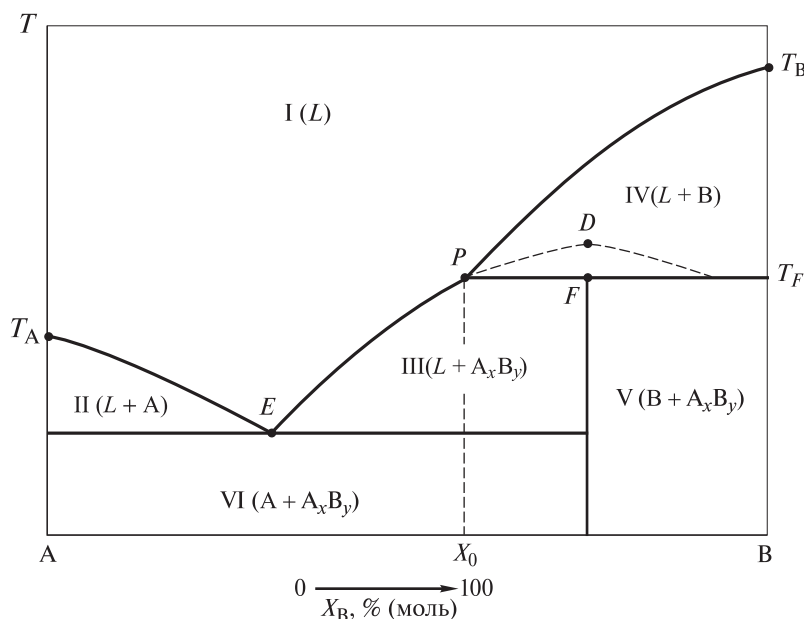


Рис. 8.13. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием интерметаллического соединения A_xB_y , плавящегося инконгруэнтно

Острый максимум свидетельствует о прочности соединения. Если соединение при плавлении частично диссоциирует, т. е. распадается, то максимум на линии ликвидуса становится округлым. Число максимумов на диаграмме плавкости более одного означает, что компоненты сплава образуют несколько интерметаллических соединений.

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием одного интерметаллического соединения, плавящегося инконгруэнтно, подобная приведенной на рис. 8.13, характерна для таких систем, как Fe–P, Li–Sn. На ней максимум, отвечающий температуре плавления интерметаллического соединения (фигуративная точка D), не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса компонента B. Такой максимум называется *скрытым*. Это связано с тем, что интерметаллическое соединение A_xB_y устойчиво только при температуре до T_F . При этой температуре соединение A_xB_y распадается на жидкий расплав состава X_0 (фигуративная точка P) и кристаллы компонента B. В процессе распада интерметаллида расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами (B и A_xB_y), поэтому система в точке P невариантна ($C = 2 - 3 + 1 = 0$), что указывает на постоянство температуры T_F и состава расплава. Такая точка называется *перитектической*. Чтобы состав расплава не изменялся, одновременно с кристаллизацией соедине-

ния A_xB_y должны растворяться выпавшие ранее кристаллы компонента В, поддерживая постоянным его содержание в расплаве. При этом происходит перитектическое превращение: $L + B \rightleftharpoons A_xB_y$.

Диаграммы двух последних типов отвечают образованию таких сплавов, как сталь и чугун. В зависимости от вводимых в них добавок образуются не одно, а несколько интерметаллических соединений, а также различные металлообразные соединения, например цементит Fe_3C и др.

Диаграммы плавокости систем с фазовым превращением в твердом состоянии. Если кристаллическое строение одного или обоих компонентов сплава при нагревании или охлаждении в твердом состоянии изменяется, то это отражается в диаграмме (рис. 8.14). На ней появляются дополнительные линии, характеризующие изменение кристаллической решетки компонентов и их взаимодействие после такого изменения с образованием новых фаз в твердом состоянии. Для удобства диаграмму на рис. 8.14 можно разделить на две условные диаграммы. Первая условная диаграмма — верхняя часть рисунка — отражает процессы, идущие при кристаллизации расплава, и представляет собой диаграмму с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Вторая условная диаграмма — нижняя часть рис. 8.14 — показывает процессы, идущие в сплавах в твердом состоянии ниже линии солидуса. Она

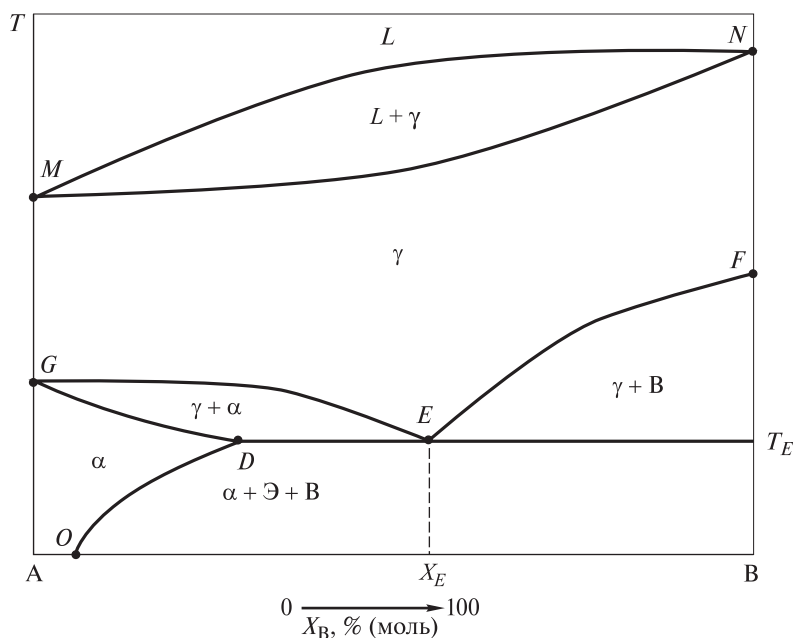


Рис. 8.14. Диаграмма плавокости двухкомпонентной системы с фазовым превращением в твердом состоянии

подобна диаграмме плавкости двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. При анализе этих условных диаграмм следует использовать изложенный выше материал.

В системе А–В имеется два типа твердых растворов:

- 1) твердый γ -раствор с неограниченной растворимостью компонентов;
- 2) твердый α -раствор с ограниченной растворимостью компонента В в компоненте А.

Эти твердые растворы отличаются кристаллическим строением. В точке G происходит изменение кристаллической решетки компонента А, а в точке F — компонента В.

По мере охлаждения сплавов различного состава на линии GEF в связи с изменением кристаллической решетки компонентов твердый γ -раствор начинает превращаться в другие фазы. При этом в сплавах с концентрацией менее X_E (левая часть второй условной диаграммы) образуются кристаллы твердого α -раствора, а в сплавах с концентрацией вещества В больше X_E — кристаллы компонента В. Это превращение заканчивается на линии DET_E при температуре T_E образованием механической смеси типа эвтектической из кристаллов твердого α -раствора и компонента В. Такая смесь называется *эвтектоидной*. Сплавы подобного рода можно подвергать упрочняющей термической обработке.

8.4. Трехкомпонентные системы

В практической деятельности двойные сплавы встречаются сравнительно редко. Почти все промышленные сплавы содержат три, четыре и большее число компонентов. О свойствах, например, тройного сплава нельзя судить по суммарным свойствам двойных сплавов. Часто два добавленных компонента реагируют друг с другом и образуют соединение, сообщаящее тройному сплаву новые свойства; третий добавленный компонент может, например, изменять растворимость второго компонента в первом и наоборот, уменьшая ее или увеличивая, что приводит, как правило, к изменению физических свойств сплавов.

Диаграммы состояния многокомпонентных систем, так же как и диаграммы состояния двухкомпонентных систем, дают информацию о фазовом составе сплавов в равновесных условиях, температуре начала и окончания фазовых превращений. Эти критические точки на диаграммах плавкости позволяют выбирать технологические режимы получения и последующей обработки сплавов. Например, температурные режимы плавки и литья сплавов связаны с их температурами ликвидуса уравнением $T_{пл} = T_{ликвид} + \Delta T$, где ΔT — некоторый запас температуры. Для многих цветных сплавов темпера-

тура рекристаллизационного отжига, применяемого к деформированным полуфабрикатам, связана с температурой солидуса следующим образом: $T_{\text{рекр. отжига}} \approx (0,4...0,8)T_{\text{солид}}$. Температура солидуса является также важнейшей характеристикой конструкционных сплавов, используемых при повышенных значениях температуры; рабочие температуры этих сплавов определяются соотношением $T_{\text{раб}} \approx (0,5...0,7)T_{\text{солид}}$. Сплавы, в структуре которых имеется эвтектика, обладают хорошими литейными свойствами, а сплавы, содержащие твердые растворы, хорошо деформируются.

Представить многокомпонентную систему в плоскости, подобно двухкомпонентной, невозможно. Для изображения тройной системы А–В–С

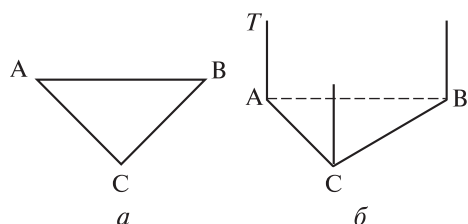


Рис. 8.15. Концентрационный треугольник (а) и проведенные к нему оси температуры (б)

в координатах состав — температура требуется трехмерное пространство. Составы всех возможных тройных сплавов между компонентами А, В и С можно изобразить на плоскости в виде *концентрационного треугольника (треугольника Гиббса — Розебома)* (рис. 8.15, а). В вершины этого равностороннего треугольника помещают компоненты, а его стороны АВ, ВС и АС служат для изображения составов двухкомпонентных сплавов. Фигуративные точки для

трехкомпонентных сплавов разных составов находятся внутри треугольника. Далее к плоскости концентрационного треугольника проводят перпендикулярные оси, вдоль которых откладывают значения температуры (рис. 8.15, б). На вертикальных гранях получившейся треугольной призмы располагаются диаграммы плавкости соответствующих двухкомпонентных систем А–В, В–С и А–С. Диаграмма плавкости тройной системы занимает объем этой трехгранной призмы.

На практике, как правило, пользуются проекцией диаграммы плавкости на плоскость концентрационного треугольника и ее горизонтальными (*изотермическими*) и вертикальными (*политермическими*) разрезами. Состав сплава на диаграмме плавкости характеризуется фигуративной точкой, которая находится на вертикальной прямой, проходящей через точку состава сплава. При изменении температуры исследуемого сплава его фигуративная точка будет перемещаться по этой вертикали.

Способы выражения состава трехкомпонентных систем. Для определения состава тройного сплава используют следующие свойства равностороннего треугольника:

1) сумма трех отрезков перпендикуляров Ка, Кб, Кс, опущенных из фигуративной точки К, лежащей внутри концентрационного треугольника

ABC (рис. 8.16, а), на его стороны, является величиной постоянной и равной высоте h треугольника:

$$Ka + Kb + Kc = h.$$

Тогда фигуративная точка K будет соответствовать следующему содержанию компонентов:

$$X_A = \frac{Ka}{h}, \quad X_B = \frac{Kb}{h}, \quad X_C = \frac{Kc}{h};$$

2) если через фигуративную точку K провести три прямые, параллельные соответствующим сторонам концентрационного треугольника (рис. 8.16, б), то сумма отсекаемых этими прямыми на сторонах треугольника отрезков есть величина постоянная, равная стороне треугольника:

$$Ab_1 + Bc_1 + Ca_1 = Ba_2 + Ac_2 + Cb_2 = AB = BC = AC.$$

Тогда химический состав сплава определяется так:

$$X_A = \frac{Ca_1}{AC} = \frac{Ba_2}{AB}; \quad X_B = \frac{Ab_1}{AB} = \frac{Cb_2}{BC}; \quad X_C = \frac{Bc_1}{BC} = \frac{Ac_2}{AC},$$

где X_A, X_B, X_C — в долях единицы или в % (моль).

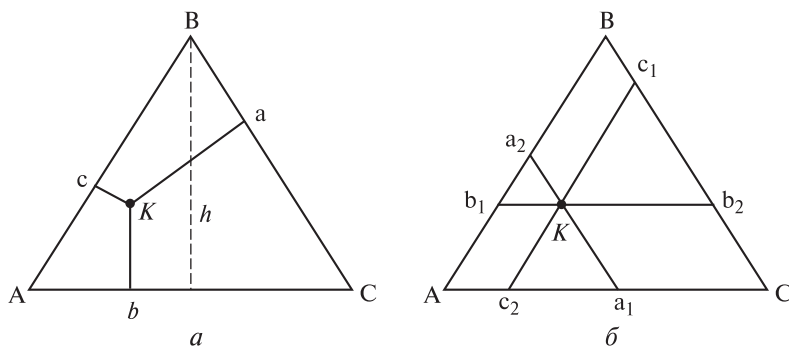


Рис. 8.16. Концентрационные треугольники при определении состава сплава:

a — по сумме трех перпендикуляров; b — по сумме трех отрезков на сторонах концентрационного треугольника

Обычно на концентрационный треугольник наносят сетку с определенной ценой деления (рис. 8.17), как правило, соответствующей содержанию компонентов. Содержанию выбранного компонента будет отвечать отрезок стороны концентрационного треугольника, расположенный между точкой, характеризующей другой компонент, и точкой пересечения с данной стороной прямой, которая параллельна стороне концентрационного тре-

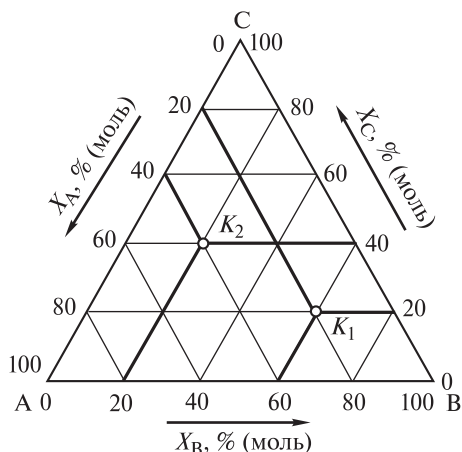


Рис. 8.17. Определение содержания компонентов в концентрационном треугольнике

угольника, противолежащей точке определяемого компонента. Так, химический состав сплава на рис. 8.17 в фигуративной точке K_1 составляет, % (моль): 20 (X_A), 60 (X_B), 20 (X_C); в фигуративной точке K_2 — 40 (X_A), 20 (X_B), 40 (X_C).

К диаграмме многокомпонентных систем, так же как и к диаграмме бинарных систем, приложимо правило рычага. Если, например, точка K на рис. 8.18 отвечает общему составу системы при какой-либо температуре и система распадается на две фазы: первую состава M и вторую состава N , то количество первой фазы относится к количеству второй фазы, как длины отрезков $KN : KM$.

Если тройной сплав K на рис. 8.19 при заданной температуре состоит из трех равновесных фаз состава M , N и O (рис. 8.19), то относительные количества фаз можно найти, используя правило *центра тяжести треугольника*. Для этого необходимо соединить прямыми линиями точки M , N и O , т. е. провести конноды MN , NO и MO . В результате получается коннодный треугольник MNO , показывающий равновесие трех фаз. Затем через вершины коннодного треугольника и фигуративную точку сплава K проводят прямые MM_1 , NN_1 и OO_1 . Относительные количества фаз M , N и O в тройном сплаве находят по правилу рычага:

$$X_M = \frac{KM_1}{MM_1}, \quad X_N = \frac{KN_1}{NN_1}, \quad X_O = \frac{KO_1}{OO_1}.$$

При этом фигуративная точка K является центром тяжести коннодного треугольника MNO .

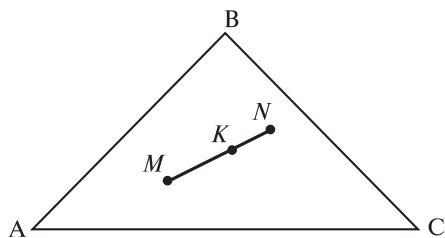


Рис. 8.18. Использование правила рычага для трехкомпонентной системы

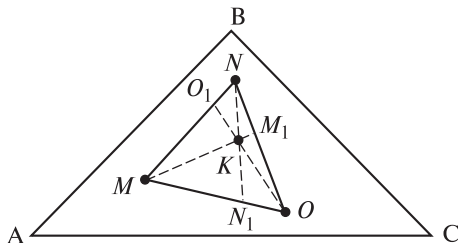


Рис. 8.19. Использование правила центра тяжести треугольника Гиббса — Розебома

Диаграммы плавкости некоторых трехкомпонентных систем. Одна из самых простых диаграмм плавкости трехкомпонентной системы с инвариантным эвтектическим равновесием изображена на рис. 8.20. Она описывает процесс кристаллизации в том случае, когда из расплава выделяются только чистые кристаллические компоненты сплава. Боковые поверхности объемной диаграммы представляют собой три диаграммы плавкости бинарных систем с одной эвтектикой, аналогичные диаграмме, приведенной на рис. 8.11. Температуры затвердевания этих трех эвтектик различны.

Точки, отвечающие началу выделения кристаллов каждого компонента тройного сплава различного состава, образуют три кривые поверхности, совокупность которых есть поверхность ликвидуса. Таким образом, поверхность ликвидуса состоит из поверхностей ликвидуса компонентов: поверхность А — $A'E_3EE_1$; поверхность В — $B'E_1EE_2$; поверхность С — $C'E_2EE_3$.

Пересечение поверхностей ликвидуса компонентов в пространстве дает три линии E_1E , E_2E и E_3E , которые называются *линиями двойных эвтектик*, так как жидкость любого состава, характеризуемая этими линиями, насыщена кристаллами двух компонентов. Точка E пересечения трех двойных эвтектик в пространстве называется *точкой тройной эвтектики*. Жидкость состава E при температуре T_E одновременно насыщается кристаллами трех компонентов А, В и С, и система является инвариантной ($C = 3 - 4 + 1 = 0$). Этому эвтектическому процессу на диаграмме плавкости отвечает поверхность в виде *сOLIDУСНОГО треугольника MNK*.

Кроме поверхностей ликвидуса и солидуса в тройной диаграмме есть еще три *линейчатые поверхности* начала кристаллизации двойных эвтектик, образованные коннодами. Концы коннод при понижении температуры «скользят» по ординатам чистых компонентов, а точка состава двойной эвтектической жидкости — по кривой двойной эвтектики. Выше поверхностей ликвидуса все сплавы являются жидкими однофазными, ниже солидусного треугольника — твердыми трехфазными (А+В+С). Между по-

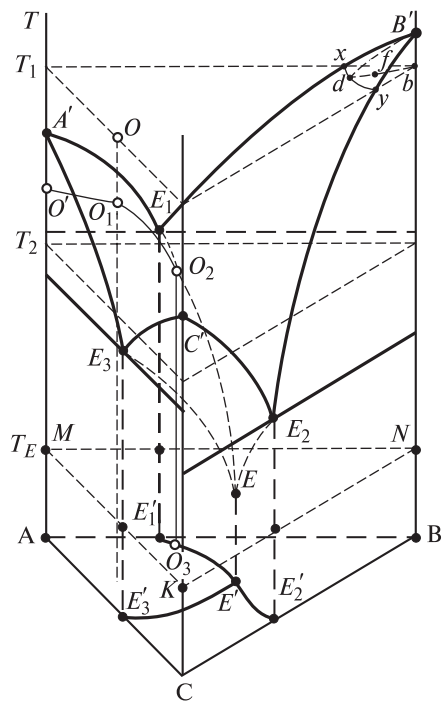


Рис. 8.20. Объемная диаграмма плавкости трехкомпонентной системы, все участники которой образуют друг с другом эвтектики

верхностями ликвидуса компонентов и линейчатыми поверхностями все сплавы двухфазные: $(L+A)$, $(L+B)$, $(L+C)$; между линейчатыми поверхностями и плоскостью солидусного треугольника все сплавы трехфазные: $(L+A+B)$, $(L+A+C)$, $(L+B+C)$. Таким образом, в рассматриваемой диаграмме присутствуют три поверхности ликвидуса, одна поверхность солидуса в виде треугольника и три линейчатые поверхности.

Если спроецировать границы EE_1 , EE_2 и EE_3 между поверхностями ликвидуса на основание диаграммы, то их проекции $E'E_1'$, $E'E_2'$ и $E'E_3'$ соответственно разбивают треугольник Гиббса — Розебома на три области. Из систем, составы которых отвечают, например, области $AE_1'E'E_3'$, в первую очередь выделяются кристаллы компонента А.

Рассмотрим процесс охлаждения системы, отвечающей фигуративной точке O на рис. 8.20. Состав расплава не изменяется до тех пор, пока фигуративная точка всей системы не достигнет точки O_1 , которая лежит на поверхности $A'E_3EE_1$, отвечающей равновесию жидких фаз различного состава с твердой фазой. При дальнейшем охлаждении из расплава начинают выпадать кристаллы компонента А, фигуративная точка которого опускается от O' к А. Фигуративная точка оставшегося при этом расплава перемещается по кривой O_1O_2 на поверхности $A'E_3EE_1$. Расплав в этом случае обедняется компонентом А.

Последующее понижение температуры приводит к одновременному выпадению кристаллов компонентов А и В в точке O_2 . Фигуративная точка расплава при этом перемещается по кривой O_2E . По мере понижения температуры и выделения твердых компонентов А и В расплав обогащается компонентом С. В точке E расплав находится в равновесии с кристаллами всех трех компонентов и представляет собой тройную жидкую эвтектику. Затвердевшая эвтектика является трехфазной системой.

Рассекая объемную диаграмму горизонтальными плоскостями, соответствующими определенным значениям температуры, получают на поверхностях начала кристаллизации кривые, отвечающие этим значениям. Проекция этих кривых на основание диаграммы образуют сеть горизонталей, позволяющую предсказывать последовательность выделения различных фаз при кристаллизации расплавов.

Рассмотрим сечение, соответствующее, например, температуре T_1 на рис. 8.20. Фигуративной точке d системы, лежащей на линии xu , а также точкам, лежащим в области $АСух$, соответствует при этой температуре одна жидкая фаза. Фигуративная точка f расположена ниже поверхности кристаллизации и отвечает сосуществованию в равновесии двух фаз — расплава и твердой фазы компонента В, отношение между количествами которых можно найти, воспользовавшись правилом рычага:

$$\frac{m_L}{m_S} = \frac{fb}{df}.$$

Для построения изотермического разреза на концентрационном треугольнике, изображенном на рис. 8.21, указывают температуры кристаллизации компонентов А, В и С (T_A , T_B и T_C соответственно), температуры начала кристаллизации двойных эвтектик (А+В), (А+С) и (В+С) (T_{E_1} , T_{E_3} и T_{E_2} соответственно) и температуру кристаллизации тройной эвтектики (А+В+С) T_E . Затем задают температуру разреза, например T_2 (температура более низкая, чем температуры плавления чистых компонентов, но более высокая, чем точка затвердевания эвтектики). Горизонтальная плоскость разреза при температуре T_2 (см. рис. 8.20) пересекает поверхность ликвидуса компонентов А, В и С и линейчатую поверхность начала кристаллизации двойной эвтектики (А+В), которая на разрезе дает коннодный треугольник АКВ равновесия трех фаз (L+A+B).

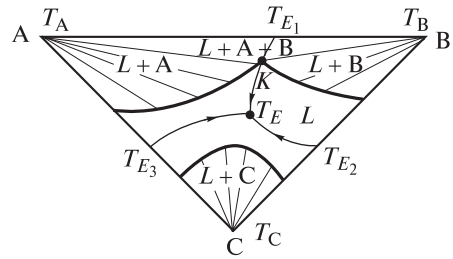


Рис. 8.21. Изотермический разрез при температуре T_2

Построение политермических разрезов рассмотрим на примере анализа диаграммы плавкости тройной системы с полной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (рис. 8.22). Эта диаграмма является совокупностью трех диаграмм плавкости бинарных систем с неограниченной взаимной растворимостью металлов. В ней присутствуют только две поверхности.

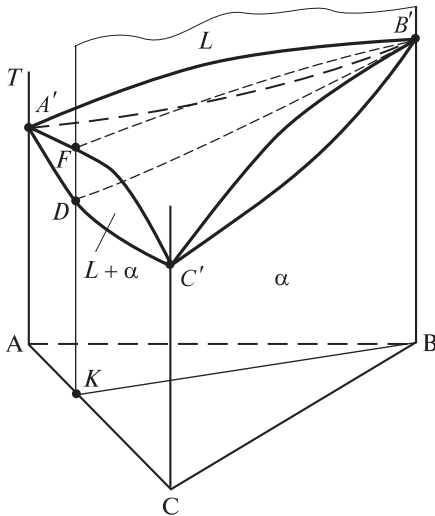


Рис. 8.22. Объемная диаграмма плавкости трехкомпонентной системы, все участники которой неограниченно растворимы друг в друге

Кривые ликвидуса $A'B'$, $A'C'$ и $B'C'$ соответствующих диаграмм плавкости бинарных систем образуют в объемной диаграмме А–В–С поверхность начала кристаллизации (поверхность ликвидуса), а кривые солидуса — поверхность окончания кристаллизации, или поверхность солидуса тройных твердых α -растворов. Поверхности ликвидуса и солидуса пересекаются только в трех точках A' , B' , C' , отвечающих температурам кристаллизации соответствующих компонентов. Эти поверхности делят диаграмму состояния на три фазовые области:

1) расплав L — выше поверхности ликвидуса все тройные сплавы являются жидкими ненасыщенными;

2) твердые α -растворы — ниже поверхности солидуса при любых температурах все сплавы являются твердыми насыщенными;

3) расплав и твердый α -раствор, насыщенные относительно друг друга, — между поверхностями ликвидуса и солидуса.

Поскольку на этой диаграмме имеется только две поверхности, то при кристаллизации тройного сплава любого состава на кривых охлаждения должны существовать две критические точки. Кристаллизующийся сплав имеет две степени свободы ($C = 3 - 2 + 1 = 2$), т. е. эти тройные сплавы кристаллизуются в интервале температур.

Рассекая пространственную диаграмму плавкости (см. рис. 8.22) вертикальными плоскостями, например плоскостью KB , получают политермический разрез (рис. 8.23). В плоскости разреза находятся точки пересечения вертикальной плоскостью линий ликвидуса и солидуса в пересекаемых диаграммах двойных систем. В данном случае такой диаграммой является диаграмма системы $A-C$, где точка D — точка пересечения линии ликвидуса, а точка F — линии солидуса. Кривая $B'D$ называется кривой ликвидуса политермического разреза BK , а кривая $B'F$ — кривой солидуса политермического разреза BK . Эти линии показывают температуры начала и окончания кристаллизации твердых α -растворов в сплавах, попадающих на разрез BK . Интервал между температурами на разрезе носит название *интервала кристаллизации*.

Изучение равновесий в трехкомпонентных системах при условии постоянства и давления, и температуры существенно упрощается. В этом случае можно использовать плоскую диаграмму состояния, являющуюся сечением трехгранной призмы, параллельным основанием. Тогда правило фаз Гиббса — Коновалова, выражаемое уравнением $C = 3 - \Phi + 2$, превращается в соотношение $C_{\text{усл}} = 3 - \Phi$, поскольку $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

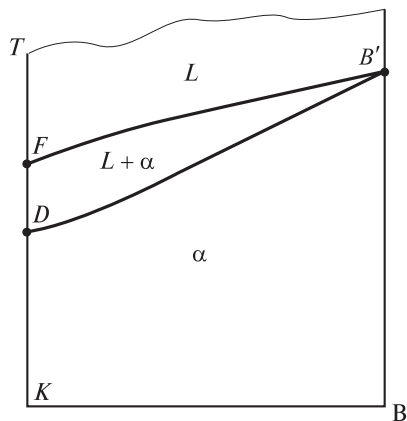


Рис. 8.23. Политермический разрез BK

подавляющее большинство металлических изделий изготавливают из сплавов. В настоящее время промышленностью используется свыше 10 тыс. сплавов, но и это далеко не предел. Большое число металлических сплавов вызвано наличием у металлов аллотропных модификаций, а также способностью последних к взаимному растворению с образованием твердых (гомогенных и гетерогенных) растворов и интерметаллических соединений. Многообразие областей применения сплавов обусловлено тем, что они обладают самыми разнообразными свойствами, среди которых имеются такие, каких нет ни у одного из составляющих сплав компонентов. По диапазону изменения таких свойств, как прочность, твердость, электрическое сопротивление, они значительно превосходят металлы. Так, добавление в сталь вольфрама делает ее более твердой, введение хрома повышает коррозионную стойкость, присутствие марганца способствует увеличению износостойкости.

Сплав — макроскопическая однородная многокомпонентная система, в которой хотя бы один из компонентов обладает металлическими свойствами. Сплавы могут быть получены:

а) в результате кристаллизации расплавов;
б) путем совместного осаждения веществ из растворов или газовой фазы;

в) вследствие диффузионного насыщения одного компонента другим. Как правило, любой сплав состоит из *основных* компонентов и малых добавок *легирующих* или *модифицирующих* компонентов, а также незначительной части *неудаленных* примесей (*технологических, производных, случайно попавших*). Основными компонентами металлических сплавов являются черные и цветные металлы. В связи с этим материаловеды различают сплавы на основе черных металлов и сплавы на основе цветных металлов. Как нет строгой классификации металлов, так не существует и четкого деления сплавов.

Обычно сплавы подразделяют на группы по различным признакам. Помимо черных и цветных сплавов по природе металла-основы выделяют сплавы *редкоземельных* (основа — редкоземельный металл) и *радиоактивных* (основа — радиоактивный металл) металлов. В зависимости от числа входящих в сплав основных компонентов различают *двойные, тройные* и т. д. сплавы. По характерным свойствам сплавы подразделяются на *тугоплавкие, легкоплавкие, жаропрочные, коррозионно-стойкие* и др. Различают также сплавы *гомогенные*, структура которых состоит из одной фазы, и *гетерогенные*, структура которых представляет собой совокупность двух и большего числа фаз. В соответствии с технологией, а именно методом переработки в заготовки, металлические сплавы бывают *литейными* и *деформируемыми*.

Первые используются при изготовлении фасонных отливок. Что касается вторых, то вначале отливают слитки, которые затем перерабатывают в нужные изделия ковкой, прокаткой, волочением, штамповкой и т. д.

Многие важные для промышленности сплавы имеют собственные названия: *бронзы, дюралюмины, нитинол* и др.

9.1. Черные сплавы

Черными сплавами называют сплавы на основе железа. Широко известны две группы этих сплавов. Это *чугуны* и *стали*, которые в свою очередь подразделяются на подгруппы (рис. 9.1).

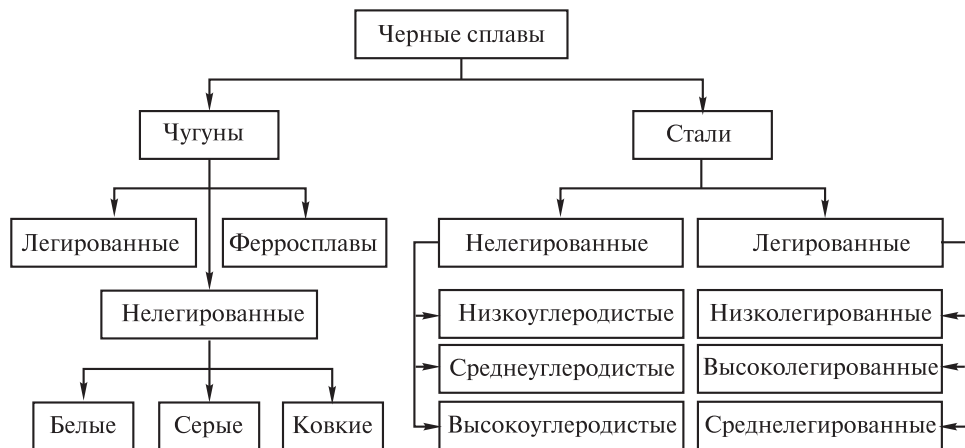


Рис. 9.1. Схема одной из классификаций черных сплавов

Приведенная на схеме классификация, хотя и дает достаточно полное представление о видах черных сплавов, однако является неупорядоченной и нефункциональной. Более утилитарный характер носит классификация, принятая в металлургии и отраженная в нормативных документах (ГОСТ и ТУ).

Чугуны и стали представляют собой сплавы железа с углеродом. Последний с железом может образовывать твердые растворы внедрения и химические соединения. Для железоуглеродистых сплавов характерно то, что основной компонент — железо — существует в виде двух аллотропных модификаций: α -Fe, имеющего ОЦК решетку, и γ -Fe, обладающего ГЦК решеткой. Растворимость углерода в железе зависит от температуры и от того, в какой кристаллической форме находится железо. Твердый раствор углерода в α -Fe называется *ферритом* Ф, а твердый раствор углерода в γ -Fe — *аустенитом* А. На рис. 9.2. приведены кривая охлаждения чистого железа (1) и изображения элементарных ячеек (2) его аллотропных модифика-

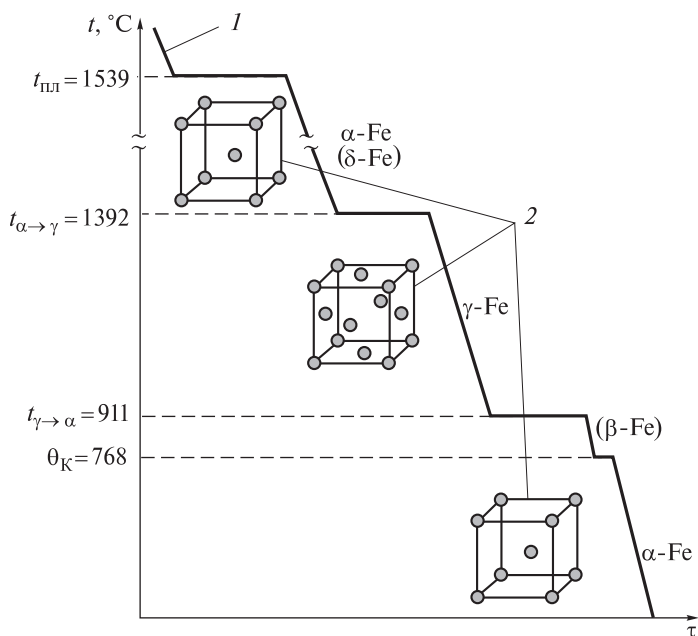


Рис. 9.2. Кривая охлаждения железа (1) и изображения элементарных ячеек (2) его аллотропных модификаций

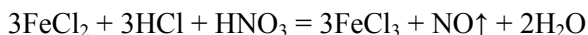
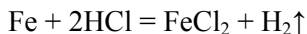
ций. На рисунке видно, что α -Fe существует в двух температурных интервалах: ниже 911 °C и 1392...1539 °C. Достигнув при охлаждении температуры 1392 °C, α -Fe претерпевает аллотропное превращение, в процессе которого его кристаллическая решетка при постоянстве указанной температуры перестраивается в решетку γ -Fe. Второе аллотропное превращение в процессе охлаждения происходит при температуре 911 °C. Тогда γ -Fe вновь переходит в α -Fe через β -Fe, которое не является истинной аллотропной модификацией; достигнув температуры 768 °C, α -Fe (β -Fe) испытывает магнитное превращение. Эта температура, называемая *точкой*, или *ферромагнитной температурой*, Кюри (см. п. 5.3), обозначена на рис. 9.2 как θ_K . Магнитное превращение в отличие от аллотропного имеет ряд особенностей:

- 1) не имеет температурного гистерезиса, т. е. при увеличении скорости охлаждения температура превращения не понижается;
- 2) сопровождается постоянством механических свойств — изменяются лишь электрические, магнитные и тепловые свойства;
- 3) не сопровождается перекристаллизацией.

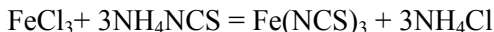
При температуре выше 768 °C α -Fe немагнитно, ниже 768 °C — ферромагнитно.

Железо, входящее в состав сплава, можно обнаружить, предварительно переведя его в раствор в трехвалентном состоянии путем нанесения на

поверхность образца нескольких капель раствора смеси двух окислителей — HCl и HNO_3 . Протекающие при этом процессы описываются уравнениями



Качественной аналитической реакцией обнаружения ионов Fe^{3+} является реакция



сопровождающаяся окрашиванием раствора в темно-красный цвет.

Чугуны — это железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода 2,14...6,67 % (масс.), в состав которых входит также и ряд примесей (кремний, марганец, сера, фосфор и др.). Для улучшения свойств в чугуны могут вводиться легирующие металлы, такие как хром, никель, медь и др.

По структуре различают чугуны, в которых углерод находится в виде химического соединения с железом состава Fe_3C — *цементита* Ц, и чугуны, в которых углерод в основном находится в свободном состоянии — в виде графита. Цементит представляет собой неустойчивое соединение со сложной кристаллической решеткой, которое при определенных условиях распадается; он имеет высокую твердость (HB 8000) и практически нулевую пластичность, не испытывает полиморфных превращений и при низких температурах является слабоферромагнитным. Цементит классифицируют следующим образом:

- 1) первичный Ц_I, кристаллизующийся из расплава всех железоуглеродистых сплавов, содержащих более 4,3 % (масс.) углерода;
- 2) вторичный Ц_{II}, выделяющийся при вторичной кристаллизации аустенита в интервале температур 1147...727 °С;
- 3) третичный Ц_{III}, образующийся вследствие переменной растворимости феррита при температурах ниже 727 °С.

Первая разновидность чугунов называется *белыми* чугунами. Их структура описывается «чугунной» частью диаграммы плавкости железа — углерод (цементит) (рис. 9.3), основы для разработки которой были заложены в 1886 г. Д.К. Черновым. На рис. 9.3 эта часть диаграммы выделена фоном.

Из диаграммы следует, что существуют три разновидности белых чугунов: *доэвтектический* (со структурами перлита, ледебурита и вторичного цементита), *эвтектический* (со структурой ледебурита) и *заэвтектический* (со структурами ледебурита и первичного цементита). *Перлит* П представляет собой эвтектоидную механическую смесь (*эвтектоид*) феррита и цементита. Эвтектоид в отличие от эвтектики формируется не при кристаллизации расплава, а при перекристаллизации твердого раствора. Содержание углерода в перлите для всех железоуглеродистых сплавов постоянно и равно 0,8 % (масс.). *Ледеburит* Л — эвтектическая смесь аустенита и цементита

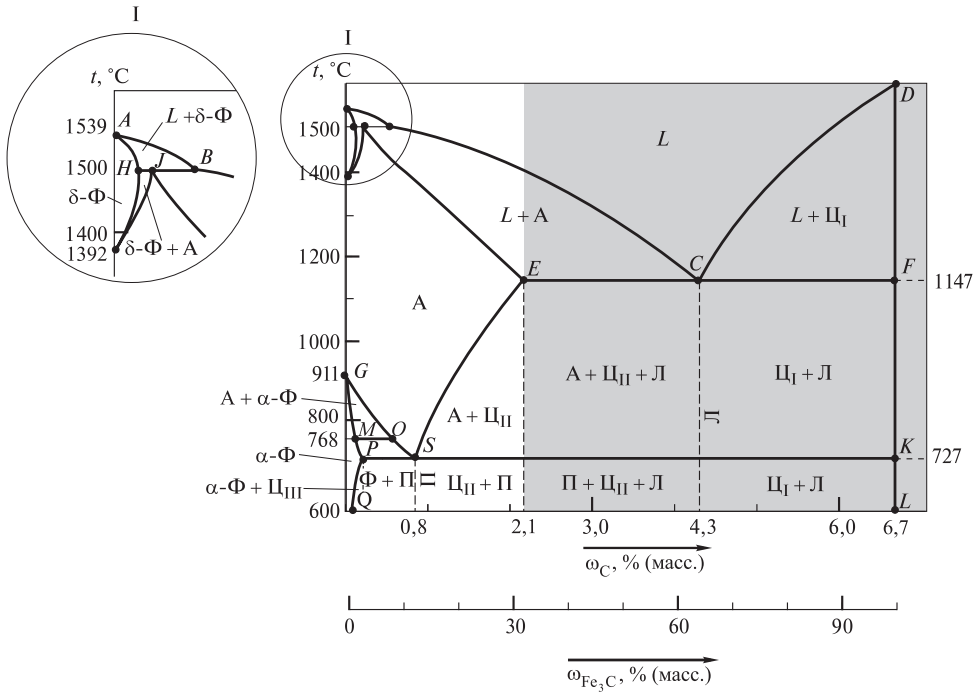


Рис. 9.3. Диаграмма плавкости системы Fe–Fe₃C:

A — аустенит; Ц — цементит; Ф — феррит; П — перлит; Л — ледебурит

в интервале температур 1147...727 °C. При температуре 727 °C из-за превращения γ -Fe в α -Fe происходит перекристаллизация ледебурита с образованием смеси, состоящей из кристаллитов перлита и цементита.

Превращения в сплавах системы Fe–Fe₃C происходят не только в жидком, но и в твердом состоянии вследствие явлений аллотропии. Первичная кристаллизация идет в интервале температур, определяемых линией ликвидуса $ABCD$ и линией солидуса $AHJEKF$. Вторичная кристаллизация вызвана аллотропным превращением железа и переменной растворимостью углерода в аустените и феррите. Линии ES и PQ характеризуют изменение концентрации углерода в аустените и феррите соответственно. В рассматриваемой системе происходят три изотермических превращения:

- 1) перитектическое при $t = 1499\text{ }^\circ\text{C}$: $L + \Phi \rightarrow A$;
- 2) эвтектическое при $t = 1147\text{ }^\circ\text{C}$: $L \rightarrow A + \text{Ц}$;
- 3) эвтектоидное при $t = 727\text{ }^\circ\text{C}$: $A \rightarrow \Phi + \text{Ц} \rightarrow \text{П}$.

Белые чугуны получают ускоренным охлаждением в процессе отливки деталей, заготовок, чему способствует также повышение содержания в чугунах хрома, марганца. Структура белых чугунов определяет их механические свойства: это твердый хрупкий материал, имеющий предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}} = 100\text{...}400\text{ МПа}$ (10...40 кг/мм²), относительное удлинение

$\delta = 0,1 \dots 0,2 \%$; в изломе наблюдается блестящий белый цвет. Вследствие низкой пластичности белые чугуны применяются очень редко, в основном для изделий, работающих в условиях абразивного и гидроабразивного изнашивания, когда его повышенная хрупкость не играет решающей роли.

Вторую разновидность чугунов, в которых углерод находится в виде графита, классифицируют по форме включений графита следующим образом (рис. 9.4):

серые — содержат графит в виде пластинчатых форм включений;

ковкие — имеют включения графита хлопьевидной формы;

высокопрочные — присутствуют включения графита шаровидной формы.

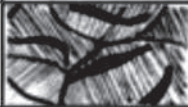

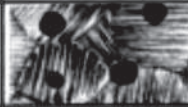

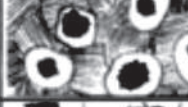




Структура металлической основы	Типы чугунов и формы включений в них графита		
	Серые с пластинчатыми формами графита	Ковкие с хлопьевидными формами графита	Высокопрочные с шаровидными формами графита
Перлитная			
Ферритно-перлитная			
Ферритная			

Рис. 9.4. Схемы микроструктур чугунов, содержащих различные формы включений графита

Структура металлической основы перечисленных выше типов чугунов может быть *перлитной*, *ферритно-перлитной* или *ферритной*.

Серые чугуны отличаются от остальных типов чугунов большим содержанием кремния (до 5 % (масс.)), причем, увеличивая его содержание от 0,5 % (масс.) (перлитный чугун) до 5 % (масс.) (ферритная металлическая основа), изменяют структуру и свойства серых чугунов. Их применяют для изготовления слабонагруженных деталей (корпуса редукторов, насосов, электродвигателей, различные крышки, отопительные батареи).

Ковкие чугуны получают из белых чугунов путем специального отжига и обычно применяют для изготовления деталей, работающих при повышенных нагрузках (например, картеров редукторов, коробок передач автомобилей, кронштейнов рессор, фланцев).

Высокопрочные чугуны получают при выплавке серых чугунов введением металлов-модификаторов, таких как магний или церий, в концен-

трациях 0,05...0,10 % (масс.). Модификаторы способствуют формированию шаровидных включений графита вместо пластинчатых. Высокопрочные чугуны используют для изготовления деталей, претерпевающих повышенные нагрузки (коленчатые и распределительные валы легковых автомобилей, прокатные валки, корпуса турбин, траверсы прессов).

К достоинствам чугунов относятся неплохие литейные свойства (температура плавления ниже, чем у сталей, малая усадка, удовлетворительная жидкотекучесть), хорошая обрабатываемость резанием (за исключением белых чугунов), достаточно высокая работоспособность в условиях трения, способность гасить (*демпфировать*) вибрации, низкая стоимость.

Недостатками чугунов являются низкая пластичность и невысокая ударная вязкость, что препятствует их использованию при изготовлении деталей, работающих в условиях значительных динамических, ударных нагрузок, и делает невозможным в большинстве случаев применение обработки давлением (ковки, штамповки, прокатки и т. д.) для производства чугунных изделий.

Стали — железоуглеродистые сплавы с концентрацией углерода до 2,14 % (масс.), в составе которых содержатся также незначительные количества других элементов. Они являются важнейшими конструкционными материалами для машиностроения, транспорта, строительства и других отраслей промышленности.

Существует большое число марок сталей, различающихся по структуре, химическому составу, механическим и физическим свойствам и др. Перечисленные их характеристики можно изменять, применяя различные виды обработки: термической (закалка, отжиг), химикотермической (цементация, азотирование), термомеханической (прокатка, ковка) и т. д. При обработке, целью которой является получение необходимой структуры, используется свойство полиморфизма, присущее сталям так же, как и их основе — железу. Взаимодействие углерода с двумя модификациями железа приводит к образованию твердых растворов. Избыточный углерод, не растворившийся в α -Fe, образует с ним химическое соединение — *цементит* Fe_3C . При закалке сталей образуется метастабильная фаза — *мартенсит* — пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe. Стали при этом теряют пластичность и приобретают высокую твердость. Сочетая закалку с последующим нагревом (отпуском), можно добиваться оптимального сочетания у сталей твердости и пластичности.

По сравнению с чугунами, стали содержат меньшие количества углерода и таких вредных примесей, как сера, фосфор, азот, кислород, но в то же время отличаются большими концентрациями легирующих элементов. Структура металлической основы сталей определяется главным образом содержанием углерода и может быть *ферритной* ($\omega_{\text{C}} < 0,1$ % (масс.)), *ферритно-аустенитной* ($\omega_{\text{C}} = 0,1...0,51$ % (масс.)) или *аустенитной*

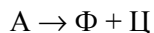
($\omega_C = 0,51...2,03 \%$ (масс.)). При изучении превращений в сталях используют «стальную» часть диаграммы плавкости железо — углерод (см. рис. 9.3); на рис. 9.3 эта часть диаграммы плавкости не выделена фоном. На рисунке видно, что для углеродистых, или нелегированных, сталей *первичная* кристаллизация, т. е. процесс образования кристаллов непосредственно из расплава при его охлаждении, начинается тогда, когда температура достигает значений, соответствующих линии ликвидуса *ABC*, и заканчивается тогда, когда она становится равной 1147°C , т. е. отвечает линии *EF*. После окончания первичной кристаллизации и, таким образом, достижения указанной температуры сталь независимо от концентрации в ней углерода имеет полиэдрическую структуру аустенита, который при дальнейшем медленном охлаждении сохраняется до линии *GS* в доэвтектоидных сталях и до линии *ES* в заэвтектоидных. Доэвтектоидные стали содержат менее $0,8 \%$ (масс.) углерода, а заэвтектоидные — более $0,8 \%$ (масс.).

Сущность *вторичной* кристаллизации, т. е. процесса выделения кристаллов уже из твердой фазы, для углеродистых сталей при их охлаждении состоит в распаде аустенита и образовании новых фаз — феррита и цемента. Вторичная кристаллизация в доэвтектоидных сталях при их охлаждении начинается с выделения феррита при достижении значений температуры, соответствующих линии *GS*. Из диаграммы плавкости ясно, что температура начала вторичной кристаллизации не постоянна и понижается с увеличением концентрации углерода.

В области, ограниченной прямой *PS* и кривыми *SG* и *GP*, структура состоит из двух фаз — аустенита и феррита. По мере охлаждения от линии *GS* к линии *PS* содержание феррита постепенно увеличивается, а содержание аустенита уменьшается; при этом в оставшемся аустените концентрация углерода увеличивается по линии *GS* в направлении к точке *S* и достигает $0,80 \%$ (масс.) при температуре 727°C , соответствующей линии *PS*.

При охлаждении заэвтектоидных сталей из аустенита по линии *ES* начинает выделяться вторичный цементит Ц_{II} . При дальнейшем охлаждении между линиями *ES* и *SK* структура стали состоит из аустенита и вторичного цемента, содержание которого непрерывно возрастает. Охлаждаясь, аустенит обедняется углеродом и достигает эвтектоидного состава ($\omega_C = 0,80 \%$ (масс.)) при температуре 727°C , отвечающей линии *SK*.

Таким образом, в доэвтектоидных, эвтектоидных и заэвтектоидных сталях при температуре 727°C аустенит *A*, содержащий $0,80 \%$ (масс.) углерода, распадается при постоянстве температуры на две фазы — феррит Φ с концентрацией углерода $0,02 \%$ (масс.) и цементит Ц , в котором массовая доля углерода составляет $6,67 \%$, по следующей схеме:



В зависимости от химического состава различают стали:

а) *углеродистые* — содержат наряду с углеродом и небольшие количества других примесей, обычно до, % (масс.): 0,35 (Si), 0,60 (Mn), 0,06 (S), 0,07 (P), а также азот и кислород; присутствие указанных примесей обусловлено технологией выплавки;

б) *низколегированные*, содержащие до 3...5 % (масс.) легирующих элементов;

в) *высоколегированные*, или *коррозионно-стойкие* (устаревшее название *нержавеющие*), в которых концентрация легирующих элементов превышает 5 % (масс.) и которые в большинстве обладают высокой коррозионной стойкостью.

Наиболее важные легирующие элементы, характер их влияния на свойства сталей, а также области применения сталей приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Свойства и области применения сталей, легированных различными элементами

Легирующий элемент	Свойства легированной стали	Область применения, материалы
V	Упругость, ковкость, ударостойкость	Инструментальные стали, броня
W	Твердость, жаропрочность, износостойкость	Прокатное оборудование, инструментальные стали
Co	Жаропрочность, кислотоупорность	Металлорежущий инструмент, постоянные магниты
Si	Кислотостойкость, способность легко намагничиваться и размагничиваться	Химическая аппаратура, сердечники трансформаторов, генераторы электродвигателей
Mn	Твердость, ударостойкость, износостойкость	Рельсы, инструмент
Mo	Вязкость, твердость, жаропрочность, коррозионная стойкость	Химическая аппаратура
Ni	Прочность, вязкость, коррозионная стойкость	Коррозионно-стойкие стали; коленчатые валы, детали механизмов, работающих под большой нагрузкой, измерительные приборы
Nb, Ti	Жаропрочность, коррозионная стойкость, прочность	Материалы для работы при высоких значениях температуры
Cr	Твердость, высокая коррозионная стойкость	Металлорежущий инструмент, шарикоподшипники, коррозионно-стойкие стали
Zr	Прочность, упругость	Броневые плиты

Легирующие, а также примесные элементы могут образовывать с железом твердые растворы замещения или внедрения. Эти элементы, взаимодействуя либо друг с другом, либо с железом, вызывают появление в структуре сталей *постоянных* (оксиды, сульфиды и др.) и *избыточных* (карбиды, нитриды, силициды, бориды и др.) фаз. Количество, химический состав и структура этих фаз определяются технологией металлического материала, точнее стадией его выплавки.

Влияние посторонних фаз на коррозионную стойкость сталей определяется тем, насколько и каким образом различаются электрохимические характеристики фазы и металлической матрицы при потенциале свободной коррозии $\varphi_{\text{корр}}$ стали. Если скорость растворения какой-либо фазы при $\varphi_{\text{корр}}$ оказывается ниже, чем у твердого раствора, то ее постепенное накопление на поверхности стали приводит к снижению общей скорости растворения вследствие уменьшения доли растворяющейся поверхности и затруднения диффузионных процессов подвода и отвода участников электрохимической реакции. Если же скорость растворения фазы при $\varphi_{\text{корр}}$, наоборот, превышает скорость растворения матрицы, то происходит избирательное растворение фазы, часто приводящее к развитию локальных коррозионных процессов.

Таким образом, добиться увеличения коррозионной стойкости высоколегированных сталей, сравнимого с достигаемым при легировании достаточно большими количествами дорогостоящих и дефицитных легирующих элементов, можно и путем регулирования их фазового состава. Для указанных сталей такой эффект достигается предотвращением образования в их структуре карбидов хрома и марганецсодержащих сульфидов, осуществляемым различными способами (рафинирование, модифицирование и др.), которые реализуются на стадиях выплавки и переплавки металла.

Твердость и прочность сталей могут быть изменены в результате *термической обработки*, под которой понимают совокупность операций нагрева и охлаждения с целью изменения структуры, и, таким образом, достижения требуемых свойств. В зависимости от температуры нагрева и скорости охлаждения различают следующие виды термической обработки: отжиг, закалка, отпуск, старение и др.

Отжигом называется такой вид предварительной термической обработки, при котором металл нагревают до температуры аустенитного состояния (выше температур фазовых превращений) с последующим медленным охлаждением (обычно вместе с печью). Путем отжига могут быть достигнуты различные цели, например:

- 1) исправление структуры неправильно термообработанной стали;
- 2) снижение прочности стали перед ее обработкой резанием;
- 3) снятие внутренних напряжений в ней;
- 4) улучшение ее механических свойств после литья,ковки, прокатки, сварки и т. п.

Закалка представляет собой процесс, при котором сталь нагревают до температур аустенитного состояния и достаточно быстро охлаждают для достижения неравновесного состояния. При закалке она приобретает максимальную твердость.

Отпуск — это термическая обработка, при которой предварительно закаленную сталь нагревают до температуры ниже температур фазовых превращений с последующим медленным охлаждением. Целью отпуска является формирование требуемых эксплуатационных свойств готового изделия. Термин «отпуск» применяют и в случаях, когда при закалке материал претерпевает полиморфные превращения.

Под *старением* понимают процесс распада пересыщенных твердых растворов, в которых при закалке не произошло полиморфных превращений.

Неоспоримым достоинством черных сплавов является их дешевизна и доступность, однако они не обладают целым рядом свойств, характерных для цветных сплавов. Хотя последние дефицитны и достаточно дороги, они широко используются в технике, особенно в ее приоритетных областях.

9.2. Сплавы на основе легких цветных металлов

Цветным сплавам, как и цветным металлам, присущи особые физические, химические, механические и технологические свойства: высокие электро- и теплопроводность, коррозионная стойкость, повышенная удельная прочность и др. Благодаря этим свойствам они оказались незаменимыми в ряде областей науки и техники. Преимуществом некоторых из них является низкий коэффициент трения, сочетающийся с коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред и высокой электрической проводимостью. В связи с этим цветные сплавы применяют лишь в том случае, если более дешевые стали и чугуны не обладают необходимыми свойствами.

Отдельной, т. е. особой индивидуальной, классификации цветных сплавов не существует, однако их можно подразделять на группы по тем же признакам, что и цветные металлы, например: цветные сплавы редких, благородных и других металлов, или легкоплавкие и тугоплавкие цветные сплавы; по значению плотности их можно разделять на легкие и тяжелые и т. д.

Применяемые в современной технике и легкие, и тяжелые сплавы цветных металлов подразделяют, так же как и черные сплавы, на *деформируемые* и *литейные*. Из деформируемых сплавов различными способами горячей и холодной обработки давлением получают кованные и штампованные заготовки, прутки, листы и прочие полуфабрикаты. Основу их структуры составляют твердые растворы.

Детали из литейных сплавов не подвергают обработке давлением и помещают в конструкцию машин в литом состоянии — в виде так называемых фасонных отливок. К литейным сплавам предъявляются особые требования. Они должны обладать необходимыми литейными технологическими свойствами, а именно, иметь высокую способность заполнять в жидком состоянии полости литейной формы, хорошую жидкотекучесть, малую усадку, небольшую склонность к образованию трещин и др.

Таблица 9.2

**Характерные свойства и области применения
некоторых легких сплавов цветных металлов**

Сплав		Характерные свойства	Области применения
Основ-ва	Название и состав, % (масс.)		
Al	Дюралюмины: 1,4–13,0 (Cu); 0,4–2,8 (Mg); 0,2–1,0 (Mn) и др. Силумины: 3–26 (Si); 1–4 (Cu); 0,2–1,3 (Mg); 0,2–0,9 (Mn) и др.	Легкость, высокая механическая прочность	Авто- и авиастроение (детали турбореактивных двигателей)
Be	Локеллой: 38 (Al) и др.	Легкость, высокие механические свойства (прочны до $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Авиа-, вагоно- и автомобилестроение (картеры, детали колес, корпуса деталей приборов)
Mg	Электрон: 2–10 (Al), 1–6 (Zr) и др.	Высокие жесткость и прочность, малая плотность, хорошая пластичность	Авиационная и ракетно-космическая техника
Ti	Нитинол: 45 (Ni) и др.	Очень высокая легкость и прочность	Авто- и авиастроение, космическая техника
		Способность восстанавливать исходную форму при нагревании (эффект памяти)	Космическая техника (антенны космических кораблей), противопожарная техника (автоматические реле противопожарных устройств)

В табл. 9.2 приведены характерные свойства и области применения наиболее распространенных в практическом отношении легких сплавов цветных металлов.

Алюминиевые сплавы. По объему производства алюминий стоит на втором месте после железа и среди цветных металлов имеет наиболее широкое применение. Однако в чистом виде алюминий как конструкционный материал вследствие низкой прочности (80...100 МПа) и невысокой твердо-

сти (HB 250...300) в машиностроении не применяется. Для изготовления деталей машин и элементов конструкций используют простые (двойные) и сложные (многокомпонентные) сплавы на его основе.

Сплавы алюминия, обладая хорошей технологичностью на всех стадиях передела, малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью при удовлетворительных прочности, пластичности и вязкости, хорошей свариваемости, остаются одними из основных конструкционных материалов в авиации, судо- и автомобилестроении, строительстве и других отраслях техники. Изделия из легких алюминиевых сплавов позволяют снизить массу, увеличить грузоподъемность, например летательных аппаратов, без снижения скорости и дальности полета, повысить скорость движения автомобилей, морских судов, железнодорожного транспорта. В серийном производстве уже освоены новые алюминиевые сплавы, имеющие вдвое меньшее содержание вредных примесей и повышенное сопротивление образованию трещин. Из этих сплавов промышленность производит листы и плиты длиной соответственно до 9 и 25 м.

Среди алюминиевых сплавов наиболее широкое распространение получили *дюралюмины* — сплавы алюминия с медью, которые содержат постоянные примеси кремния и железа и могут быть легированы магнием и марганцем. Для того чтобы понять особенности этих материалов, следует рассмотреть диаграмму плавкости системы Al–Cu (рис. 9.5). На рисунке видно, что она представляет собой диаграмму с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

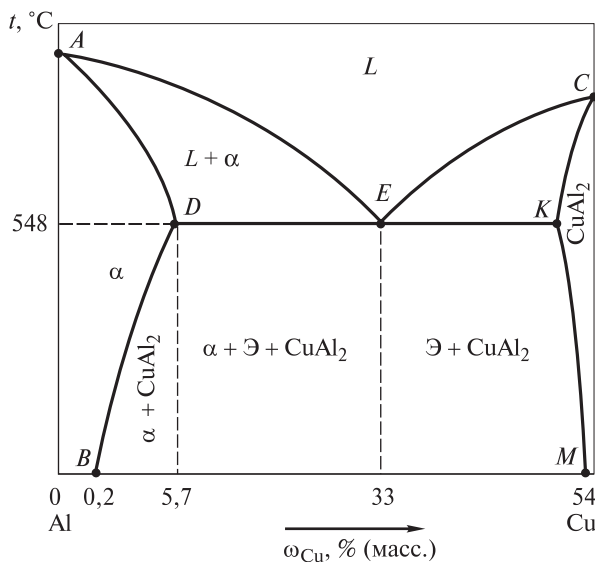


Рис. 9.5. Диаграмма плавкости системы Al–Cu

Из диаграммы плавкости следует, что при значениях температуры, превышающих соответствующие линии ликвидуса AEC , сплавы находятся в жидком состоянии, ниже — протекают процессы кристаллизации. Видно также, что растворимость меди в алюминии при комнатной температуре, равной $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, невелика и составляет $0,2\text{ }\%$ (масс.). При эвтектической температуре $548\text{ }^{\circ}\text{C}$ она достигает значения $5,7\text{ }\%$ (масс.).

В области, ограниченной линиями AD , DB , $B0$ и $0A$, существует твердый α -раствор меди в алюминии, в области правее линий CK и KM — интерметаллическое соединение состава CuAl_2 . В области, ограниченной линиями AE , ED и DA , из расплава формируются кристаллы твердого α -раствора, а в области, ограниченной линиями EC , CK и KE , — кристаллы уже упомянутого интерметаллического соединения CuAl_2 . При понижении температуры до $548\text{ }^{\circ}\text{C}$ по достижении эвтектического состава, отвечающего содержанию меди, равному $33\text{ }\%$ (масс.), оставшаяся часть расплава кристаллизуется в виде эвтектики, которая представляет собой механическую смесь кристаллов твердого α -раствора и соединения CuAl_2 .

Линия солидуса DE на диаграмме плавкости показывает предельную растворимость меди в твердом α -растворе в зависимости от температуры. Видно, что с понижением температуры растворимость меди уменьшается с $5,7\text{ }\%$ (масс.) при $t = 548\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка D) до менее чем $0,2\text{ }\%$ (масс.) при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка B). Поэтому при охлаждении доэвтектических сплавов ниже температур, отвечающих линиям BD и DE , из твердого α -раствора выделяются избыточные атомы меди с образованием частиц CuAl_2 .

В равновесном состоянии, достигаемом при отжигании, согласно рис. 9.5, структура дюралюмина состоит из кристаллитов твердого α -раствора меди в алюминии и крупных частиц интерметаллического соединения CuAl_2 . Такая структура обеспечивает сплав хорошую пластичность ($\delta = 18...20\text{ }\%$) при относительно невысоких значениях прочности ($\sigma_{\text{в}} = 200...220\text{ МПа}$) и твердости.

Если сплав алюминия такой структуры, в котором содержится, например, $4\text{ }\%$ (масс.) меди, нагреть до температур выше температур, соответствующих линии DB , но не превышающих линию AD , то частицы интерметаллического соединения CuAl_2 начнут распадаться. Образующиеся при этом атомы меди и алюминия переходят в твердый α -раствор. По окончании процесса вся медь (в данном случае $4\text{ }\%$ (масс.)) будет находиться в твердом растворе, и структура станет однофазной. При закалке, быстром охлаждении в воде медь не успевает выделяться из твердого раствора и поэтому сохраняется в нем после охлаждения. В результате такой обработки формируется твердый раствор замещения, пересыщенный медью. В этом состоянии дюралюмин очень мягок и пластичен ($\delta = 20...24\text{ }\%$).

Для более эффективного упрочнения алюминиевых сплавов после закалки их необходимо подвергать старению — длительной выдержке при

комнатной температуре или более короткой — всего несколько часов или несколько десятков минут в зависимости от марки сплава — при повышенной температуре, например при 100...180 °С. В первом случае старение называют *естественным*, во втором — *искусственным*.

При старении атомы избыточно содержащейся меди претерпевают диффузионное перераспределение, в результате чего в отдельных участках сплава сначала образуются зоны, обогащенные медью. Их размеры на начальной стадии старения таковы: толщина 5...10 Å, диаметр 40...100 Å. Затем эти зоны увеличиваются до толщины 40 Å и диаметра более 300 Å. Постепенно по мере возрастания концентрации меди в указанных зонах формируются дисперсные частицы интерметаллического соединения CuAl_2 . Кристаллическая решетка этих частиц отлична от ГЦК решетки твердого α -раствора. Это препятствует перемещению дислокаций при пластической деформации и приводит к существенному упрочнению материала ($\sigma_{\text{в}} = 400...650$ МПа) при незначительном снижении его пластичности ($\delta = 10...18$ %).

Естественное старение особенно интенсивно протекает в течение первых нескольких часов и полностью завершается, придавая сплаву максимальную для него прочность, только через 4–6 сут. Искусственное старение, зависящее от температуры, хотя и завершается быстрее, однако материал после него упрочняется в гораздо меньшей степени. При этом диффузионное перемещение атомов меди осуществляется более легко, так что и процесс коагуляции (объединения) дисперсных частиц протекает очень интенсивно. В результате число частиц существенно уменьшается, а расстояния между ними увеличиваются. Это в свою очередь облегчает прохождение дислокаций между частицами и ведет к снижению прочности сплава. Такой механизм упрочнения характерен для всех алюминиевых сплавов. При этом тип образующегося интерметаллического соединения зависит от состава конкретного сплава.

Дюралюмины являются наиболее прочными, но и одновременно наименее коррозионно-стойкими из всех сплавов алюминия. Для повышения коррозионной стойкости листы дюралюминов часто плакируют (покрывают) чистым алюминием.

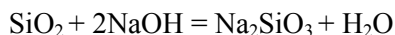
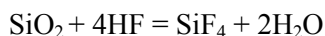
Сплавы Al-Si и Al-Mg являются литейными алюминиевыми сплавами. Первые называют *силуминами* и применяют только после модифицирования. При этом их структура становится более мелкокристаллической, благодаря чему они приобретают достаточную вязкость при относительно высокой прочности. Для повышения прочностных характеристик двойных силуминов их легируют магнием, медью, марганцем и другими элементами, а также подвергают термической обработке. Силумин можно отличить от дюралюмина по результату действия концентрированной азотной кислоты. Дюралюмин в качестве неосновных компонентов содержит металлы, способные растворяться в HNO_3 , а силумин — не реагирующий с ней кремний.

Сплавы Al–Mg именуют *магналиями*. Они являются одними из самых перспективных при разработке свариваемых сплавов. Магналии с содержанием магния менее 10 % (масс.) относятся к группе термически не упрочняемых алюминиевых сплавов. Их превосходные конструкционные свойства достигаются благодаря повышению концентрации магния в пересыщенном твердом растворе.

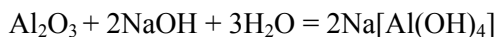
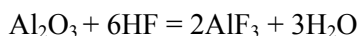
Магналиям свойственны высокие пластичность, коррозионная стойкость при средних значениях прочности и текучести, пониженная чувствительность к концентраторам напряжений. Важными преимуществами алюминиевых сплавов этой группы являются их более высокие прочностные характеристики, чем у термически упрочняемых алюминиевых сплавов в отожженном состоянии, при сварке магналий сварные соединения становятся почти равнопрочными основному металлу.

Структура сплавов Al–Mg представляет собой твердый α -раствор с включением интерметаллической β -фазы, являющейся соединением состава Mg_5Al_8 , количество и размер частиц этой фазы зависят от содержания магния. Сплавы с относительно малым содержанием магния (до 3,5 % (масс.)) характеризуются довольно крупнокристаллической микроструктурой. Повышение концентрации магния до 7,5 % (масс.) приводит к измельчению микрокристаллита, так что структура становится однородной. При этом одновременно возрастает количество β -фазы и соответственно уменьшается размер ее частиц. Эти сплавы отличаются высокой коррозионной стойкостью — имеют высокую сопротивляемость коррозионному разрушению в морской воде, устойчивы к действию растворов азотной кислоты HNO_3 различной концентрации, разбавленных растворов серной H_2SO_4 и ортофосфорной H_3PO_4 кислот, а также сред, содержащих диоксид серы SO_2 . Недостатком сплавов Al–Mg с высоким содержанием магния является их чувствительность к коррозии под напряжением при неблагоприятных условиях термической обработки и к межкристаллитной коррозии.

Высокая коррозионная стойкость силуминов и магналиев, особенно в окислительных средах, обусловлена наличием на их поверхности защитной пленки из оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , которая легко разрушается в растворах фтороводородной кислоты и щелочей:



Аналогичные уравнения могут быть записаны и для Al_2O_3 :



Сплавы Al–Mg–Si уже давно широко используются в строительстве, их отличительными особенностями являются высокая технологичность,

коррозионная стойкость и удовлетворительная свариваемость при средней прочности (после закалки и искусственного старения). Благодаря высокой пластичности этих сплавов в горячем состоянии из них изготавливают сложные по конфигурации тонкостенные полые прессованные полуфабрикаты.

Для улучшения некоторых характеристик самого алюминия в качестве легирующих элементов используют следующие:

Be — для уменьшения окисления при повышенных значениях температуры, а также для улучшения текучести в производстве деталей двигателей внутреннего сгорания;

B — для повышения электрической проводимости и как рафинирующая добавка;

Bi — для улучшения обрабатываемости резанием;

Cd — для повышения прочности и коррозионной стойкости сплавов;

Ca — для придания материалу пластичности.

Бериллиевые сплавы. Наряду с многими достоинствами у бериллия как конструкционного материала имеются два серьезных недостатка — его низкая ударная вязкость и хладноломкость, которые можно преодолеть легированием. Главная сложность при легировании бериллия заключена в крайне ограниченном числе легирующих элементов. Это связано с малыми размерами его атомов. Поэтому большинство элементов при растворении в бериллии сильно искажают его кристаллическую решетку, в результате чего сплав приобретает повышенную хрупкость. Легирование бериллия возможно в основном лишь элементами, которые образуют с ним механические смеси с минимальной взаимной растворимостью, — Al, Mg, Ag.

Наиболее известными бериллиевыми сплавами являются его сплавы с алюминием, которые для увеличения прочности дополнительно легируют магнием и серебром — элементами, растворяющимися в алюминиевой фазе. На диаграмме плавкости системы Al–Be (рис. 9.6) видно, что эти элементы практически не растворимы друг в друге. В Be–Al сплавах эвтектического типа твердые частицы бериллия равномерно распределены в пластичной алюминиевой матрице. Эти сплавы содержат 24...43 % (масс.) алюминия. Они имеют структуру, состоящую из мягкой пластичной эвтектики и твердых хрупких включений первичного бериллия. Благодаря пластичности матрицы снижается кон-

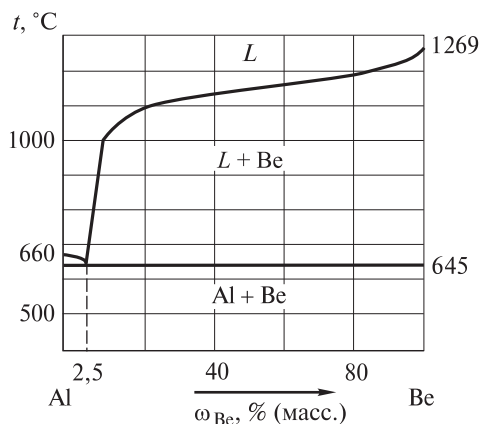


Рис. 9.6. Диаграмма плавкости системы Al–Be

центрация напряжений у частиц бериллиевой фазы и уменьшается опасность образования трещин, что позволяет использовать эти сплавы в условиях более сложного напряженного состояния. Для получения Be–Al сплавов помимо традиционных методов используют также методы порошковой металлургии.

Сочетание таких технически важных свойств, как малая плотность, высокие удельная прочность и жесткость, сохраняющиеся при температуре до 500...600 °С, а также хорошие теплоемкость и теплопроводность, обусловило преимущественное применение бериллия и его сплавов в авиационной и ракетно-космической технике.

В настоящее время многие детали самолетов изготавливают из бериллиевых сплавов. Как показывают расчеты, самолет, построенный на 4/5 из этих материалов, был бы наполовину легче самолета из алюминия, что позволило бы увеличить грузоподъемность и дальность полета на 40 %. Сравнением затрат на материалы с достигаемым эффектом было показано экономическое превосходство самолета с преимущественным использованием бериллия и его сплавов как конструкционных материалов.

Теплоемкость бериллия в 2 раза выше, чем у алюминия, почти в 3 раза, чем у железа, и в 3,5 раза, чем у титана. В то же время теплопроводность у него примерно такая же, как у алюминия. Благодаря этим свойствам, а также высокой жаропрочности бериллиевые материалы используют в теплозащитных конструкциях ракет и космических кораблей. Из сплавов бериллия с алюминием была изготовлена обшивка управляемых снарядов. Бериллий и материалы на его основе применяют при изготовлении ракетных двигателей, в том числе камер сгорания и сопел. Последние выдерживают рабочие температуры до 3000 °С. Масса двигателя снижается при двукратном увеличении тяги. Только высокая стоимость и токсичность бериллиевых материалов сдерживают их более широкое применение. Они являются перспективными материалами самого ближайшего будущего.

Магниеые сплавы. Достоинствами магниевых сплавов по сравнению с самим магнием являются их относительно высокая удельная прочность и демпфирующие свойства, т. е. устойчивость к ударам и вибрационным нагрузкам. Магниеые сплавы к тому же очень хорошо обрабатываются резанием, легко шлифуются и полируются, удовлетворительно свариваются. Благодаря малой плотности магниевые сплавы широко применяются в авиастроении; из них изготавливают корпуса приборов, насосов, двери кабин, фонари. В ракетной технике магниевые сплавы используются в качестве материалов корпусов ракет, обтекателей, топливных баков, в машиностроении — для изготовления картеров двигателей и коробок передач автомобилей. Благодаря способности поглощать тепловые нейтроны, а также хорошей теплопроводности сплавы на основе магния находят применение в ядерной энергетике. Эти сплавы легко можно отличить от других сплавов, используя характерную

аналитическую реакцию с раствором сульфата железа (III). Она сопровождается выделением на поверхности исследуемого образца желто-бурого осадка основной соли железа:



Основными легирующими элементами большинства магниевых сплавов являются Al, Zn, Mn. Часто для дополнительного легирования используют еще Zr, Cd, Ce и другие элементы. Ниже перечислены легирующие элементы и указаны свойства, придаваемые ими магниевым сплавам:

Al — улучшает структуру, повышает прочность и жидкотекучесть;

Zn — увеличивает прочность, уменьшает размер кристаллитов;

Mn — повышает коррозионную стойкость и прочность;

Zr — уменьшает размер кристаллитов, увеличивает пластичность;

Nd, Y, Ce — повышают жаропрочность, улучшают механические характеристики;

Li — повышает пластичность и значения модуля упругости.

Наибольшее распространение получили следующие сплавы магния:

Mg–Al (до 9 % (масс.) Al), обычно содержащие еще до, % (масс.): 3,2 (Zn); 0,7 (Mn); 1,1 (Zr);

Mg–Zn (до 8 % (масс.) Zn), в составе которых присутствуют, как правило, % (масс.): 0,3...1,1 (Zr); 0,5...1,2 (La).

По прочности (предел прочности $\sigma_b \leq 350$ МПа, для отдельных марок $\sigma_b \leq 420$ МПа) перечисленные сплавы существенно превосходят магний, однако требуют защиты от коррозии. В связи с этим металлургической промышленностью разработана и выпускается группа коррозионно-стойких сплавов на основе магния, содержащих до, % (масс.): 4,0 (Al); 0,7 (Mn); 3,0 (Zn). Эти сплавы устойчивы в речной и морской воде, растворах щелочей, плавиковой кислоте, керосине, бензине и др. Выпускаются также специальные магниевые сплавы, например:

– жаропрочные, выдерживающие длительный нагрев при температуре до 350 °С и кратковременный — при температуре 350...400 °С и содержащие, % (масс.): 1,9...4,0 (Nd); 0,1...1,0 (Zr), а иногда еще 0,1...0,7 (Zn) и 1,5...2,5 (Ni);

– сверхлегкие, являющиеся наименее коррозионно-стойкими из всех магниевых сплавов и содержащие, % (масс.): 5,0...15,0 (Li); 5,0...6,0 (Al); 0,6...1,2 (Zr); 0,2...0,5 (Mn), а также иногда еще 3,0...5,0 (Ce) и 3,0...5,0 (Cd). Сверхлегкие магниевые сплавы с концентрацией до 10...11 % (масс.) лития имеют плотность 1,3...1,6 г/см³, которая в 2 раза меньше плотности алюминиевых сплавов. Магниево-литиевые сплавы характеризуются также хорошими механическими свойствами при криогенных температурах, высокой ударной вязкостью, незначительной анизотропией механических свойств.

Растворимость легирующих элементов в магнии возрастает с повышением температуры, поэтому магниевые сплавы упрочняют путем закалки и искусственного старения. Однако упрочнение сплавов термической обра-

боткой затруднено вследствие замедленности протекания диффузионных процессов в магниевом твердом растворе.

Примеси железа и никеля в магнии снижают его коррозионную стойкость, что обусловлено их плохой растворимостью в нем. В связи с этим содержание указанных примесей в магниевых сплавах не должно превышать $(0,5...2,0) \cdot 10^{-3} \% \text{ (масс.)}$.

Добавки бериллия до 0,05 % (масс.) уменьшают склонность сплавов магния к окислению, а введение в них до 0,02 % (масс.) кальция существенно сокращает число пор, образующихся в отливках.

К недостаткам магниевых сплавов относятся низкая коррозионная стойкость (значительно ниже, чем у магния, а в атмосферных условиях ниже, чем у алюминиевых сплавов), малые значения модуля упругости, горячеломкость и высокая активность по отношению к кислороду. Последняя обуславливает опасность возникновения самовозгорания сплава, когда он приобретает температуру, близкую к температуре его плавления. По этой причине значительно усложняется технология его литья. Плавку магниевых сплавов ведут, как правило, под слоем флюса, а при разливке сплава его струю присыпают смесью, состоящей из серы и борной кислоты.

Титановые сплавы. Сплавы на основе титана по сравнению с чистым металлом имеют более высокие прочность и коррозионную стойкость. Титановые сплавы обладают самыми высокими значениями удельной прочности в интервале температур 350...600 °C, уступая лишь алюминиевым сплавам при $t < 300$ °C и сплавам на основе железа, никеля при $t > 600$ °C. В соответствии с этим преимущественное применение они нашли в авиации, ракетостроении и некоторых других отраслях техники, где удельная прочность имеет особо важное значение.

По механическим свойствам различают титановые сплавы следующей структуры:

- α -Ti — обычно содержат в качестве легирующих компонентов Al, Sn, Zr;
- β -Ti — в их состав входят такие легирующие компоненты, как W, Cr, Mo;
- $(\alpha+\beta)$ -Ti — являются наиболее распространенными и самыми прочными из титановых сплавов; однако в отличие от первых двух видов они не обладают хорошей свариваемостью.

Титановые сплавы устойчивы на воздухе (до $t = 350...560$ °C, а некоторые марки даже и до $t = 750...800$ °C), в растворах хлоридов, азотной, хлороводородной, серной кислот, «царской водке», в разбавленных растворах щелочей. По стойкости в морской воде они превосходят все технические сплавы. Коррозионная стойкость большинства титановых сплавов возрастает с увеличением в их составе массовой доли легирующих компонентов.

Специфические особенности и необычные функциональные характеристики специальных титановых сплавов существенно расширяют области их использования. Например, алюминиды титана и сплавы на их основе обладают высокотемпературной стабильностью и сопротивлением износу, а сплав Ti–Nb имеет хорошую способность к холодной формовке, высокое сопротивление коррозии; из него можно изготавливать крепеж для соединения титана с пластиками и с армированным углеродным волокном. Из сплавов с памятью формы на основе сплава Ti–Ni изготавливают детали, которые в процессе эксплуатации выполняют повторяющиеся операции в условиях температурных изменений и применяются, например, в коммутационных устройствах.

9.3. Сплавы на основе тяжелых цветных металлов

Если сплавы на основе легких цветных металлов используются, главным образом, в авто- и авиастроении, то на основе тяжелых имеют более широкое применение (табл. 9.3). Как ясно из таблицы, области их использования весьма и весьма разнообразны. Это обусловлено тем, что многие из указанных сплавов обладают специфическими, характерными только для них свойствами.

Медные сплавы. Сохраняя многие положительные качества меди, а именно высокие электро- и теплопроводность, коррозионную стойкость и другие, медные сплавы к тому же обладают еще и хорошими механическими, технологическими и антифрикционными свойствами. Одним из основных их преимуществ является низкий коэффициент трения, сочетающийся для многих сплавов с удовлетворительной коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред, высокой пластичностью и хорошей электро- и теплопроводностью. Медные сплавы имеют в основном однородную структуру, поскольку медь со многими металлами образует твердые растворы. К медным сплавам промышленного значения относятся латуни и бронзы.

Латунями называются сплавы меди с цинком. Они подразделяются на двойные, или простые, и специальные, или сложные. Двойные латуни представляют собой двухкомпонентные сплавы меди с цинком.

Среди двойных латуней практическое применение имеют те, в которых содержание цинка составляет до 44 % (масс.). Примерами таких материалов являются: *томпак* (3...12 % (масс.) Zn), *полутомпак* (14...21 % (масс.) Zn) и *муни-металл* (40 % (масс.) Zn). О фазовом составе двойных латуней можно судить по диаграмме плавкости системы Cu–Zn (рис. 9.7). Как ясно из приведенной диаграммы, двойные латуни могут быть *однофазными* — при содержании в них цинка менее 32 % (масс.) — или *двухфазными*, когда его содержание превышает 39 % (масс.). Прочность и пластичность двойных латуней возрастают с повышением концентрации цинка. Максимальной пластичностью обладает латунь, массовая доля цинка в которой составляет около 30 %.

Таблица 9.3

Характерные свойства и области применения некоторых сплавов на основе тяжелых цветных металлов

Сплав		Характерные свойства	Области применения
Основа	Название и состав, % (масс.)		
Cu	Латуни: до 50 (Zn)	Твердость и прочность более высокая, чем у меди, пластичность	Машиностроение, бытовая техника
	Бронзы: обычные 2,5–19,5 (Sn); специальные: алюминиевые 4–11 (Al), бериллиевые 1,6–2,1 (Be), кремнистые 0,6–3,5 (Si)	Хорошие литейные качества и антифрикционные свойства, высокая прочность и износостойкость	Приборостроение (мембраны, сильфоны, выскопричные и токопроводящие пружины, антифрикционные детали, подшипники, втулки, шестерни, клапаны поршневых колец)
	Константановые: 39–41 (Ni), 1–2 (Mn)	Малое изменение электрического сопротивления с температурой	Резисторы, детали измерительных приборов
	Мельхиор: 5–33 (Ni), около 1 (Fe), около 1 (Mn)	Высокие коррозионная стойкость, пластичность и декоративность	Посуда, ювелирные изделия, медицинские и точные приборы, трубы теплообменников
	Нейзильбер: 5–35 (Ni), 13–45 (Zn)	Серебристый цвет, сходство с мельхиором	Посуда, ювелирные изделия, детали приборов, медицинские инструменты
	Никелин: 32 (Ni), 1 (Mn)	Высокое электрическое сопротивление	Детали электронагревателей
Ni	Нихром: 15–25 (Cr), до 3,5 (Al); 1,5 (Si)	Высокие жаростойкость, коррозионная стойкость, электрическое сопротивление	Нагревательные элементы электрических печей, прецизионные резисторы (в виде лент)

Ni	<p>Монель-металл: 23–27 (Cu), 2–3 (Fe), 1–2 (Mn)</p> <p>Алюмель: 1,8–2,5 (Al); 1,8–2,2 (Mn); 0,85–2,6 (Si); 0,6–1,0 (Co)</p> <p>Хромель: около 10 (Cr), около 1 (Co), до 0,3 (Fe); до 0,2 (C)</p> <p>Хастеллой: до 33 (Mo), до 23 (Cr), до 29 (Fe), до 25 (Co), до 10 (Si), до 5 (W)</p>	<p>Устойчивость к коррозии, хорошая механическая прочность и пластичность</p> <p>Большая и практически линейно изменяющаяся в широком интервале температур термоЭДС, высокие жаростойкость (алюмель) и жаропрочность (хромель)</p> <p>Высокие жаропрочность и коррозионная стойкость</p>	<p>Конструкционный материал для химической промышленности, судостроения и медицины</p> <p>Термопары (проволока), конструкционные материалы для печей цементации и азотирования</p> <p>Конструкционный материал для химического машиностроения, производства авиадвигателей</p>
Sn	<p>Баббиты: до 12 (Sb), до 6,5 (Cu); до 1,5 (Pb) и др.</p> <p>Станиоль (оловянная фольга)</p>	<p>Малый коэффициент трения относительно стали, высокая пластичность, хорошая износостойкость</p>	<p>Заливка вкладышей подшипников скольжения, используемых в двигателях автомобилей, тракторов, прокатных станов и др.</p> <p>Изготовление конденсаторов</p>
Pb	<p>Хартблэй: до 12 (Sb)</p> <p>Баббиты: до 18 (Sb), до 2 (Cu), до 17 (Sn), до 1,7 (Cd) и др.</p>	<p>Повышенные механические и литейные свойства по сравнению со свинцом</p> <p>Низкий коэффициент трения, хорошая прирабатываемость в местах трения</p>	<p>Детали насосов и аппаратов, работающих под нагрузкой, оболочки кабелей, пластины свинцовых аккумуляторов</p> <p>Подшипники компрессоров, путевых машин, автотракторных двигателей, детали паровозов</p>

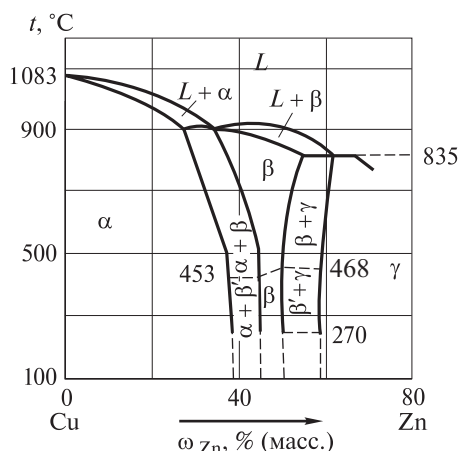


Рис. 9.7. Диаграмма плавкости системы Cu–Zn

0...453 °C эта β -фаза представляет собой упорядоченный твердый раствор. На диаграмме плавкости (см. рис. 9.7) она обозначена как β' . Ее присутствие в сплаве затрудняет пластическую деформацию, однако существенно облегчает обработку резанием. При температуре выше 468 °C атомы цинка в β -фазе располагаются статистически, и она становится пластичной. Литейные свойства латуней характеризуются малой склонностью к ликвациям, хорошей жидкотекучестью, способностью к образованию усадочных раковин.

В состав специальных латуней помимо цинка входят и другие элементы, которые придают им определенные свойства:

- а) Mn и As вводят для уменьшения обесцинкования;
- б) Pb добавляют для улучшения обрабатываемости резанием;
- в) Si и Sn применяют для повышения сопротивления коррозии в морской воде;
- г) Al и Ni вводят для улучшения механических свойств.

Микроструктура специальных латуней чаще всего двухфазная ($\alpha+\beta'$). Специальные латуни могут использоваться вместо оловянных бронз для отливки деталей паровой и водяной арматуры, частей насосов и других подобных деталей, особенно в тех случаях, когда к прочности деталей предъявляются повышенные требования.

К *бронзам* относят сплавы меди с такими элементами, как Sn, Al, Pb, Be, Si, Mn, Sb, Ni и др. Вместе с ними в состав бронз может входить и Zn в небольших концентрациях, но уже не как основной легирующий элемент. Названия бронз дают по наименованиям основных легирующих элементов, например, оловянные, алюминиевые и т. д. Бронзы обладают высокой корро-

Однофазные латуни имеют структуру твердого α -раствора, который представляет собой твердый раствор замещения атомов меди атомами цинка с ГЦК решеткой. Однофазные латуни обладают высокой пластичностью ($\delta = 40\%$) в холодном состоянии, поэтому используются для изготовления тонких листов и проволоки.

Двухфазные латуни состоят из твердых α - и β -растворов и называются ($\alpha+\beta$)-латунями. В этих латунях β -фаза является твердым раствором на базе интерметаллического соединения, имеющего ОЦК решетку. В интервале температур

зионной стойкостью, хорошей обрабатываемостью резанием. Многие из них имеют высокие антифрикционные качества и обладают хорошими литейными свойствами. Некоторые бронзы, например алюминиевые или бериллиевые, не уступают по механическим свойствам высококачественным сталям. Микроструктура бронз может быть однофазной и многофазной. Как правило, прочность выше у двухфазных бронз, а пластичность — у однофазных.

Наибольшее распространение получили сложные *оловянные бронзы*. Однако вследствие высокой стоимости олова на практике стараются использовать бронзы, в которых часть олова заменена цинком или свинцом.

На рис. 9.8 приведена диаграмма плавкости системы Cu–Sn. Область существования твердого α -раствора для равновесных сплавов, прошедших после литья длительный отжиг, ограничена сплошными линиями, для литых неотожженных сплавов — пунктирными. На рисунке видно, что структура литой бронзы с концентрацией олова менее 8 % (масс.) представляет собой твердый α -раствор, который является твердым раствором замещения атомов меди атомами олова с ГЦК решеткой. Структура литых бронз, содержащих более 8 % (масс.) олова, состоит из первичного твердого α -раствора и эвтектоида ($\alpha + \text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$). В отожженных оловянных бронзах границе между однофазными и двухфазными бронзами соответствует содержание олова 14 % (масс.).

При увеличении концентрации олова повышается прочность оловянных бронз. Однако когда его содержание превышает 20 % (масс.), прочность резко падает. При этом бронза становится хрупкой вследствие большого количества в структуре фазы $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$. Пластичность оловянных бронз начинает понижаться при содержании в них олова более 5 % (масс.). Из оловянных бронз изготавливают сложные по конфигурации отливки. Эти бронзы применяют в том числе и в художественном литье. Они хорошо работают на истирание, поэтому бронзы с 10 % (масс.) олова используют как подшипниковые сплавы. Кроме того, оловянные бронзы обладают высокой химической стойкостью — из них изготавливают паровую и водяную арматуру.

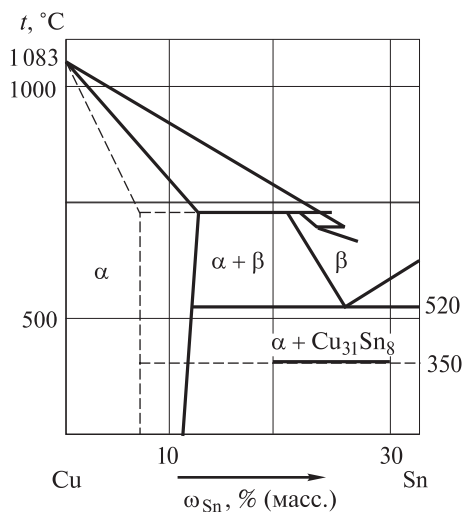


Рис. 9.8. Диаграмма плавкости системы Cu–Sn

Алюминиевые бронзы характеризуются преимущественно однофазной структурой и хорошей стойкостью в разбавленных растворах хлороводородной HCl , фосфорной H_3PO_4 , уксусной CH_3COOH , лимонной $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и других органических кислот. Практическое применение имеют сплавы меди с 5...10 % (масс.) алюминия и добавками железа, никеля, марганца. В соответствии с представленной на рис. 9.9 диаграммой плавкости системы Cu-Al алюминиевые бронзы при содержании в них алюминия менее 9,4 % (масс.) представляют собой твердый α -раствор, а при концентрации алюминия более 9,4 % (масс.) — твердый α -раствор и эвтектикод ($\alpha + \gamma$), где γ — γ -фаза состава $\text{Cu}_{31}\text{Al}_{19}$. Алюминиевые бронзы превосходят оловянные по прочности и химической стойкости. Однофазные бронзы с 4...5 % (масс.) алюминия обладают максимальной пластичностью и невысокой прочностью. Двухфазные бронзы с 10 % (масс.) алюминия, наоборот, имеют максимальную прочность и низкую пластичность; при большем содержании алюминия уменьшается прочность как однофазных, так и двухфазных бронз. Алюминиевые бронзы кристаллизуются в узком интервале температур, поэтому обладают высокой жидкотекучестью.

К недостаткам алюминиевых бронз относятся:

- значительная усадка и склонность к образованию крупных столбчатых кристаллов при кристаллизации;

- сильное окисление в расплавленном состоянии, приводящее к образованию оксидных пленок, которые служат причиной шиферного излома в деформированных полужабырках;

- трудность пайки твердыми и мягкими припоями;

- невысокая коррозионная стойкость в перегретом паре.

Для устранения этих недостатков алюминиевые бронзы дополнительно легируют такими элементами, как Mn , Fe , Ni и Pb .

Свинец в меди не растворяется, поэтому двойные *свинцовые бронзы* после затвердевания состоят из кристаллов меди и включений свинца. Вследствие широкого интервала температур кристаллизации (начало — 954 °C, окончание — 327 °C) и большой разности в значениях плотности

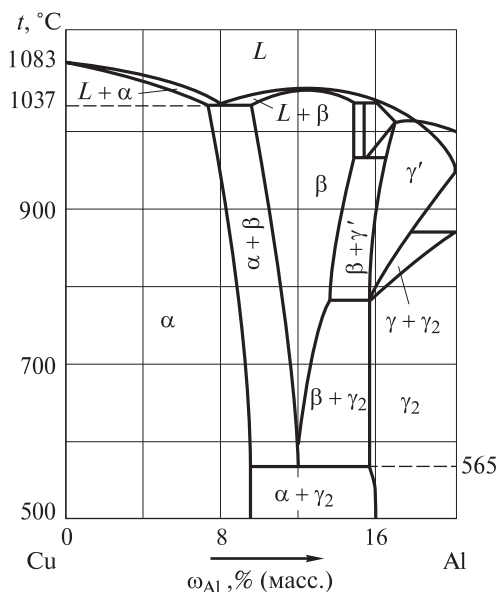


Рис. 9.9. Диаграмма плавкости системы Cu-Al

меди и свинца свинцовые бронзы склонны к ликвациям по плотности. Все свинцовые бронзы обладают хорошими антифрикционными свойствами. Кроме того, они имеют высокую теплопроводность, которая в 4 раза больше теплопроводности оловянных бронз и в 6 раз превышает теплопроводность баббитов. К тому же свинцовые бронзы допускают нагрев до высоких температур, в связи с чем широко используются для изготовления высоконагруженных подшипников. Для улучшения механических характеристик и коррозионных свойств в свинцовые бронзы добавляют олово и никель. Поскольку последние хорошо растворяются в меди, то структура таких бронз состоит из α -твердого раствора, включений свинца и некоторого количества эвтектоида ($\alpha + \text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$).

Латуни от бронз можно отличить по цвету. Так, бронза, содержащая большое количество меди, имеет красноватый оттенок. У образца бронзы с высокой концентрацией олова оттенок становится желтым, как у латуни, или даже белым. Если взвесить одинаковые по размеру образцы пластин бронзы и латуни, бронзовый образец всегда оказывается тяжелее. Чтобы более достоверно отличить эти типы медных сплавов друг от друга, пластины из них следует нагреть до температуры 600 °С. На поверхности пластины из латуни появляется налет оксида цинка ZnO пепельного цвета.

Никелевые сплавы. Сплавы на основе никеля (Ni–Cr, Ni–Cu, Ni–Mo, Ni–Cr–Mo и др.) характеризуются высокой механической прочностью, жаростойкостью, жаропрочностью, стойкостью как против общих, так и против локальных видов коррозии во многих агрессивных средах. Они хорошо свариваются, технологичны при изготовлении различных изделий, надежны в эксплуатации и имеют продолжительный срок службы. Вследствие этого никелевые сплавы используют в тех случаях, когда они превосходят стали или другие сплавы по главной эксплуатационной характеристике.

Сплавы никеля с хромом могут содержать до 35 % (масс.) хрома. Они представляют собой твердые растворы на основе γ -структурной решетки никеля. В зависимости от содержания хрома различают:

1) *инконель* — группа сплавов, содержащих до, % (масс.): 15 (Cr), 9 (Fe), а также Al, Mo и др. Это жаростойкие и жаропрочные материалы, которые можно эксплуатировать при температуре до 900 °С. Их отличительной особенностью является сохранение высокой прочности и сопротивления ползучести при повышенных температурах. Эти сплавы применяются в качестве конструкционных материалов в авиации, ракетостроении и химической промышленности;

2) *нихромы* — группа сплавов, имеющих аустенитную структуру и содержащих, % (масс.): 15...20 (Cr); до 3,5 (Al); до 1,5 (Si) и микродобавки редкоземельных элементов. Это жаростойкие (выдерживают температуру до 1250 °С) и очень жаропрочные материалы. Как и высоколегированные стали, эти сплавы коррозионно устойчивы в окислительных средах, обладают

высоким электрическим сопротивлением, а некоторые марки отличаются еще и малым температурным коэффициентом расширения. Нихромы с содержанием 25...30 % (масс.) хрома применяются для изготовления лент и толстой проволоки. Для производства тонкой проволоки (диаметром 0,01...0,30 мм) содержание хрома в сплаве не должно превышать 20 % (масс.);

в) *нимоник* — группа сплавов с содержанием, % (масс.): 10,0...21,0 (Cr); 0,5...6,0 (Al); 0,2...4,0 (Ti). Эти сплавы применяются в авиации и ракетной технике, а также для изготовления конструкций, работающих одновременно при больших нагрузках и высоких температурах.

Никель и медь образуют непрерывный ряд твердых растворов. Если содержание никеля в сплаве превышает 50 % (ат.), то получающийся материал по своему коррозионному поведению ближе к никелю, и наоборот.

Наиболее известным сплавом Ni–Cu является *монель-металл*, содержащий % (масс.): 66 (Ni), 29 (Cu), 2,75 (Al); 0,4 (Mn); 0,5 (Si); 0,15 (C). По коррозионной стойкости этот сплав превосходит входящие в него компоненты. Он устойчив в атмосферных условиях, водных растворах неорганических кислот — слабых окислителей невысокой концентрации, концентрированных растворах ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и щелочей, в водных растворах фтороводородной кислоты HF всех концентраций и температур при условии ограниченного доступа воздуха. Этот сплав обладает хорошими механическими свойствами, имеет высокую прочность, прекрасно прокатывается, отливается, обрабатывается давлением и резанием.

Сплавы Ni–Mo, получившие название *хастеллоев*, представляют собой твердые растворы, содержащие до 33 % (масс.) молибдена. Их высокая устойчивость в водных растворах минеральных кислот — слабых окислителей наблюдается лишь при содержании молибдена более 20 % (масс.). В целом эти сплавы пластичны, хорошо обрабатываются, свариваются и отливаются, обладают высокой жаропрочностью и химической стойкостью во многих органических соединениях и средах, содержащих ионы F^- и Cl^- . Дополнительное легирование хромом делает эти сплавы стойкими в более широкой гамме агрессивных сред: в водных растворах кислот H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HCOOH$, CH_3COOH , в сухом хлоре, влажном хлороводороде. Сплавы Ni–Mo и Ni–Cr–Mo являются ценными конструкционными материалами для химического машиностроения и производства авиадвигателей.

Сплавы на основе олова и свинца. Среди сплавов олова наиболее широко применяют баббиты и станиоль. *Баббиты* — общее название группы антифрикционных сплавов на основе олова, свинца, цинка, алюминия и др. В состав оловянных баббитов входит до 90 % (масс.) олова. Они характеризуются меньшим, чем у стали, коэффициентом трения, хорошей износостойкостью, высокой пластичностью и поэтому применяются для заливки вкладышей подшипников скольжения, используемых в двигателях автомобилей, тракторов, прокатных станков и т. п. Структура баббитов неоднородна

и состоит из мягкой пластичной основы и твердых включений, вкрапленных в эту основу. Мягкая основа обеспечивает «прирабатываемость» подшипника к валу, а твердые включения необходимы для уменьшения трения. *Станниоль* — материал, на 95 % (масс.) состоящий из олова, широко применяется в электротехнике для изготовления электроконденсаторов. Мягкие легкоплавкие сплавы олова и свинца используются в качестве припоев.

Сплав на основе свинца с содержанием 6...12 % (масс.) сурьмы обладает хорошими механическими и литейными свойствами и известен под названием *хартблей* (*твердый свинец*). Его используют в аккумуляторах в виде отлитых пластин, а также в качестве материала для изготовления деталей насосов и узлов аппаратов, испытывающих нагрузки, и т. д. Из сплава свинца с серебром и мышьяком (по 1 % (масс.) каждого) изготавливают нерастворимые аноды, широко применяемые в электрохимических производствах, например, для получения пероксида водорода H_2O_2 и диоксида марганца MnO_2 .

9.4. Металлические материалы с особыми свойствами

Металлические материалы подразделяются на *конструкционные* и *неконструкционные*. Первые используются преимущественно для изготовления различных конструкций, поэтому обладают, как правило, комплексом необходимых для этого свойств: хорошими механическими характеристиками, высокой коррозионной стойкостью и др. Вторые имеют *особые* свойства, благодаря которым они и нашли применение в технике. Зачастую эти их свойства являются весьма и весьма специфическими, а иногда даже и уникальными, т. е. характерными только для этих материалов. Так, уран является радиоактивным металлом, ртуть при комнатной температуре — жидкостью, гафний имеет высокое значение сечения захвата тепловых нейтронов и т. д. Специфические свойства некоторых металлических материалов часто проявляются, когда они находятся не в компактном состоянии, а в мелкораздробленном, например в виде высокодисперсных порошков с размером частиц 1...100 нм. К числу таких свойств относится пирофорность. Металлическими материалами с особыми свойствами являются легкоплавкие сплавы, пирофорные порошки, амальгамы и другие материалы.

Легкоплавкие сплавы. К легкоплавким сплавам относятся сплавы Ньютона, Розе, Филдса, Липовица, Вуда. Последний является достаточно известным сплавом, нашедшим широкое применение в технике. Сплав получил название по имени ученого, изобретшего его, — Б. Вуда. Он представляет собой материал серебристо-белого цвета с металлическим блеском и видимой невооруженным глазом зернистой структурой на изломе. Сплав Вуда относится к группе легкоплавких тяжелых сплавов, состоит из висмута, свинца, олова и кадмия с массовой долей 50, 25, 12,5 и 12,5 % со-

ответственно. Интерметаллические соединения между компонентами в сплаве Вуда не образуются.

При получении этого материала допускаются незначительные отклонения состава. Так, в России сплав Вуда производится по техническим условиям 1987 г. и имеет более низкое содержание висмута — 41 % (масс.) и более высокое содержание кадмия — 20 % (масс.). При затвердевании легкоплавкие тяжелые сплавы дают усадку. Пониженное содержание висмута позволяет сплаву Вуда после застывания сохранять исходный объем. Повышенное содержание кадмия придает ему пластичность и легкоплавкость. Олово, входящее в состав сплава, способствует снижению его температуры плавления.

Температура плавления сплава Вуда составляет 68,5 °С. Она существенно ниже температур плавления его компонентов и родственного ему сплава Розе ($t_{пл} = 94$ °С), состав которого % (масс.): 25 (Sn), 5 (Pb), 50 (Bi). Видно, что сплав Розе по характеристикам и составу сходен со сплавом Вуда, однако не содержит кадмия и поэтому отличается меньшей токсичностью.

Спектр применения сплава Вуда довольно разнообразен:

а) низкая температура плавления обуславливает его широкое использование при лужении плат;

б) легкоплавкие замки из сплава Вуда используются в спринклерных системах автоматического пожаротушения; при повышении температуры воздуха до 70 °С замок плавится, и вода из спринклера начинает распыляться в зону возгорания;

в) сплав Вуда применяется в качестве мягкого припоя для пайки и выпайки различных микросхем и деталей, не выдерживающих высокие температуры; он используется также для пайки неметаллических деталей, например, с серебряным, свинцово-оловянным, висмут-оловянным покрытием, нанесенным методом электролиза;

г) обладая хорошей текучестью, сплав Вуда легко заполняет даже самое маленькое пространство; в связи с этим он является незаменимым материалом при изготовлении полых форм и применяется для придания нужного изгиба тонкостенным трубам;

д) в химических лабораториях его обычно используют в качестве вещества-теплоносителя в низкотемпературной бане;

е) иногда сплав Вуда применяют в типографском деле, где из него изготавливают клише, матрицы и шрифты;

ж) его также используют при зубопротезировании и в челюстно-лицевой хирургии; из этого материала отливают штампы и контрштампы при изготовлении зубных коронок и литых элементов зубных протезов, а также каппы для фиксации переломов челюсти.

Пирофорные металлические порошки. *Пирофорными* называют вещества, способные самовозгораться при контакте с воздухом. Такими веществами являются порошки некоторых *d*-металлов, например, железа,

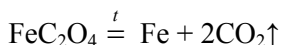
марганца, скандия, меди, серебра, платины и др. Пирофорные металлы обладают повышенной реакционной способностью не только по отношению к кислороду, но и к другим веществам. Так, пирофорные железо и марганец уже при комнатной температуре взаимодействуют с водой, а хром в этих условиях реагирует с аммиаком, образуя нитрид. Пирофорными могут быть не только порошки металлов, но и более крупные образования, например стружка. Сказанное в первую очередь относится к таким металлам как уран, плутоний, титан, церий. Когда в 1875 г. был получен церий, обнаружилось, что если по компактному образцу этого вещества поскрести ножом, то образующиеся при этом его крупинки тут же самовоспламеняются на воздухе.

Пирофорностью могут обладать не только индивидуальные металлы, но и их сплавы. Например, сплавы церия с лантаном, железом и некоторыми другими металлами, являясь очень хрупкими материалами, при ударе создают целый сноп пирофорных частиц. Сходными свойствами обладают и сплавы марганца с сурьмой, которые используются при изготовлении кремней для зажигалок. Пирофорные сплавы на основе церия применяются при производстве трассирующих пуль и снарядов. Из этих сплавов изготавливают специальную насадку на эти изделия. При движении насадки с большой скоростью происходит трение ее о воздух, что заставляет снаряд или пулю искрить в полете. В органической химии широкое применение в качестве катализатора гидрирования получил так называемый *скелетный никель* — *никель Ренея*.

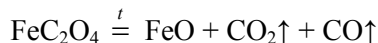
Причин, вызывающих пирофорность, несколько. Одной из них является большая общая площадь поверхности порошка. Известно, что чем меньше плотность распределения частиц по их числу и массе, тем ниже *степень полидисперсности* (уже интервал разброса частиц по размерам), а следовательно, выше способность пирофорных металлов к самовоспламенению. Другими причинами служат изменение параметров кристаллической решетки малых частиц металла по сравнению с параметрами его решетки в компактном состоянии и невысокая скорость теплоотвода из зоны реакции.

Пирофорность представляет серьезную проблему на производстве, где используются порошки металлов. Так, в порошковой металлургии вследствие возможного самовоспламенения металлов все технологические процессы требуют особого внимания инженеров по технике безопасности.

В условиях лаборатории пирофорные металлы получают *термолизом* — термическим разложением преимущественно их органических солей, таких как оксалаты, цитраты, тартраты и т. д. Разложение оксалата железа FeC_2O_4 , впервые проведенное в 1825 г. Г. Магнусом, не раз становилось предметом специальных исследований. В зависимости от условий проведения процесса наряду с пирофорным железом:



может образовываться и оксид железа (II):



Нанопорошок FeO также является пирофорным веществом, которое в результате вторичных процессов может частично восстанавливаться образующимся угарным газом CO до металла.

Амальгамы. Амальгамы являются интересным видом металлических материалов. Они известны с древних времен и представляют собой сплавы одного и более металлов М с ртутью. Если в состав амальгамы входят два компонента, то она называется *простой*, если содержит три и более, то именуется *сложной*. В уравнениях реакций для амальгам принята запись $\text{M}_{(\text{Hg})}$. В зависимости от природы металла, состава и температуры амальгамы могут быть твердыми или жидкими веществами. Многие амальгамы остаются в жидком состоянии в широком интервале температур, инертны по отношению к агрессивным средам, обладают хорошими теплофизическими свойствами. В большинстве случаев они представляют собой гомогенные или гетерогенные растворы металла в ртути. Растворимость металлов в ртути колеблется в широких пределах и для некоторых из них может достигать высоких значений (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Максимальное содержание ω , % (ат.), металлов М в амальгаме при температуре 250 °С

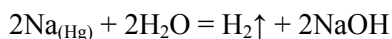
М	$\omega \cdot 10^6$	М	$\omega \cdot 10^2$	М	ω
Co	0,11	Mn	0,37	Sn	1,2
Pt	0,31	Cu	0,74	Ga	3,6
Ni	15,00	Al	1,50	Zn	6,4
Ti	21,00	Ag	7,80	Cd	10,1

Золото и серебро хорошо и быстро растворяются в ртути с образованием раствора. Это свойство использовали в старину при золочении и серебрении, а в настоящее время применяют при *амальгамном* способе извлечения указанных металлов из руд и концентратов (метод *амальгамации*). Железо не образует амальгам, поэтому ртуть можно перевозить в стальных емкостях. Медь сплавляется с нею только в мелкораздробленном состоянии или при нагревании. Такие металлы, как титан, цирконий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений, вообще с ней не сплавляются.

В составе некоторых амальгам присутствуют многочисленные интерметаллические соединения металлов с ртутью — *меркуриды*. Температура

их плавления выше, чем у ртути, а иногда даже выше, чем у второго компонента. Например, для соединения LiHg она составляет 596 °С. При растирании щелочных и щелочно-земельных металлов с ртутью протекают экзотермические реакции, приводящие к образованию в амальгаме таких меркуридов, как $\text{K}^{\text{I}}\text{Hg}$, K_2Hg , $\text{K}^{\text{II}}\text{Hg}$, $\text{K}^{\text{III}}\text{Hg}$, NaHg , NaHg_2 , MgHg . Некоторые из них достаточно устойчивы, например, температура плавления димеркурида калия $\text{K}^{\text{II}}\text{Hg}_2$ составляет 269 °С. Не образуют меркуридов цинк, алюминий, гафний, свинец, кадмий, висмут, сурьма. Они дают с ртутью твердые растворы.

Большинство амальгам во многих отношениях ведут себя подобно индивидуальным металлам. Так, амальгамы щелочных металлов реагируют с водой, образуя водород и раствор щелочи:



Реакции при этом протекают спокойно — без возгорания и «взрыва». Этот факт позволяет отдавать предпочтение амальгамам и использовать их вместо индивидуальных щелочных металлов в качестве восстановителей в различных процессах органического синтеза. Приведенная реакция используется для получения NaOH высокой чистоты.

Методами амальгамной металлургии выполняют следующее:

а) выделяют и подвергают глубокой очистке в электролизерах с ртутным катодом галлий, индий, таллий, свинец, цинк, сурьму, редкоземельные и другие элементы;

б) извлекают из продуктов переработки полиметаллических руд кадмий, медь, серебро и другие металлы;

в) получают порошкообразные металлы и сплавы, в том числе сплавы металлов с высокими температурами плавления, например, Ti–Zr, W–Zr и др., и с достаточно сильно различающимися температурами плавления и кипения, например, Cd–Pd, Cd–Ti и др.

Амальгамы применяют при холодной сварке в микроэлектронике, при золочении металлических предметов, в производстве компактных энергосберегающих люминесцентных и индукционных ламп, зеркал различного назначения и др. Амальгама таллия, затвердевающая при температуре около –60 °С, используется для изготовления низкотемпературных термометров.

Амальгамы являются наиболее прочным пломбировочным материалом, который применялся в зубоврачевании более 100 лет. За этот период их состав претерпел существенные изменения. В стоматологии применялись медные и серебряные амальгамы. Последние использовались со значительными добавками меди — так называемые *высокомедные* амальгамы. Они состояли из ртути, серебра, олова, меди и других, но в меньших количествах компонентов. Серебро придавало амальгаме твердость, олово замедляло процесс твердения, медь повышала прочность и обеспечивала прилегание пломбы к краям полости. Достоинством этих амальгам являлось их свойство

не изменять цвет зуба. К основным недостаткам всех амальгамных пломб относились плохая прилипаемость, высокая теплопроводность, усадка и наличие ртути в их составе, которая, как известно, оказывает токсическое действие на организм человека. В настоящее время в стоматологической практике в подавляющем большинстве используются пломбы из светоотверждаемых полимерных материалов.

Амальгамы металлов, принадлежащих к различным группам, получают различными способами. Непосредственное (прямое) растворение металлов в ртути было известно с древних времен. До сих пор этот способ является одним из наиболее распространенных. При комнатной температуре ртуть, являясь жидкостью, легко вступает в реакции с такими металлами, как серебро, олово, медь, в результате чего образуются твердые материалы. Амальгамы низкоплавких металлов (галлий, индий, таллий, олово, кадмий и др.) легко образуются при их нагревании с ртутью. Щелочные металлы взаимодействуют с ней, как отмечалось ранее, со значительным выделением теплоты, поэтому при получении их добавляют к ртути небольшими порциями. Золото, поверхность которого свободна от оксидной пленки, при соприкосновении с ртутью мгновенно образует амальгаму. Так же часто используют электрохимическое выделение металла на ртутном катоде и реакции вытеснения металлами ртути из растворов ее солей.

Образованию амальгам большинства металлов препятствует оксидная пленка на их поверхности, поэтому для получения амальгам этих металлов она должна быть предварительно удалена различными реагентами. Например, в обычных условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении) поверхность алюминия покрыта тонкой пленкой, защищающей его от атмосферных кислорода и влаги, но способной растворяться в растворах кислот и щелочей. Раньше считали, что пленка представляет собой оксид алюминия Al_2O_3 . На самом же деле она содержит и оксидный, и молекулярный кислород в определенном соотношении и, таким образом, является сложным химическим соединением. Защитной функцией могут обладать и другие, помимо оксидной, пленки, образующиеся на поверхности металлов. Так, медь при комнатной температуре не соединяется с кислородом воздуха. Однако она медленно взаимодействует на воздухе с углекислым газом и атмосферной влагой с образованием основного карбоната $Cu_2(OH)_2CO_3$, растворяющегося в концентрированной азотной кислоте.

Рассмотренные примеры материалов с особыми свойствами не охватывают всего их многообразия и являются лишь малой их частью. Одних только легкоплавких сплавов насчитывается более полусотни, а пиррофорных веществ и того больше. Число амальгам и образуемых интерметаллических соединений превышает две-три сотни. И каждый из этих материалов уникален по своим свойствам.

♦ Практические занятия

Растворы в металлических системах

Примеры решения задач

Задача 1. Проанализируйте диаграмму плавкости бинарного сплава А–В, представленную на рис. ПЗ.1, *а*:

а) определите тип диаграммы;

б) обозначьте присутствующие на диаграмме фазы и основные фигуративные точки, укажите линии ликвидуса и солидуса;

в) с помощью правила рычага определите:

– фазовый (в граммах) и соответствующий ему химический (в % (масс.)) состав сплава массой 100 г при температуре 500 °С, содержащего 10 % (масс.) компонента В;

– химический состав сплава при температуре 100 °С, состоящего из 10 % (масс.) интерметаллического соединения A_xB_y и 90 % (масс.) эвтектики ($A_xB_y + В$);

г) постройте кривую охлаждения для сплава, содержащего 90 % (масс.) компонента В.

Решение. Изображенная на рис. ПЗ.1, *а* диаграмма плавкости системы А–В относится к диаграмме состояния двойной системы с образованием одного устойчивого интерметаллического соединения A_xB_y .

Фигуративные точки на диаграмме плавкости показывают: *A* — температуру плавления компонента А; *B* — температуру плавления компонента В; *C* — температуру плавления интерметаллического соединения A_xB_y ; точка E_1 — точку первой эвтектики, состоящей из мелкодисперсной механической смеси кристаллов А и A_xB_y ; E_2 — точку второй эвтектики, состоящей из мелкодисперсной механической смеси кристаллов В и A_xB_y . Линия AE_1CE_2B является линией ликвидуса, а линии DF и GH — линиями солидуса.

На диаграмме можно выделить области с разным фазовым составом, где А — кристаллы компонента А; В — кристаллы компонента В; *L* — расплав; A_xB_y — кристаллы интерметаллического соединения; \mathcal{E}_1 — кристаллы первого эвтектического сплава; \mathcal{E}_2 — кристаллы второго эвтектического сплава.

В точке *c* на диаграмме при температуре 500 °С (содержание компонента В 10 % (масс.)) в равновесии существуют две фазы — расплав и кристаллы компонента А. Для определения структуры сплава необходимо провести через эту точку горизонтальную прямую *ab* до пересечения с линиями диаграммы. Согласно правилу рычага, получают

$$\frac{m_A}{m_{\text{общ}}} = \frac{cb}{ab}; \quad m_A = \frac{5}{15} \cdot 100 = 33,3 \text{ г}; \quad m_L = 100 - 33,3 = 66,7 \text{ г}.$$

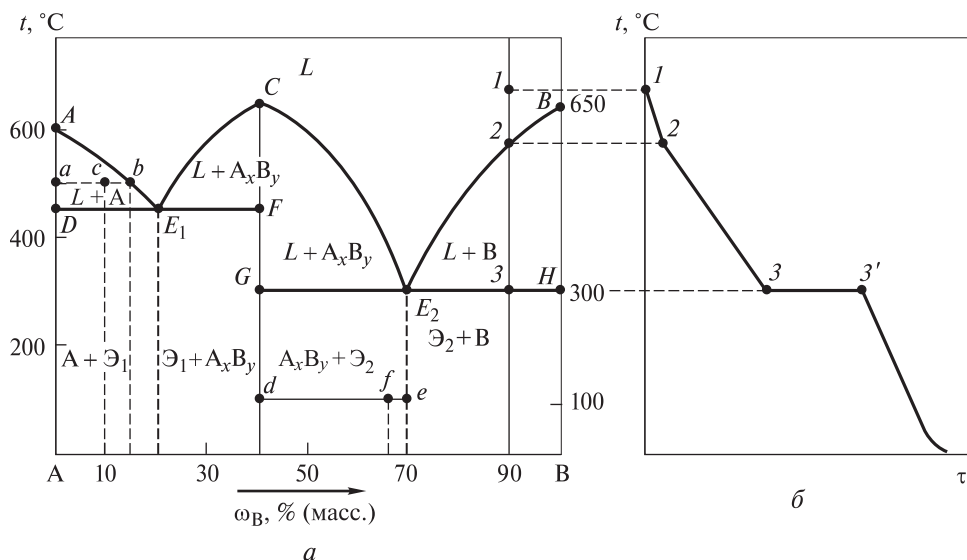


Рис. ПЗ.1. Диаграмма плавкости (а) и кривая охлаждения (б) двухкомпонентной системы А–В

Химический состав расплава описывается точкой *b* (85 % (масс.) А + 15 % (масс.) В), а твердой фазы — точкой *a* (100 % (масс.) А).

Чтобы определить состав сплава при температуре 100 °С, состоящего из 10 % (масс.) интерметаллического соединения A_xB_y и 90 % (масс.) эвтектики ($A_xB_y + B$), необходимо найти соответствующую область на диаграмме состояния, провести в ней при $t = 100$ °С горизонтальный отрезок *de* и найти на нем точку *f*, которая соответствует условию задачи. Для этого составляют уравнение

$$\omega_{A_xB_y} = \frac{m_{A_xB_y}}{m_{\text{общ}}} = \frac{fe}{de}; \quad 0,1 = \frac{fe}{|70 - 40|}$$

и находят из него длину отрезка: $fe = 3$. Затем отмечают точку *f*, перпендикуляр из которой на ось абсцисс и определяет состав сплава: 67 % (масс.) В и 33 % (масс.) А.

Для построения кривой охлаждения сплава, содержащего 90 % (масс.) компонента В, на диаграмме состояния следует отметить точку выше линии ликвидуса, соответствующую указанному составу сплава (точка 1 на рис. ПЗ.1, а). Затем из этой точки проводят вертикальную линию и нумеруют все точки пересечения этой линии с линиями диаграммы. В точке 1 существует одна жидкая фаза ($C = 2 - 1 + 1 = 2$), и при понижении температуры до точки 2 расплав остывает. Поскольку в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, то температура снижается равномерно, что находит отражение на участке 1–2 кривой охлаждения (рис. ПЗ.1, б). В точке 2 начинается кристаллизация компонента В и в равновесии находятся две фазы ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). При кристаллизации выделяется теплота и охлаждение протекает медленнее, поэтому участок 2–3 на кривой охлаждения более пологий. Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что в точке 3 одновременно кристаллизуются компонент В и химическое соединение A_xB_y и в равновесии находятся уже три фазы ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). В этой

точке наблюдается неинвариантное равновесие, поэтому на кривой охлаждения участок 3–3' будет горизонтальным (температура не изменяется до тех пор, пока весь расплав не превратится во вторую эвтектику). При последующем охлаждении остывает механическая смесь ($B + A_xB_y$).

Задача 2. На рис. ПЗ.2, а приведены кривые охлаждения индивидуальных компонентов А и В и серии их сплавов друг с другом различного состава (m_A, m_B):

Кривая	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
m_A , г.....	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0
m_B , г.....	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20

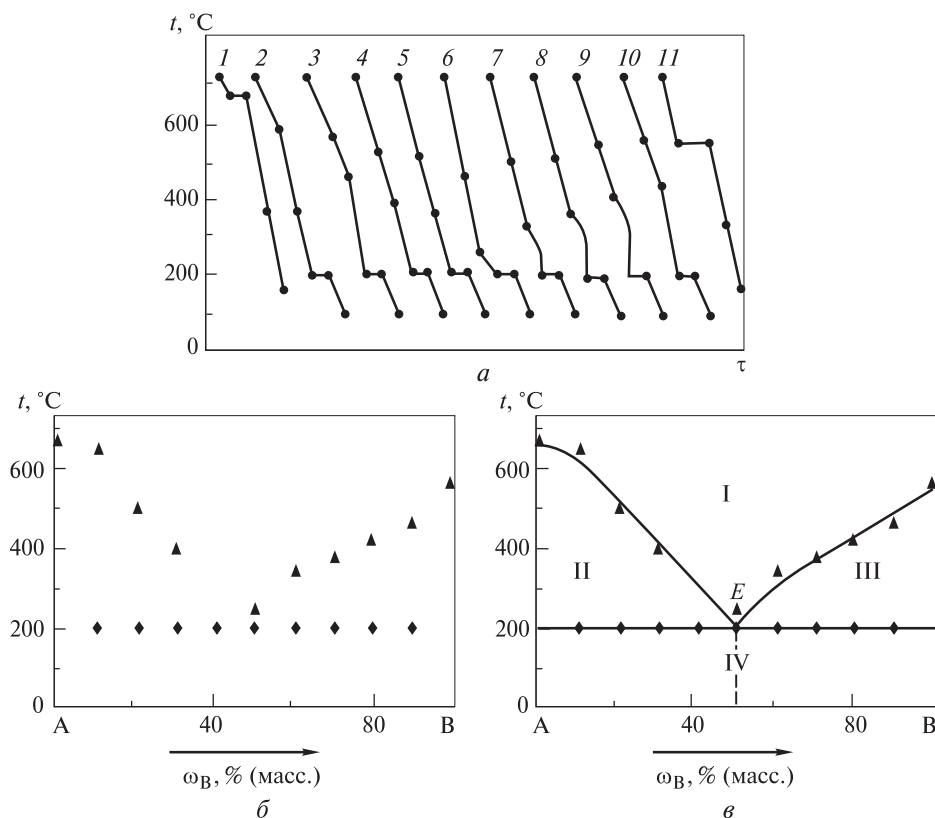


Рис. ПЗ.2. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения:

а — кривые охлаждения (1–11) системы А–В; б — температурные точки для построения диаграммы плавкости; в — диаграмма плавкости

Постройте диаграмму плавкости двухкомпонентной системы. Обозначьте все области на получившейся диаграмме, а также укажите природу, число сосуществующих в них фаз и вариантность системы.

Решение. Диаграмму плавкости строят по кривым охлаждения, каждая из которых отвечает определенному содержанию компонентов в жидкой фазе сплава. Для

этого вначале рассчитывают массовую долю ω каждого компонента сплава по формулам

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{m_A}{20}, \quad \omega_B = 1 - \omega_A.$$

По кривым охлаждения (см. рис. ПЗ.2, а) определяют температуру всех точек перегиба и «остановок» на них, т. е. температуры начала t_1 и окончания кристаллизации t_2 :

Кривая	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$t_1, ^\circ\text{C}$	670	650	500	400	—	250	340	370	420	460	560
$t_2, ^\circ\text{C}$	670	200	200	200	200	200	200	200	200	200	560

Кривая, обозначенная цифрой 1, как следует из условия задачи, относится к компоненту А. При температуре выше 670°C он находится в жидком состоянии. Соответственно кривая, обозначенная цифрой 11, отвечает компоненту В, который в таком же агрегатном состоянии находится при $t > 560^\circ\text{C}$. Горизонтальные площадки на этих кривых соответствуют кристаллизации данных индивидуальных компонентов при температурах их плавления.

Кривые охлаждения сплавов 2–10 имеют более сложную форму. Температура начала кристаллизации сплава ниже температуры кристаллизации компонента А или В. Сначала кристаллизуется избыток растворителя и температура понижается в соответствии с изменением состава жидкого раствора, концентрация которого возрастает вследствие уменьшения количества растворителя, выпадающего в виде твердых кристаллов; это ясно из кривых охлаждения сплавов 2–4, 6–10 на рис. ПЗ.2, а. При температуре 200°C начинается сплошная кристаллизация расплава и на кривых охлаждения сплавов 2–4, 6–10 появляются горизонтальные площадки, соответствующие этому процессу. Сплав 5 кристаллизуется подобно индивидуальному компоненту, образуя площадку кристаллизации при эвтектической температуре, т. е. при 200°C , и представляет собой механическую смесь кристаллов компонентов А и В.

Затем составы расплавов наносят на ось абсцисс, а температуры t_1 и t_2 , отвечающие данному составу, — на ось ординат (рис. ПЗ.2, б). Соединяя все точки начала и окончания кристаллизации, получают диаграмму плавкости (рис. ПЗ.2, в). Построенная диаграмма плавкости двухкомпонентной системы относится к типу диаграмм плавкости сплава, являющегося механической смесью кристаллов компонентов А и В. На этой диаграмме четыре области (I–IV): область I, соответствующая однородной жидкой фазе (число фаз $\Phi = 1$), и области II, III, IV, отвечающие неоднородным двухфазным состояниям системы ($\Phi = 2$). Во второй области диаграммы плавкости сосуществуют твердая фаза компонента А и жидкая фаза расплава, в третьей области — твердая фаза компонента В и жидкая фаза расплава. Четвертую область диаграммы можно мысленно разделить на две части, опустив перпендикуляр из эвтектической точки Е на ось абсцисс. Слева от перпендикуляра в четвертой области присутствует твердая фаза компонента А, вкрапленная в сплав эвтектического состава, справа — твердая фаза компонента В, распределенная в этом сплаве.

Согласно правилу фаз Гиббса — Коновалова, при $K = 2$ (кристаллы компонентов А и В) и $n = 1$ (температура) число степеней свободы системы С уменьшается при увеличении числа фаз. Соответственно при $\Phi = 1$ система бивариантна ($C = 2 - 1 + 1 = 2$), а при $\Phi = 2$ моновариантна ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Задачи для самостоятельного решения

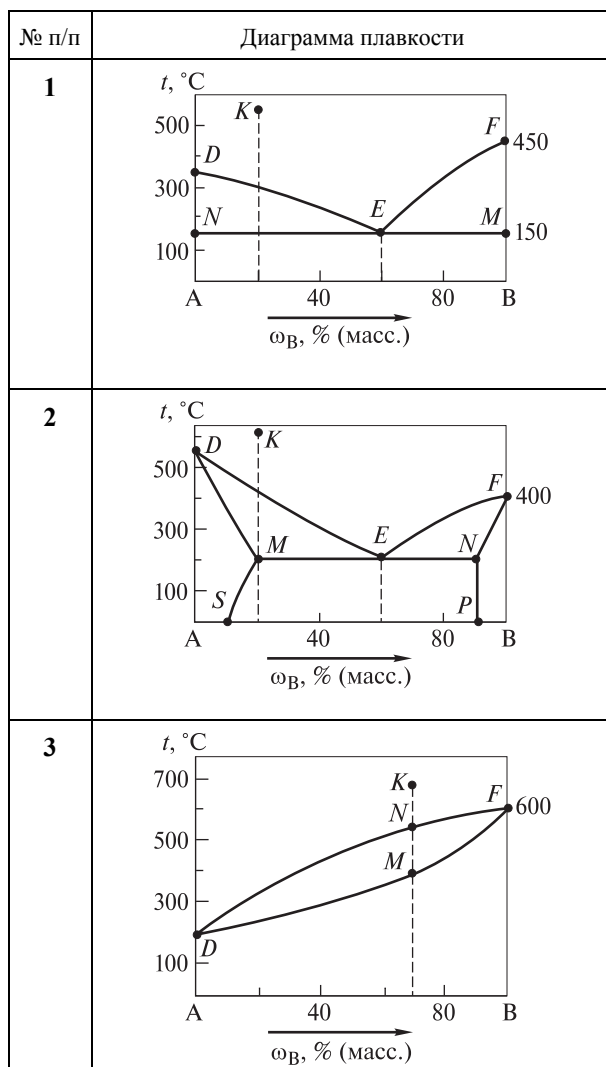
1–7. Проанализируйте приведенную диаграмму плавкости бинарной системы А–В:

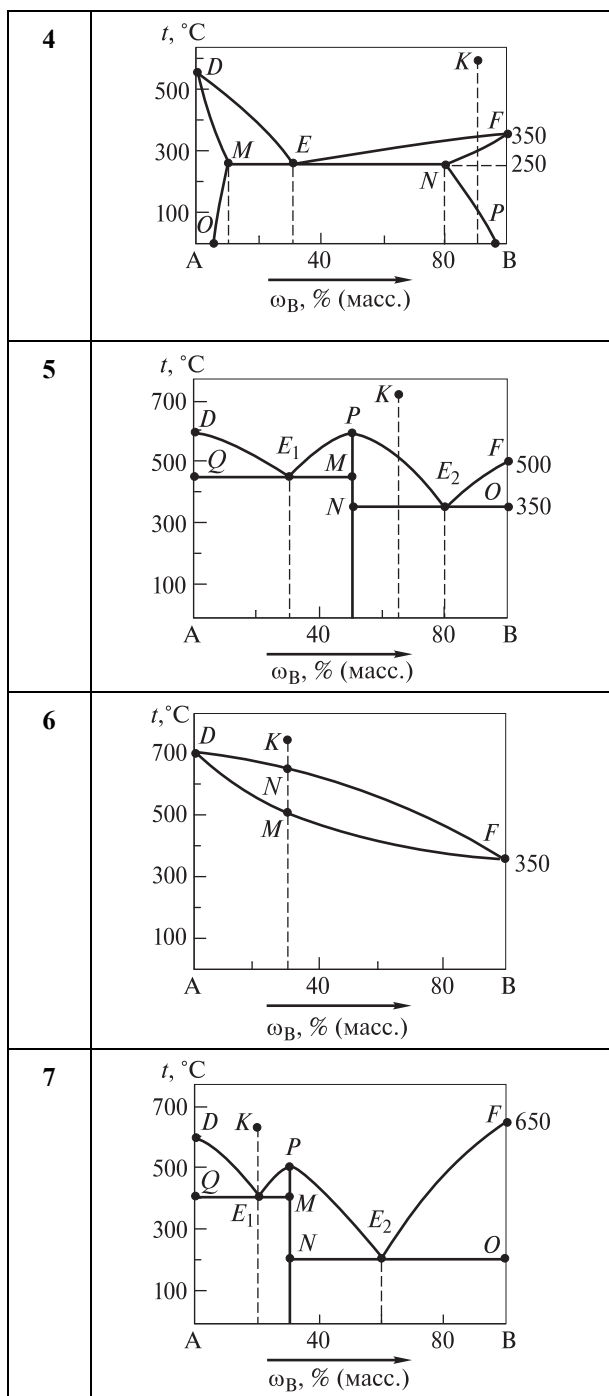
а) определите ее вид;

б) назовите линии ликвидуса и солидуса;

в) охарактеризуйте указанные на ней фигуративные точки;

г) перечислите присутствующие фазы отдельных ее областей и опишите их по правилу фаз Гиббса — Коновалова. Рассмотрите процесс кристаллизации двойного сплава, которому отвечает на диаграмме фигуративная точка *K*. Постройте кривые охлаждения для сплавов, содержащих, % (масс.): 20 (А); 15 (В).





8–14. По диаграммам плавкости, приведенным в задачах 1–7 соответственно:

- установите при температуре t_1 фазовый состав сплава с массовой долей компонента В, равной ω_B ;
- определите химические составы найденных (см. п. а, масса сплава 100 г) фаз;
- найдите при температуре t_2 химический состав сплава массой 100 г по его структуре с массовой долей структуры, равной ω ;
- рассчитайте по правилу фаз Гиббса — Коновалова число термодинамических степеней свободы для сплава, находящегося при температуре t_3 и имеющего массовую долю компонента А, равную ω_A .

№ п/п	Диаграмма плавкости задачи (1–7)	ω_B , % (масс.)	t_1 , °C	Сплав		t_2 , °C	ω_A , % (масс.)	t_3 , °C
				Структура	ω , % (масс.)			
8	1	90	200	Э (А+В) А	90 10	100	40	150
9	2	25	300	Э ($\alpha+\beta$) β	67 33	100	5	200
10	3	70	400	α L	50 50	300	80	100
11	4	80	300	Э ($\alpha+\beta$) α	83 17	200	80	250
12	5	10	200	L A _x B _y	60 40	400	40	350
13	6	25	600	L α	20 80	500	60	550
14	7	80	300	A _x B _y Э (A _x B _y +B)	85 15	100	70	400

15–26. По значениям температур ликвидуса (начала кристаллизации), солидуса (окончания кристаллизации), а также мольным долям компонента В, равным X_B , постройте диаграмму плавкости бинарной системы А–В. Назовите вид получившейся диаграммы плавкости и опишите ее области, указав присутствующие фазы. По диаграмме плавкости изобразите четыре кривые охлаждения:

- по одной для индивидуальных компонентов и по одной для двух сплавов произвольного состава — в случае диаграммы плавкости с образованием непрерывного ряда твердых растворов;
- по одной для индивидуальных компонентов и по одной для двух сплавов соответственно эвтектического состава и в заэвтектической области — в случае диаграммы плавкости с образованием механической смеси;
- одну для индивидуального компонента В и по одной для трех сплавов соответственно в дистектике (в сингулярной точке), эвтектике и доэвтектической области — в случае других видов диаграммы плавкости.

№ п/п	Система А–В	X_B , % (моль)	Температура, К	
			ликвидуса	солидуса
15	Al–Si	100	1693	—
		80	1593	845
		60	1219	
		20	950	
		10	845	
		0	932	—
16	Si–As	100	1363	—
		80	1217	1059
		60	1343	1217
		48	1356	
		43	1340	
		38	1346	1346
		30	1450	
		15	1600	
		0	1693	—
17	Bi–Sb	100	904	—
		80	835	683
		50	755	583
		20	624	553
		0	544	—
18	Cu–Ni	100	1726	—
		80	1673	1620
		60	1623	1523
		30	1473	1420
		0	1358	—
19	Cd–Bi	100	544	—
		80	513	417
		60	443	
		45	417	
		20	575	
		0	594	—

№ п/п	Система А–В	X_B , % (моль)	Температура, К	
			ликвидуса	солидуса
20	Be–Si	100	1693	—
		80	1603	1363
		60	1543	
		35	1363	
		15	1473	
		0	1560	—
21	Ag–Si	100	1693	—
		80	1613	1473
		60	1563	
		40	1473	
		16	1103	
		0	1223	—
22	Ba–Eu	100	1099	—
		75	1093	1073
		50	1073	1023
		25	1023	983
		0	983	—
23	Ge–Si	100	1685	—
		75	1643	1543
		50	1543	1423
		25	1398	1313
		0	1213	—
24	Au–Pb	100	2050	—
		75	1925	1688
		60	1600	1850
		40	1500	1720
		20	1567	1405
		0	1337	—
25	Sb–Pb	100	600	—
		88	519	519
		75	593	
		50	703	
		25	823	
		0	903	—

№ п/п	Система А–В	X_B , % (моль)	Температура, К	
			ликвидуса	солидуса
26	Ag–Au	100	1336	—
		75	1318	1298
		50	1298	1268
		25	1268	1253
		0	1233	—

27–36. На плоскости концентрационного треугольника трехкомпонентной системы А–В–С отметьте положение фигуративной точки K , отвечающей сплаву определенного состава. При некоторой температуре в указанной системе находятся в равновесии две фазы — 1 и 2, составы которых определяются точками M и N соответственно. Масса фазы 1 составляет 5 кг, а масса фазы 2 — 2 кг. Изобразите положение фигуративной точки R , отвечающей сплаву этого состава, и определите массовую долю компонентов в этом сплаве.

№ п/п	Фигуративная точка K			Фигуративная точка R					
	ω , % (масс.)			Состав фаз ω , % (масс.)					
				1			2		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
27	55	35	10	20	30	50	40	40	20
28	35	20	45	50	20	30	10	40	50
29	10	10	80	30	20	50	20	40	40
30	30	30	40	50	30	20	50	10	40
31	60	30	10	10	20	70	60	20	20
32	40	20	40	30	30	40	70	20	10
33	25	45	30	60	20	20	30	10	60
34	80	15	5	40	50	10	40	40	20
35	10	40	50	30	10	60	80	10	10
36	35	35	30	70	20	10	20	20	60

37–42. Изобразите графически заданную пространственную диаграмму плавкости трехкомпонентной системы:

- обозначьте области на этой диаграмме и назовите ее поверхности;
- покажите графически изменения составов жидких и твердых растворов на ней и на плоскости концентрационного треугольника при кристаллизации сплава любого состава;
- определите число существующих фаз при любой температуре в ходе кристаллизации.

№ п/п	Пространственная диаграмма плавкости трехкомпонентной системы А–В–С
37	С непрерывными жидкими и твердыми растворами
38	С моновариантным эвтектическим равновесием
39	С моновариантным перитектическим равновесием
40	С нонвариантным эвтектическим равновесием
41	С двойным конгруэнтно плавящимся соединением
42	С двойным инконгруэнтно плавящимся соединением

Лабораторная работа № 4. Металлические материалы с особыми свойствами

Цель работы — ознакомление с методиками проведения термического анализа сплавов и экспериментального построения диаграмм плавкости, со способами получения сплавов и их практическим использованием на примере сплава Вуда; получение металлических систем, обладающих специфическими свойствами.

Опыт 1. Построение диаграммы плавкости с эвтектикой двухкомпонентной системы Sb–Pb. Для построения диаграммы плавкости двухкомпонентного сплава — механической смеси Sb–Pb методом термического анализа используют установку, схема которой представлена на рис. Л.4.1. Важнейшей ее частью является *термоэлектрический термометр*. Он состоит из термопары и вольтметра, откалиброванного в температурной шкале (см. п. 5.2).

В этом опыте для построения диаграммы плавкости каждая пара студентов снимает свою экспериментальную кривую охлаждения в соответствии с выданным вариантом задания (табл. Л.4.1). На кривых охлаждения сплавов, содержащих 5, 10, 20 и 60 % (масс.) сурьмы, будут наблюдаться две критические точки: верхняя — точка перегиба кривой и нижняя, являющаяся началом горизонтального участка. На кривой охлаждения сплава, содержащего 13 % (масс.) сурьмы, одна критическая точка преобразуется в горизонтальный участок. Эта кривая охлаждения подобна кривым охлаждения индивидуальных компонентов, т. е. сурьмы и свинца. Отличительная особенность состоит лишь в том, что указанная критическая точка лежит ниже точек начала кристаллизации индивидуальных металлов. Сплав такого состава является эвтектическим и представляет собой механическую смесь кристаллов индивидуальных сурьмы и свинца.

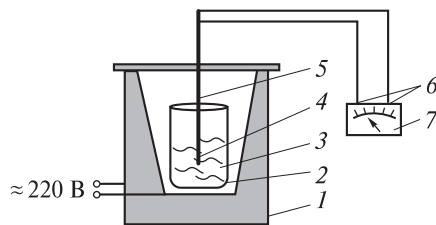


Рис. Л.4.1. Схема установки для снятия кривых охлаждения:
1 — печь; 2 — тигель; 3 — расплав; 4 — горячий конец термопары; 5 — термопара; 6 — холодные концы термопары; 7 — вольтметр

Таблица Л.4.1

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Изучаемая в опыте система	
	Обозначение	Массовая доля Sb, % (масс.)
1	Pb	0
2	Pb–Sb	5
3		10
4		13
5		20
6		60
7	Sb	100

Значения критических точек, полученные всеми студентами, объединяют и на их основе строят диаграмму плавкости.

Последовательность проведения:

- 1) поместите в тигель полученный у лаборанта в соответствии с номером варианта задания образец — навеску мелкораздробленного (ой) индивидуального металла (или механической смеси сурьмы и свинца, см. табл. Л.4.1);
- 2) поставьте тигель в печь, поместите в него термопару так, чтобы ее кожух не касался стенок и дна тигля, а глубина погружения горячего конца в образец составляла 1,5...2,0 см;
- 3) включите печь и нагрейте образец до температуры, превышающей его температуру плавления на 50...60 °С;
- 4) отключите печь, извлеките из тигля термопару, а затем щипцами достаньте тигель из печи; поставьте тигель на асбестовую подставку, тщательно перемешайте его содержимое керамической палочкой или стальным прутком;
- 5) вновь поместите тигель в печь, опустите в расплав горячий конец термопары и включите печь; убедитесь, что температура расплава все еще превышает на 50...60 °С температуру его плавления; при необходимости вновь нагрейте сплав;
- 6) отключите питание печи и запишите температуру расплава;
- 7) снимите кривую охлаждения: для этого через каждые 15 или 30 с записывайте показания вольтметра.

Обработка результатов:

- 1) по приложенному к опыту градуировочному графику переведите снятые показания вольтметра в значения температуры, если вольтметр изначально не был по ней откалиброван;
- 2) постройте кривую охлаждения в координатах «температура — время»;
- 3) по кривой охлаждения определите критические точки и отвечающие им значения температуры, при которых происходят замедление и остановка охлаждения в исследуемой системе;
- 4) объединив результаты всех вариантов исследования, постройте на миллиметровой бумаге диаграмму плавкости в координатах «температура — состав (ω_{Sb} , % (масс.))», используя следующий масштаб: 10 % (масс.) — 1 см, 10 °С — 1 см; для

этого в указанной координатной системе нанесите критические точки всех исследованных систем (сплавов и индивидуальных компонентов); затем соедините плавной линией все верхние точки, чтобы получить кривую ликвидуса; аналогичное проделайте с нижними точками, получив кривую солидуса;

5) определите по диаграмме плавкости температуры плавления индивидуальных компонентов и эвтектической смеси; подтвердите состав последней;

6) рассчитайте по правилу рычага массы жидкой и твердой фаз в сплаве массой 100 г, содержащем 60 % (масс.) Sb при 400 °С; каким будет состав этого сплава (ω_{Sb} , % (масс.)) после полной кристаллизации?

7) сделайте выводы относительно:

а) типа полученной диаграммы плавкости (с эвтектикой, с образованием интерметаллического соединения, с неограниченной растворимостью компонентов, с перитектикой и т. д.);

б) фазового состава ее областей.

Таблица Л.4.2

Результаты эксперимента

Исходные данные		Результаты измерений												
		Значения во времени τ термоЭДС E и температуры t												
Но- мер вари- анта	Массовая доля Sb ω_{Sb} , %	τ , с	0	30	60	90	120	...	330	360	390	420	...	∞
		E , В												
		t , °C												
Результаты обработки экспериментальных данных и расчетов														
Температуры критических точек $\left(\frac{\text{верхняя}}{\text{нижняя}}\right)$, °C, в вариантах исследования							Эвтектическая смесь		Массы жидкой m_L и твер- дой m_S фаз системы с $\omega_{\text{Sb}} = 60\%$ при $t = 400\text{ °C}$					
1	2	3	4	5	6	7	Темпера- тура плав- ления, °C	Массовая доля Sb ω_{Sb} , %	m_L , г		m_S , г			
	—	—		—	—									
Выводы														
Тип полученной диаграммы плавкости			Фазовый состав областей (I–IV) диаграммы плавкости											
			I		II		III		IV					

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты измерений, обработки экспериментальных данных и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.4.2;
- 2) объясните причину более низкой температуры плавления эвтектического сплава в сравнении с температурами плавления его компонентов; подтвердите значениями температур плавления компонентов (Pb и Sb) изучаемого в опыте сплава;
- 3) приведите примеры других систем, имеющих подобный вид диаграммы плавкости;
- 4) перечислите области применения сплавов эвтектического состава и эвтектических смесей.

Опыт 2. Получение сплава Вуда. Все работы со сплавом Вуда вследствие содержания в нем токсичных кадмия и свинца следует проводить в вытяжном шкафу хорошо вентилируемого помещения. В опыте предлагается вначале получить 10 г сплава Вуда следующего состава, % (масс.): 53 (Bi), 20 (Sn), 15 (Pb), 12 (Cd); затем определить его температуру плавления и, наконец, проверить возможность его использования для лужения токопроводящих дорожек на платах.

При получении в лаборатории сплава Вуда и других мягких припоев необходимо соблюдать определенные технологические требования. Например, при плавлении компонентов сплава не следует их сильно перегревать, так как это приводит к излишнему окислению. Прежде чем вылить расплав в форму, его необходимо тщательно перемешать деревянной палочкой, которая также может служить приспособлением для удержания грязи и оксидов, попадающих в форму при отливке. При получении сплава плавление, казалось бы, лучше всего начинать с самого легкоплавкого компонента, чтобы излишне не повышать температуру. Но в действительности необходимо учитывать еще массу компонентов и их окисляемость, вводя наименее стойкий из них в конце плавки. Поэтому приготовление сплава Вуда обычно начинают с расплавления олова как наиболее устойчивого к окислению компонента, защищая его поверхность парафином.

Последовательность проведения:

- 1) получите у лаборанта навески металлов, предварительно рассчитав их массы в соответствии с выданным заданием — приготовить 10 г сплава Вуда указанного состава;
- 2) поместите в железный или фарфоровый тигель 10 г парафина, поставьте тигель в фарфоровый треугольник, находящийся на кольце лапки штатива, расплавьте парафин на газовой горелке;
- 3) добавьте в расплавленный парафин навеску олова и нагрейте содержимое тигля, постоянно помешивая его железной проволокой, до расплавления олова; после этого последовательно внесите в тигель сначала свинец до полного его расплавления, затем кадмий и в самом конце — висмут;
- 4) после расплавления всех металлов слейте из тигля парафин, охладите расплав, щипцами извлеките из тигля полученный образец, тщательно оботрите его сухой тканью, вновь положите в тигель и расплавьте; перемешайте расплав деревянной палочкой;

- 5) вылейте полученный расплав в две бумажные гильзы, выполняющие роль формы, дайте им остыть до затвердевания содержимого;
- 6) освободите один из полученных образцов цилиндрической формы от бумаги, поместите его в стакан с водой, нагретой до температуры 55 °С; опустив в воду термометр, закрепленный в лапке штатива, медленно, со скоростью примерно 1 °С в минуту, продолжайте нагревать содержимое стакана до расплавления образца. Отметьте температуру плавления последнего;
- 7) в стеклянную или эмалированную емкость с широким дном налейте до половины ее объема воды, затем добавьте чайную ложку лимонной кислоты и две-три столовые ложки глицерина; перемешав содержимое емкости стеклянной палочкой до полного его растворения, с помощью пинцета опустите в полученный раствор зачищенную мелкозернистой наждачной бумагой и обезжиренную этиловым спиртом плату;
- 8) поставьте емкость со всем ее содержимым на электрическую плитку и нагрейте до закипания раствора;
- 9) после закипания с помощью пинцета поместите на поверхность платы второй предварительно освобожденный от бумаги цилиндрический образец полученного сплава Вуда; после его расплавления распределите расплав по дорожкам платы тампоном из мягкой ткани, закрепленным на деревянной палочке;
- 10) достаньте плату из раствора и осушите ее, промокнув тканью.

Обработка результатов:

- 1) сравните температуры плавления сплава Вуда и его компонентов; чем можно объяснить то, что сплав Вуда плавится при температуре ниже температуры плавления любого из четырех металлов, входящих в его состав?
- 2) объясните различие в значениях температуры плавления полученного сплава Вуда и указанной в справочниках.

Таблица Л.4.3

Результаты эксперимента

Исходные данные					
Состав и характеристика компонентов сплава Вуда					Внешний вид поверхности платы до лужения
Металл	ω, % (масс.)	Масса, г	t _{пл} , °C	Внешний вид поверхности (цвет, состояние и др.)	
Sn	20		232		
Pb	15		327		
Cd	12		321		
Bi	53		271		
Результаты наблюдений				Результаты измерений	
Внешний вид поверхности				Температура плавления сплава Вуда, °C	
образца сплава Вуда		платы после лужения			

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений и измерений занесите в табл. Л.4.3;
- 2) охарактеризуйте внешний вид компонентов сплава Вуда, отметив их цвет и состояние поверхности, аналогичное проделайте и для полученного сплава;
- 3) опишите состояние поверхности платы до и после лужения; почему слой полуды должен быть как можно более тонким?

Опыт 3. Получение и свойства высокодисперсных металлических порошков. Пирофорные металлические порошки самовоспламеняются и сгорают, создавая искристое пламя, поэтому работа с ними должна проводиться в защитных очках и с большой осторожностью. В опыте предлагается сначала получить порошки металлов термолизом их солей, например оксалатов, нитратов, в соответствии с выданным вариантом задания (табл. Л.4.4), а затем изучить некоторые их свойства.

Таблица Л.4.4

Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Получаемый порошок металла	Исходное соединение
1	Fe	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	Ni	NiC_2O_4
3	Co	CoC_2O_4
4	Cu	CuC_2O_4
5	Ag	AgNO_3

Последовательность проведения:

- 1) в пробирку поместите в соответствии с выданным номером варианта задания (см. табл. Л.4.4) небольшое количество исходного соединения, подвергающегося термическому разложению; охарактеризуйте это соединение, указав его формулу, внешний вид, цвет и температуру плавления (значение возьмите из справочника);
- 2) пробирку закрепите в пробиркодержателе и нагрейте нижнюю ее часть в пламени горелки; поскольку порошок железа очень активен на воздухе, то при его получении пробирка должна быть закрыта пробкой с газоотводной трубкой и гидрозатвором и находится при нагревании в горизонтальном положении (дно необходимо слегка приподнять, чтобы исключить попадание капелек воды, конденсирующейся на стенках пробирки, в порошок);
- 3) внимательно наблюдайте за процессом термического разложения соли, обращая внимание на изменение цвета содержимого пробирки, образование на ее стенках капелек воды, выделение газа и т. д.;
- 4) после остывания пробирки до комнатной температуры изучите поведение образовавшегося порошка в поле магнита, перемещая магнит вдоль пробирки; в пробирке с порошком железа предварительно необходимо снять со стенок капельки воды, промокая их фильтровальной бумагой, плотно закрыть пробирку резиновой пробкой, а затем изучать поведение порошка;

5) полученный порошок высыпьте из пробирки с высоты 0,5...1,0 м на фильтровальную бумагу, лежащую на асбестовой сетке; наблюдайте происходящие явления.

Обработка результатов:

- 1) составьте уравнения реакций термоллиза соли и горения образовавшегося при этом порошка металла;
- 2) используя метод электронного баланса, подберите в уравнениях стехиометрические коэффициенты; определите тип этих окислительно-восстановительных реакций и установите, атомы каких элементов выступают в них в роли окислителя и восстановителя;
- 3) подтвердите возможность самопроизвольного протекания реакции самовоспламенения порошка металла на воздухе при $p^0 = 101$ кПа и $T = 298$ К термодинамическим расчетом стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ данного процесса;

Таблица Л.4.5

Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты наблюдений
Получаемый порошок металла	Соединение, подвергающееся термоллизу		Выделение газа, появление капелек воды, изменение цвета и др.
	Формула	Температура плавления, °С, внешний вид, цвет	
Уравнения реакций, протекающих		Результаты расчетов	Вывод
при термоллизе исходного соединения	при горении порошка металла на воздухе	$\Delta_r G_{298}^0$, кДж	

4) используя наблюдения, полученные студентами, выполнявшими другие варианты задания, и данные табл. П.4 приложения, сделайте вывод о зависимости пирофорных металлов к самовоспламенению от размеров частиц и степени полидисперсности.

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений при термоллизе и горении, уравнения протекающих при этом реакций, результаты расчетов и вывод занесите в табл. Л.4.5;
- 2) объясните наблюдаемые при термоллизе и горении явления, основываясь на виде и свойствах образующихся продуктов реакций;
- 3) перечислите области применения пирофорных металлов.

Опыт 4. Получение и свойства амальгам. Амальгамы большинства металлов следует получать в инертной атмосфере или под слоем защитной жидкости, так как растворенные в ртути металлы легко окисляются кислородом воздуха, взаимодействуют с углекислым газом и атмосферной влагой, т. е. амальгамы являются химически очень активными веществами. В опыте предлагается получить амальгамы алюминия $\text{Al}_{(\text{Hg})}$ и меди $\text{Cu}_{(\text{Hg})}$ реакциями вытеснения ртути из водного раствора хлорида ртути (II) HgCl_2 или нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и изучить их некоторые

свойства. Ртуть (особенно пары), а также ее соли ядовиты. Поэтому работа с ними требует определенных навыков и осторожности. Все растворы и образцы по окончании эксперимента следует сдать лаборанту.

Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу.

Последовательность проведения:

- 1) вначале образцы двух металлов в виде кусков проволоки, гранул, пластин (фольги) подготовьте к эксперименту; для этого с помощью пинцета на 1–3 мин поместите алюминиевый образец в фарфоровую чашку с раствором щелочи, а медный — в фарфоровую чашку с концентрированным раствором азотной кислоты HNO_3 ; отметьте происходящие при этом изменения (выделение пузырьков газа, изменение цвета и состояния поверхности и др.);
- 2) по истечении указанного времени оба образца извлеките из растворов, ополосните дистиллированной водой, а затем тщательно осушите фильтровальной бумагой; охарактеризуйте состояние (гляцевая, матовая и др.) и цвет их поверхности;
- 3) после этого оба образца поместите на 1–3 мин в водный раствор соли ртути HgCl_2 или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
- 4) как только поверхность алюминиевого образца станет серой вследствие образования на ней тонкого слоя амальгамы, извлеките образец, ополосните его дистиллированной водой и затем осторожно осушите, промокая, но не вытирая фильтровальной бумагой; наблюдайте и отмечайте происходящие с образцом изменения: появление белых пушистых хлопьев и мельчайших капелек ртути, затерявшихся в них, и др.;
- 5) через 1–3 мин извлеките медный образец из раствора, промойте дистиллированной водой, а затем аккуратно вытрите его сухой мягкой тканью; обратите внимание на состояние его поверхности;
- 6) оставьте этот образец в вытяжном шкафу на сутки, по истечении которых отметьте изменения, произошедшие с поверхностью образца.

Обработка результатов:

- 1) объясните, для чего необходима подготовка образцов металлов, подтвердив ответ уравнениями соответствующих реакций; каким еще способом можно удалить с поверхности металла защитную пленку? только ли раствор гидроксида натрия NaOH можно использовать для растворения оксидной пленки на алюминии?
- 2) что происходит при контакте металла с ртутью? напишите уравнения происходящих при этом процессов для алюминиевого и медного образцов; откуда берется ртуть? ответ аргументируйте уравнениями соответствующих реакций; обоснуйте возможность их протекания, используя значения стандартных электродных потенциалов;
- 3) назовите причину появления на поверхности амальгмированного алюминиевого образца белых пушистых хлопьев при его выдержке в воде или на воздухе; ответ подтвердите уравнением соответствующей реакции, считая, что одним из ее продуктов является метагидроксид алюминия состава $\text{AlO}(\text{OH})$; какое еще вещество при этом образуется?
- 4) поясните явления, происходящие при помещении амальгмированного алюминиевого образца в воду: выделение на поверхности пузырьков газа и появление чешуек белого вещества; ответ аргументируйте уравнением протекающей реакции;
- 5) почему цвет поверхности амальгмированного медного образца со временем изменяется на первоначальный? Подтвердите ответ уравнением реакции.

Таблица Л.4.6

Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты наблюдений при подготовке образца	Уравнения реакций, протекающих при подготовке образца металла к эксперименту
Номер чашки	Образующий амальгаму металл		Выделение пузырьков газа, изменение цвета и состояния поверхности и др.	
	Формула	$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$, В		
1	Al			
2	Cu			
Номер чашки	Результаты наблюдений при погружении образца металла в раствор соли ртути (II)		Уравнения реакций, протекающих при погружении образца металла в водный раствор соли ртути (II)	
	Выделение пузырьков газа, изменение цвета и состояния поверхности и др.			
1			1) 2) 3)	
2			1) 2)	
Номер чашки	Результаты наблюдения при погружении образца из чашки 1 в воду и при выдержке образца из чашки 2 на воздухе		Уравнения реакций, протекающих при погружении Al(Hg) в воду (образец из чашки 1) и при выдержке Cu(Hg) на воздухе (образец из чашки 2)	
	Выделение пузырьков газа, образование осадка, изменение цвета поверхности			
1			1) 2)	
2				
Общие выводы				
а)				
б)				

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения всех протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.4.6;
- 2) на основании полученных результатов сформулируйте общие выводы относительно свойств амальгам: их химической активности и устойчивости; защитной и восстановительной способностей;
- 3) перечислите области применения амальгам в технике.

Опыт 5. Бесстружковый метод качественного анализа основного компонента сплава. Этот метод анализа используется как для качественного, так и для полуколичественного определения компонентов различных сплавов. Его применяют в заводских лабораториях, прежде всего для определения основного компонента сплава. При проведении анализа обычным методом образец сначала сверлят. Затем образовавшуюся стружку растворяют в растворе кислоты или щелочи. И наконец, полученный раствор подвергают качественному анализу. После сверления образец становится непригодным для дальнейшего применения. Бесстружковый метод позволяет избежать разрушения детали, так как не требует взятия стружки, и проводить качественные аналитические реакции капельным методом.

Методика бесстружкового качественного анализа заключается в следующем. На зачищенную наждачной бумагой, а при необходимости еще и обезжиренную поверхность исследуемого образца сплава помещают несколько капель раствора кислоты (хлороводородной HCl или азотной HNO_3), щелочи или какого-либо другого реагента. Через некоторое время раствор с поверхности образца удаляют, либо промокая полоской фильтровальной бумаги, либо поглощая его капиллярной пипеткой. Во втором случае раствор затем переносят в микропробирку. После этого металл — основу сплава в растворе определяют с помощью какого-либо специфического реактива.

В этом опыте в соответствии с выданным номером варианта задания (табл. Л.4.7) предлагается, определив основной компонент сплава, установить его принадлежность к определенному типу. В каждом варианте выдаются два образца: один на основе железа, другой — на основе алюминия, магния или меди.

Таблица Л.4.7

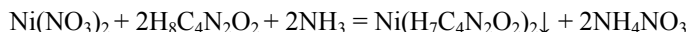
Варианты исследовательских заданий

Номер варианта	Металл-основа (название или обозначение типа сплава)
1	Fe (легированная сталь или чугун) Al (дюралюмин или силумин)
2	Fe (легированная сталь или чугун) Cu (латунь или бронза)
3	Fe (легированная сталь или чугун) Mg (МА)

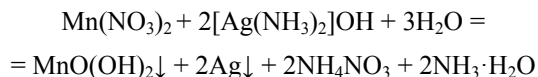
Сплавы на основе различных металлов можно отличить друг от друга по внешнему виду и физическим свойствам. Так, только сплавы на основе меди из тех, что указаны в табл. Л.4.7, имеют желтый или красноватый оттенок; чугун в сравнении со сталью является более темным и обладает матовой пористой поверхностью. К тому же на изломе чугунные образцы имеют зернистую структуру, которую можно наблюдать невооруженным глазом. Сталь имеет большую температуру плавления и удельный вес, является более прочной и твердой, чем чугун.

Другие металлы, являющиеся компонентом того или иного сплава, определяют с помощью аналитических реакций, характерных для этих металлов. Например, никель и марганец можно определить в ионном состоянии.

Для этого исследуемый образец сплава обрабатывают раствором HNO_3 . Перешедшие при этом в раствор ионы Ni^{2+} можно обнаружить по образующемуся осадку розово-красного цвета после добавления реактива Чугаева — аммиачного раствора диметилглиоксима $\text{H}_8\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2$ вследствие протекания реакции



Катионы Mn^{2+} в присутствии комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ окисляются по реакции, описываемой уравнением



с образованием осадков метагидроксида марганца состава $\text{MnO}(\text{OH})_2$ бурого цвета и серебра черного цвета.

Последовательность проведения:

- 1) рассмотрите полученные у лаборанта два образца разных сплавов в виде пластин размером 4×4 см, отметив цвет и состояние их поверхностей;
- 2) определите, какой из выданных образцов относится к сплаву на основе железа; для этого:

а) зачистите наждачной бумагой небольшие участки поверхности обоих образцов;

б) нанесите на эти участки по одной-две капли раствора, содержащего роданид аммония NH_4NCS , хлороводородную HCl и азотную HNO_3 кислоты. На образце сплава, основным компонентом которого является железо, образуется устойчивое темно-красное окрашивание капли раствора вследствие образования соединения $\text{Fe}(\text{NCS})_3$;

3) для образца сплава на основе железа проведите реакции, подтверждающие присутствие легирующих компонентов — никеля и марганца; для этого:

а) промойте поверхность образца сплава водой, а затем зачистите ее наждачной бумагой;

б) на защищенную поверхность нанесите на разные участки образца по одной капле раствора HNO_3 ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$);

в) через минуту одну из капель промокните полоской фильтровальной бумаги и нанесите на образовавшееся на бумаге влажное пятно каплю реактива Чугаева; если в растворе присутствуют ионы никеля, то пятно окрашивается в розово-красный цвет;

г) через 5 мин, промокнув вторую каплю полоской фильтровальной бумаги, нанесите на образовавшееся влажное пятно каплю раствора гидроксида диаммин-серебра; если появляется черно-бурое пятно от выделившихся $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и металлического серебра, то это свидетельствует о присутствии в сплаве легирующего металла марганца;

4) для образца сплава на основе алюминия проведите реакции, подтверждающие его принадлежность к алюминиевым сплавам, а также реакции, позволяющие отличить силумин от дюралюмина; для этого:

а) тщательно промойте поверхность второго образца сплава под струей дистиллированной воды, а затем осушите ее полоской фильтровальной бумаги;

б) зачистите наждачной бумагой не подвергавшийся ранее обработке участок поверхности образца сплава;

в) нанесите на разные части этого участка поверхности по одной-две капли раствора гидроксида натрия NaOH : на одну часть 25 % (масс.), а на другую — 15 % (масс.) и наблюдайте происходящие при этом изменения; вспенивание через 2–3 мин 25%-ного (масс.) раствора NaOH , вызванное обильным выделением пузырьков газа, свидетельствует о том, что исследуемый образец относится к сплавам на основе алюминия;

г) по истечении пяти минут промокните капли 15%-ного (масс.) раствора NaOH полоской фильтровальной бумаги и на оставшееся на поверхности образца сплава темное пятно нанесите одну-две капли концентрированного раствора HNO_3 ;

д) через 5 мин раствор вновь промокните полоской фильтровальной бумаги; если исследуемый образец относится к силуминам, то на поверхности останется серое пятно кремния;

5) для образца сплава на основе магния проведите реакцию, подтверждающую его принадлежность к указанной группе; для этого на очищенную наждачной бумагой поверхность образца нанесите две капли 3%-ного раствора сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; отметьте происходящие изменения; появление через 2–3 мин осадка желто-бурого цвета подтверждает принадлежность исследуемого образца к магниевым сплавам;

6) для образца сплава на основе меди проведите реакции, подтверждающие его принадлежность к медным сплавам, а также реакции, позволяющие отличить латунь от бронзы; для этого:

а) на зачищенную наждачной бумагой поверхность образца медного сплава нанесите на разные участки по одной капле концентрированного раствора HNO_3 ;

б) через минуту к одной из капель добавьте 2–3 капли водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; изменение окраски капли свидетельствует о том, что исследуемый образец является сплавом на основе меди;

в) через 2 мин вторую каплю раствора HNO_3 перенесите капиллярной пипеткой с поверхности образца в микропробирку, добьете в нее пять капель дистиллированной воды и две-три капли раствора комплексного соединения $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$; отметьте происходящие при этом изменения — появление осадка черно-фиолетового цвета для латуни и осадка зеленого цвета для бронзы.

Обработка результатов:

1) определите, какой из выданных образцов (1 или 2) является сплавом на основе железа; по внешним признакам установите, относится он к сталям или чугунам, входят ли в его состав легирующие добавки — никель и марганец;

2) составьте уравнение реакции, лежащее в основе качественного определения наличия железа в исследуемых образцах сплавов, а также уравнения реакций, подтверждающих присутствие в образце черного сплава легирующих компонентов — никеля и марганца;

3) установите, какая реакция является окислительно-восстановительной; используя метод полуреакций, подберите стехиометрические коэффициенты в уравнении этой реакции;

4) объясните наблюдаемые изменения окраски растворов при подтверждении того, что образец является цветным сплавом, и определении его принадлежности к конкретному типу, используя уравнения соответствующих аналитических реакций;

Таблица Л.4.8

Результаты эксперимента

Установление и исследование образца черного сплава				
Исходные данные			Результаты наблюдений	
Номер исследуемого образца сплава	Внешний вид образца: цвет и состояние его поверхности	Состав раствора обнаружения ионов Fe^{3+}	Выделение пузырьков газа (да, нет)	Появление окраски раствора
1				
2				
Уравнения реакций, протекающих при определении				
основного компонента черного сплава		легирующих компонентов черного сплава		
		Ni:		
		Mn:		
Подтверждение и исследование образца цветного сплава				
Исходные данные			Результаты наблюдений	
Номер исследуемого образца сплава	Состав раствора		Выделение пузырьков газа (да, нет)	Появление окраски раствора или образование окрашенного осадка
	при подтверждении основного компонента	при определении типа сплава		
1 или 2				
Уравнения реакций, протекающих				
при подтверждении основного компонента цветного сплава			при определении типа цветного сплава	
Выводы			Основные области применения в технике	
Номер исследуемого образца сплава	Металл — основа сплава	Тип сплава		
1				
2				

5) на основании полученных результатов сделайте выводы относительно:

- а) металла-основы исследованных образцов сплавов;
- б) принадлежности сплавов к определенному типу.

Оформление отчета:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения всех протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.4.8;
- 2) к какому типу реакций относятся проведенные в опыте качественные аналитические реакции обнаружения? Приведите их ионно-молекулярные формы уравнений;
- 3) перечислите основные области применения исследованных сплавов в технике.

♦ Литература

Ахметов Н.А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. М.: Высш. шк., 2005. 743 с.

Глинка Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для нехим. вузов. М.: КНОРУС, 2012. 752 с.

Гуров А.А., Арбузова Л.А., Стукалова Н.П. Физическая химия воды и водных растворов: учеб. пособие для вузов. М.: МГИУ, 2013. 338 с.

Коровин Н.В. Общая химия: учебник для вузов. М.: Высш. шк., 2009. 560 с.

Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Неорганическая химия в реакциях: справочник. М.: Дрофа, 2007. 637 с.

Материаловедение: учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин [и др.]; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. М.: Дрофа, 2002. 447 с.

Семенов И.Н., Перфилова И.Л. Химия: учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2000. 656 с.

Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение: учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2007. 784 с.

Теоретические основы общей химии: учебник для вузов / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 720 с.

Химия: учебник для вузов / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 775 с.

Эмсли Дж. Элементы: справочник: пер. с англ. М.: Мир, 1993. 257 с.



Приложение

Фундаментальные физические постоянные

Универсальная газовая постоянная R	8,31441 Дж/(моль · К)
Постоянная Авогадро N_A	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана k	$1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Фарадея F	$9,648456 \cdot 10^4$ Кл/моль
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях ($T_0 = 273,15$ К, $p_0 = 101\,325$ Па) $V_{0м}$	$22,41 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
Молярный объем идеального газа при стандартных условиях ($T = 298,15$ К, $p^0 = 101\,325$ Па) V_m^0	$24,45 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
Электрическая постоянная, диэлектрическая проницаемость вакуума ϵ_0	$8,85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Постоянная Планка h	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж/Гц
Атомная единица массы А.е.м.	$1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Элементарный заряд e	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл

Соотношения между единицами некоторых физических величин

Единицы работы, энергии и количества теплоты:

$$1 \text{ Дж [Н} \cdot \text{м]} = 10^7 \text{ эрг} = 0,239 \text{ кал} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 0,102 \text{ кгс} \cdot \text{м} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$$

Единицы мощности:

$$1 \text{ Вт [Дж/с]} = 10^7 \text{ эрг/с} = 0,239 \text{ кал/с}$$

Единицы давления и механического напряжения:

$$1 \text{ Па [Н/м}^2\text{]} = 10^{-5} \text{ бар} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ кгс/м}^2 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ торр}$$

Единицы температуры:

$$T, \text{ К (градусы Кельвина)} = 273,15 + t, \text{ }^\circ\text{C (градусы Цельсия)} = 255,37 + t, \text{ }^\circ\text{F (градусы Фаренгейта)}$$

Единицы удельной теплоемкости:

$$1 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)} = 10^7 \text{ эрг/(г} \cdot \text{ }^\circ\text{C)} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/(кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$$

Единицы теплопроводности:

$$1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)} = 10^5 \text{ эрг/(с} \cdot \text{см} \cdot \text{ }^\circ\text{C)} = 0,860 \text{ ккал/(ч} \cdot \text{м} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$$

Единицы количества электричества:

$$1 \text{ Кл [А} \cdot \text{с]} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{ч}$$

Таблица П.1

Некоторые характеристики металлов: температура плавления $t_{пл}$, плотность ρ , молярная теплоемкость C_p (в интервале температур 273...473 K), коэффициент теплопроводности λ , теплота сублимации $\Delta_{св}H^0$, тип кристаллической решетки, уравнение электродного процесса, стандартный электродный потенциал ϕ^0 по отношению к стандартному водородному электроду

Металл	$t_{пл}$, °C	ρ , кг /м ³	C_p , Дж/(моль · K)	λ , Вт/(м · K)	$\Delta_{св}H^0$, кДж/моль	Тип кристаллической решетки	Уравнение электродного процесса	ϕ^0 , В
Алюминий Al	660,4	2698	24,4	237,1	309	ГЦК	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
Барий Ba	728,9	3594	28,1	18,4	157	ОЦК	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2,91
Бериллий α-Be	1277,9	1848	16,4	200,0	324	ГПУ	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1,97
Ванадий V	1886,9	6110	24,9	30,7	479	ОЦК	$V^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons V$ $V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,87 -0,26
Висмут Bi	271,4	9747	25,5	7,9	172	Ромбоэдр	$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi$	+0,23
Вольфрам W	3416,6	19300	24,3	174,0	846	ОЦК	$W^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons W$ $W^{6+} + 6e^- \rightleftharpoons W$	+0,11 +0,68
Гадолиний α-Gd	1312,8	7900	37,0	10,6	398	ГПУ	$Gd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Gd$	-2,28
Галлий α-Ga	29,8	5907	25,9	40,6	267	Орторомб	$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$	-0,56
Гафний α-Hf	2229,8	13310	25,7	23,0	604	ГПУ	$Hf^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Hf$	-1,64
Германий Ge	937,5	5323	23,3	59,9	328	ПК	$Ge^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Ge$	-0,14
Гольмий α-Ho	1473,8	8795	27,2	16,2	301	ГПУ	$Ho^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ho$	-2,33
Европий Eu	821,8	5243	27,7	13,9	176	ОЦК	$Eu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Eu$	-1,99
Железо α-Fe	1534,7	7874	25,1	80,2	370	ОЦК	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	-0,44 +0,77
Золото Au	1064,5	19320	25,4	317,0	364	ГЦК	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,50
Индий In	156,2	7310	26,7	81,6	235	ГЦК	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0,34
Иридий Ir	2410,0	22560	25,1	147,1	650	ГЦК	$Ir^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ir$	+1,15

Окончание табл. П.1

Металл	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$C_p, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\lambda, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\Delta_{\text{св}} H^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Тип кристаллической решетки	Уравнение электродного процесса	$\varphi^0, \text{В}$
Иттрий α -Y	1521,8	4465	26,5	17,2	382	ГПУ	$\text{Y}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Y}$	-2,37
Кадмий α -Cd	321,0	8650	25,9	96,8	108	ГПУ	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Калий K	63,7	862	29,6	102,4	83	ОЦК	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
Кальций α -Ca	838,9	1550	25,3	200,0	165	ГЦК	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Кобальт α -Co	1494,8	8900	24,8	100,2	399	ГЦК	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Лантан α -La	920,9	6145	27,1	13,5	424	ГПУ	$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2,52
Литий β -Li	180,5	534	24,8	84,7	143	ГЦК	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05
Магний Mg	648,8	1738	24,9	156,0	143	ГПУ	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
Марганец α -Mn	1243,9	7440	26,3	7,8	283	ОЦК	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
Медь Cu	1083,4	8960	24,4	401,2	322	ГЦК	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Молибден Mo	2616,8	10220	24,1	138,0	626	ОЦК	$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,20
Натрий α -Na	97,8	971	28,2	141,1	94	ГПУ	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,74
Никель Ni	1452,7	8902	26,1	90,7	395	ГЦК	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Ниобий Nb	2467,8	8570	24,6	53,7	701	ОЦК	$\text{Nb}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1,10
Олово α -Sn	231,9	5750	25,8	66,6	310	ПК	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0,14 +0,15
Осмий Os	3053,8	22590	24,7	87,6	722	ГПУ	$\text{Os}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Os}$	+0,85
Палладий Pd	1552,1	12020	25,9	71,8	363	ГЦК	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,92
Платина Pt	1771,9	21450	25,9	71,6	539	ГЦК	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,19
Рений Re	3179,5	21020	25,5	47,9	762	ГПУ	$\text{Re}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Re}$	-0,18
Родий Rh	1965,8	12410	24,9	150,1	527	ГЦК	$\text{Rh}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Rh}$	+0,80

Металл	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$C_p, \text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}$	$\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{K)}$	$\Delta_{св}H^\circ, \text{кДж/моль}$	Тип кристаллической решетки	Уравнение электроодного процесса	$\phi^0, \text{В}$
Ртуть α -Hg	-38,8	13546	27,9	8,34	63	Ромбоэдр	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,85 +0,79
Рубидий Rb	39,1	1532	31,1	58,2	79	ОЦК	$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,92
Рутений Ru	2309,9	10900	24,1	117,0	628	ГПУ	$\text{Ru}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ru}$	+0,38
Свинец Pb	327,5	11350	26,4	35,3	186	ГЦК	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ $\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	-0,13 +1,66
Серебро Ag	961,9	10500	25,4	429,0	268	ГЦК	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,79
Скандий α -Sc	1540,8	2989	25,5	15,8	384	ГПУ	$\text{Sc}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sc}$	-2,08
Стронций α -Sr	768,5	2540	26,4	35,3	150	ГЦК	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Таллий α -Tl	303,5	11850	26,3	46,1	173	ГПУ	$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0,36
Тантал Ta	2995,9	16654	25,4	57,5	792	ОЦК	$\text{Ta}^{5+} + 5e^- \rightleftharpoons \text{Ta}$	-0,81
Титан α -Ti	1659,8	4540	25,0	21,9	469	ГПУ	$\text{Ti}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$ $\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-0,88 -1,63
Торий α -Th	1749,8	11720	27,3	54,0	514	ГЦК	$\text{Th}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Th}$	-1,90
Хром Cr	1866,3	7190	23,4	93,7	368	ОЦК	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ $\text{Cr}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,91 +1,95
Цезий Cs	28,5	1873	32,2	35,9	71	ОЦК	$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,92
Цинк Zn	419,6	7133	25,4	116,0	125	ГПУ	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Цирконий α -Zr	1851,9	6506	25,4	22,7	586	ГПУ	$\text{Zr}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1,44

Таблица П.2

**Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$, энтропии S_{298}^0
и энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ некоторых веществ**

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Ag _(т)	0	+42,6	0
AgCl _(т)	-126,8	+96,2	-109,5
AgNO ₃ _(т)	-124,5	+140,9	-33,6
Ag ₂ O _(т)	-30,5	+121,8	-10,9
Al _(т)	0	+28,3	0
Al ₂ O ₃ _(т)	-1676,0	+50,9	-1582,0
Al(OH) ₃ _(т)	-1315,0	+70,1	-1157,0
Au _(т)	0	+47,4	0
Au ₂ O ₃ _(т)	-13,0	+134,3	+78,7
Ba _(т)	0	+60,7	0
BaO _(т)	-553,5	+70,3	-525,8
C _(т, графит)	0	+5,7	0
CO _(г)	-110,5	+197,5	-137,1
CO ₂ _(г)	-393,5	+213,7	-394,4
Ca _(т)	0	+41,6	0
CaO _(т)	-635,5	+39,7	-604,2
Cd _(т)	0	+51,8	0
CdO _(т)	-258,9	+54,8	-229,3
Ce _(т)	0	+64,1	0
CeO ₂ _(т)	-1007,9	+62,4	-1026,6
Cl ₂ _(г)	0	+222,9	0
Co _(т)	0	+30,0	0
CoCl ₂ _(т)	-312,5	+109,3	-269,7
CoO _(т)	-239,3	+43,9	-213,4
Cr _(т)	0	+23,6	0
Cr ₂ O ₃ _(т)	-1140,6	+81,2	-1058,9
Cu _(т)	0	+33,1	0
CuO _(т)	-162,0	+42,6	-129,4
Fe _(т)	0	+27,2	0
FeO _(т)	-264,9	+60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ _(т)	-822,2	+87,5	-740,3

Продолжение табл. П.2

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Fe_3O_4 (т)	-1117,1	146,2	-1017,1
H (г)	+217,9	+114,6	+203,3
H_2 (г)	0	+130,5	0
HCl (г)	-92,3	+186,8	-95,3
HNO_3 (ж)	-173,0	+156,2	-79,9
H_2O (г)	-241,8	+188,7	-228,6
H_2O (ж)	-285,8	+70,1	-237,2
H_2SO_4 (ж)	-814,0	+156,9	-690,1
K (т)	0	+71,5	0
K_2O (т)	-363,2	+94,1	-322,1
Mo (т)	0	+28,7	0
MoO_2 (т)	-589,3	+46,3	-534,0
MoO_3 (т)	-745,2	+77,9	-669,1
Mg (т)	0	+32,7	0
MgO (т)	-601,5	+27,1	-569,3
Mn (т, α)	0	+32,0	0
MnO (т)	-385,1	+61,5	-363,3
MnO_2 (т)	-521,5	+53,1	-466,7
NH_4NO_3 (т)	-365,4	+151,0	-183,9
NO (г)	+91,3	+210,6	+87,6
NO_2 (г)	+34,2	+240,1	+52,3
N_2O (г)	+82,0	+219,8	+104,1
N_2O_4 (г)	+11,1	+304,4	+98,3
Na (т)	0	+51,6	0
NaOH (т)	-426,4	+64,4	-380,3
Ni (т)	0	+29,9	0
NiCl_2 (т)	-304,2	+98,1	-258,0
NiO (т)	-239,7	+38,0	-211,6
O_2 (г)	0	205,0	0
Pb (т)	0	+64,8	0
PbO (т)	-217,6	+68,7	-188,2
PbO_2 (т)	-276,6	+71,9	-217,6
Pd (т)	0	+37,7	0
PdO (т)	-115,5	+38,9	-85,3

Окончание табл. П.2

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Pt _(т)	0	+41,6	0
PtO ₂ (т)	–134,0	+69,1	–84,0
SO ₂ (г)	–296,9	+248,1	–300,2
SO ₃ (г)	–395,9	+256,7	–371,2
SO ₃ (ж)	–439,0	+122,1	–368,0
Sc _(т)	0	+34,7	0
Sc ₂ O ₃ (т)	–1908,6	+77,1	–1784,9
Sn _(т, серое)	–2,1	+44,2	–0,1
Sn _(т, белое)	0	+51,6	0
SnCl ₂ (т)	–330,9	+131,8	–288,4
SnO _(т)	–285,9	+56,5	–256,9
SnO ₂ (т)	–580,7	+52,3	–519,8
Sr _(т)	0	+55,7	0
SrO _(т)	–592,0	+54,4	–562,1
Ti _(т)	0	+30,6	0
TiCl ₄ (т)	–804,2	+252,4	–737,3
TiO ₂ (т, рутил)	–944,8	+50,3	–889,5
V _(т)	0	+28,9	0
V ₂ O ₅ (т)	–1382,9	+131,1	–1422,1
W _(т)	0	+32,6	0
WO ₃ (т)	–842,9	+75,9	–764,1
Zn _(т)	0	+41,6	0
ZnO _(т)	–348,1	+43,5	–318,1
Zr _(т)	0	+39,0	0

Таблица П.3

**Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$, энтропии S_{298}^0
и энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ ионов в водных растворах**

Ион	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Ag ⁺	105,8	73,4	77,1
Al ³⁺	-529,7	-301,3	-489,8
Cd ²⁺	-75,3	-70,9	-77,7
Cl ⁻	-167,1	56,7	-131,3
Co ²⁺	-56,6	-110,5	-53,6
Cu ²⁺	67,2	-92,7	65,6
Fe ²⁺	-87,9	-113,4	-84,9
Fe ³⁺	-47,7	-293,3	-10,5
H ⁺	0	0	0
Hg ²⁺	173,5	-25,2	164,7
Mg ²⁺	-461,8	-119,7	-455,2
Ni ²⁺	-53,1	-126,1	-45,6
NO ₃ ⁻	-207,4	146,9	-111,5
OH ⁻	-230,0	-10,7	-157,4
Pb ²⁺	-1,2	-24,3	11,8
Sn ²⁺	-10,2	-25,3	-26,2
SO ₄ ²⁻	-909,3	18,2	-743,9
Zn ²⁺	-153,6	-110,6	-147,2

Таблица П.4

**Степень полидисперсности α и средний размер d
частиц пирофорных металлов**

Металл	α	d , нм
Fe	3,4	90
Ni	3,8	100
Co	2,6	80
Cu	2,1	90
Ag	1,8	40

Растворимость некоторых веществ $K_m A_n$ в воде при температуре 298K (25°C)

Катионы K^{n+}														
H^+	NH_4^+	Li^+	Rb^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{2+}
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	Н	Н	Н	Н
Р	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Р	М	М	Р	М
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Г
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Г	Р	Р	Р	Р
М	Р	Р	Р	Р	Р	М	Г	М	Г	Р	Г	Н	Н	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р	Р	Н	Н	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н		Г	Г	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
Р	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Р	Р		Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р				Р	Р	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р		Н	Г	Р	Р	М
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Г	Н	Р	–	–				
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	–		Н	Н	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р		Р	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М		Н	Н	М
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р				Н	–
Н		Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н		Н	Н	
Р	Р	Р		Р	Р	Р		Р	Р	М		Р	Р	

Р

растворяется хорошо
($k > 1,00$ г/100 г H_2O)

М

мало растворяется
($k = 0,01 \dots 1,00$ г/100 г H_2O)

Г

гидролизуется
необратимо

–

нет данных
о растворимости

Таблица П.5

Катионы K^{n+}													
Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Co^{3+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^{+}	Hg^{2+}		
Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Г	Г	OH^{-}	Анионы A^{m-}
Н	М	М	Р	Р	Г	Р	Р	Н	Р	Р	Г	F^{-}	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н	Р	Cl^{-}	
Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Н	Р	Н	М	Br^{-}	
Н	Р		Р	Р	–	Р	М	Н	Р	Н	Н	I^{-}	
Г	Н	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	S^{2-}	
Г	Н		Н	Н		Н	Н	Н	Н	Н	Н	SO_3^{2-}	
Р	Р	Р	Р	Р	Г	Р	Р	Н	Р	М	Г	SO_4^{2-}	
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р		Р	Р	Р	Р	ClO_4^{-}	
Р			Р	Р		Р		Р	Р	Р	Р	ClO_3^{-}	
				М		Р		Р	Г	М	Г	NO_2^{-}	
Р	Р	Р	Р	Р	Г	Р	Г	Р	Р	Р	Г	NO_3^{-}	
Н	Н	Н	Н	Н		Н	Н	Н	Н	Н	Н	PO_4^{3-}	
Р	Н						Н	Н	Н	–	–	HPO_4^{2-}	
	Р		Р				Г	Г		Р	–	$H_2PO_4^{-}$	
Р	Р	Г	Р	Р	–	Р	Г	Р	Р	Р	Р	CH_3COO^{-}	
	Р	Р					Р	Г	Р	Н	Н	$Cr_2O_7^{2-}$	
		Н	Н	Н		Н	Н	Н	Н	Н	Н	CrO_4^{2-}	
			Р			Р				–		MnO_4^{-}	
–	Н		Н	Н	Г	Н		Н	Н	Н	Н	CO_3^{2-}	
–	Р		Р			Р		Р		Р		HCO_3^{-}	
	Н		Н				Н	Н		Н	–	SiO_3^{2-}	
	Р		Р	Р		Р		Р	Р	Н	Р	CN^{-}	

Н

не растворяется практически
($k < 0,01$ г/100 г H_2O) k – коэффициент растворимости

◆ Именной указатель

- Авогадро Амедео (Avogadro A.) (1776–1856) — итал. физик и химик
Аркель Антон ван (van Arkel A.) (1893–1976) — нидерл. химик
Бекетов Николай Николаевич (1827–1911) — рус. физикохимик
Больцман Людвиг (Boltzmann L.) (1844–1906) — австр. физик
Браве Огюст (Bravais A.) (1811–1863) — фр. физик, один из основателей кристаллографии
Бринелль Юхан Август (Brinell J. A.) (1849–1925) — швед. инженер, металлург, автор шкалы твердости металлов и сплавов
Брэгг Уильям Генри (Bragg W. H.) (1862–1942) — англ. физик
Бюргерс Иоханнес Мартинус (Burgers J. M.) (1895–1981) — нидерл. физик
Вейс Пьер Эрнест (Weiss P. E.) (1865–1940) — фр. физик
Вуд Барнабас (Wood B.) (1819–1875) — амер. инженер и дантист
Вульф Юрий Викторович (1863–1925) — рус. кристаллограф
Гадóлин Аксель Вильгельмович (1828–1892) — рос. ученый-кристаллограф, минералог, генерал
Гесс Герман Иванович (1802–1850) — рус. химик, минералог, педагог
Гиббс Джозайя (Gibbs J.) (1839–1903) — амер. физик-теоретик
Гук Роберт (Hooke R.) (1635–1703) — англ. естествоиспытатель, ученый-энциклопедист, один из отцов физики
Дебай Петер (Debye P.) (1884–1966) — нидерл. физик
Джоуль Джеймс (Joule J.) (1818–1889) — англ. физик
Друде Пауль Карл Людвиг (1863–1906) — нем. физик
Дюлонг Пьер Луи (Dulong P. L.) (1785–1838) — фр. физик и химик
Иоффе Абрам Федорович (1880–1960) — рос. физик
Кипп Петер-Якоб (Kipp P. J.) (1808–1864) — гол. химик и аптекарь
Кларк Франк Уиголсуорт (Clarke F. W.) (1847–1931) — амер. геохимик
Коновалов Дмитрий Петрович (1856–1929) — рус. физикохимик
Курнаков Николай Семенович (1860–1941) — рус. физикохимик
Кюри Пьер (Curie P.) (1859–1906) — фр. физик
Лавес Фриц (Laves F.) (1906–1978) — нем. минералог и кристаллограф
Лавуазье Антуан (Lavoisier A.) (1743–1794) — фр. химик
Лауэ фон Макс (Laue M.) (1879–1960) — нем. физик
Ломоносов Михаил Васильевич (1711–1765) — первый рус. ученый-естествоиспытатель
Лоренц Хендрик Антон (Lorentz H. A.) (1853–1928) — нидерл. физик-теоретик
Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907) — рус. ученый-энциклопедист, химик
Миллер Дейтон Кларенс (Miller D. C.) (1866–1941) — амер. физик
Моос Карл Фридрих Христиан (Mohs C. F. C.) (1773–1839) — нем. минералог и геолог
Нернст Вальтер (Nernst W.) (1864–1941) — нем. физикохимик
Ормонт Борис Филиппович (1900–1978) — сов. кристаллохимик и физикохимик
Паули Вольфганг (Pauli W.) (1900–1958) — швейц. физик

- Полинг Лайнус Карл (Pauling L.K.) (1901–1994) — амер. химик и кристаллограф
Пти Алексис Терез (Petit A. T.) (1791–1820) — фр. физик
Рауль Франсуа Мари (Raoult F.M.) (1830–1901) — фр. физик и химик
Ребиндер Петр Александрович (1898–1972) — сов. физикохимик
Розебом Хенрих Виллем Бакхёйс (Roozeboom H. W. B.) (1854–1907) — гол. физико-химик
Роквелл Хью (1890–1957) и Стенли (1886–1940) — амер. изобретатели
Столетов Александр Григорьевич (1839–1896) — рус. физик
Федоров Евграф Степанович (1853–1919) — рус. кристаллограф, минералог, математик
Френкель Яков Ильич (1894–1952) — сов. физик-теоретик
Холл Эдвин Герберт (Hall E.H.) (1855–1938) — амер. физик
Хюккель Эрих (Hückel E.) (1896–1980) — нем. физик и химик-теоретик
Чеботин Василий Николаевич (1938–1985) — сов. физикохимик и электрохимик
Чугаев Лев Александрович (1873–1922) — рос. химик
Шеррер Пауль (Scheffer P.) (1890–1969) — швейц. физик
Шоттки Вальтер Герман (Schottky W. H.) (1886–1976) — нем. физик
Юм-Розери Уильям (Hume-Rothery W.) (1899–1968) — англ. металлург
Юнг Томас (Young T.) (1773–1829) — англ. механик, математик, врач, астроном
Эдисон Томас Альва (Edison T. A.) (1847–1931) — амер. изобретатель

◆ Предметный указатель

- Агломерат 77
Актиноиды 11
Аллотропия 35
Аллотропная модификация 35
Алюмель 303
Амальгамы 193, 312
Амфотерности диагональ 5, 195
Анализ рентгеноструктурный 44
– рентгенофазовый 44
– термический 244, 253
– – визуальный 253
– – дифференциальный 253
– физико-химический 243
Анизотропия 34
Ассоциаты 191
Атомный остов 18
Аустенит 283–285, 288, 290, 307
Аффинаж 100
- Баббиты 303, 308
Бертоллиды 248
Бронзы 282, 301, 302, 304, 336
– алюминиевые 304–306
– оловянные 305
– свинцовые 306, 307
- Вакансии 6, 61, 63, 67, 73, 103, 152, 246
Вариантность 256, 317
Вектор Бюргера 69, 70
Вода структурированная 191
Возгонка (см. сублимация)
- Галогениды 78, 80, 118, 182
Геотехнология 87
Гидрат-ион 191, 195, 202, 203
Гидриды 120
– *d*-металлов 178
– *p*-металлов 176
– *s*-металлов 176
– нестехиометрические 178, 179
– полимерные 177
Гидроксиды 8, 193, 195, 227
Гидроксоний-ион 191
- Дальтониды 247
Деформация 68, 69, 97
– остаточная 146
– упругая 146
Дефекты 61
– нуль-мерные 63
– протяженные 67
– – винтовые 69
– – краевые 68
– смешанные 69
– точечные 63
– – вакансии 63
– – дислокации 63, 67, 68
– – примесные 63
– – Френкеля 63, 67
– – Шоттки 63, 67
Диаграммы плавкости 243, 257, 260–262, 267, 272, 274, 277, 279, 284, 288, 294, 318, 321, 325
– растяжения 146
– состояния 243, 273
– – объемные 243
– – плоские 243
Диамagnetизм 160
Дислокации 6, 61, 68–71, 73, 74, 112, 152, 227, 267, 295
Дистилляция 112
– простая 113
– фракционная 113
Диэлектрики 26, 153, 156
Длина свободного пробега электро-на 103
Домен 15, 163
Дырка 28
Дюралюмин 249, 282, 292–295, 334
- Жесткость 145, 146, 298
- Закалка 287, 290, 291
Закон анизотропии 34
– Видемана — Франца 28
– Видемана — Франца — Лорен-ца 168
– Гука 146

- Закон Кюри 162
– Кюри — Вейсса 166
– постоянства симметрии 31, 37
– углов 31
– распределения 104
– рациональных отношений Гаюи 31
– Фурье 168
Зерно 48
Зона запрещенная 26
– ширина 26
– проводимости 22
– энергетическая 11
- Изоляторы** 26
Изоморфизм 36
Индекс граней Мюллера 58
Индукционный период 199
Инконель 121, 307
Испытания 148
– динамические 151
– механические 145
– статические 146
– циклические 145
- Карбиды** 83, 188, 189, 290
– металлоподобные 188
– солеобразные 188
Кислота 91, 144, 177, 181, 190, 199,
201–215, 220–222
– азотная 202, 204, 210
– дисерная 203
– серная 87, 114, 202–204
– слабые окислители 202
– сильные окислители 207
– смеси 213
– соляная (хлороводородная) 88, 89,
202
Кларк 77
Клатраты (соединения включения) 65
Ковкость 29
Коннода 262, 277
Константан 158, 302
Концентрационный треугольник 275
Коэффициент температурный прово-
димости отрицательный 28
– теплопроводности 168
Кратчайшее расстояние 57
Кривые нагревания 254
– охлаждения 254, 255, 317
- Кристалл идеальный 60
Кристаллизация 48, 61, 110, 112, 241,
255, 258, 262, 265, 267, 285, 288,
316
Кристаллит (зерно) 48, 52, 61–63, 71,
73, 97, 103, 109, 152, 169, 259, 285,
294, 296, 299
Кристаллическая решетка 32, 33, 55,
63, 169, 245, 248, 283, 295
– структура 32, 48
– гетеродесмическая 32
– гомодесмическая 32
– ячейка 33
Кристаллографическая группа 42
Кристаллография 31
Кристаллохимия 31
Кюриды 11
- Лантаноиды 10
Латунь 251, 301, 334, 336
Ледебурит 284, 285
Ликвация 241, 263, 307
Линия ликвидуса 266, 270
– солидуса 266, 294
- Магналия** 296
Магнитная восприимчивость 159
– проницаемость 159
Магнитное насыщение 164
Магнитный гистерезис 163, 165
Макродефекты 6
Мартенсит 287
Меркуриды 312
Метагидроксид 193, 332, 335
Металл(ы) 7, 26, 153, 154
– активные 15, 78, 91, 93, 209, 211
– благородные 9, 13, 210
– внутренние переходные 9
– диамагнитные 14
– инертные 16
– легкие 13, 14
– легкоплавкие 14
– монетные 9
– мягкие 15
– новые 16
– парамагнитные 14
– пассивные 15, 80, 200, 212
– первичный 100
– переходные 9

- Металл(ы) платиновые 9
– радиоактивные 14
– рассеянные 14
– редкие 13
– редкоземельные 9, 10, 14, 116, 252
– средней активности 15, 79
– твердые 15
– типичные 8
– трансурановые 11
– тугоплавкие 14
– тяжелые 13
– ферромагнитные 15
– цветные 13, 281, 291
– черновой 100
– черные 13
– щелочно-земельные 8, 15, 19, 78, 91, 174, 176, 180, 182, 187, 192, 195, 200, 212
– щелочные 8, 15, 48, 173, 183, 187, 314
Металлическая связь 19
Металлическое стекло 259
Металлокерамическое производство 94
Металлотермия 85
Металлургия 75
– гидро- 87
– гидроэлектро- 89
– порошковая 94
– пиро- 81
– пироэлектро- 89
– электро- 89
Метод внутреннего эталона 47
– Дебая — Шеррера 47
– металлографии 71
– Монда 122
Микродефекты 61
Микрокаверны 67
Минерал 77
Модель динамическая 32
– статическая 32
Модификаторы 287
Модуль упругости 146
Мозаичность 60
Монель-металл 303, 308
Мунц-металл 301

Намагниченность 162, 164
– остаточная 164, 166
Напряжение 145, 147, 148

Никелирование химическое 239
Нимоник 308
Нитриды 35, 120, 187, 290
Нихром 302, 307
Нода (см. коннода)

Оксидирование 233
Оксидная пленка 73, 144, 170, 183, 184, 190, 192, 195, 199, 207, 213, 221, 227, 229, 232, 239, 306, 314, 332
Оксиды 79, 84, 85, 120, 135, 181, 183–185, 193, 195, 201, 204, 208, 211, 227, 232
Олеум 203
Ось кристаллографическая 32
Отжиг 122, 274, 287, 290
Отпуск 287, 290, 291
Охрупчивание водородное 180

Парамагнетизм 160, 161
Пассивация 207, 210
Переохлаждения степень 258, 259
Перитектика 264
Перлит 284–286
Пероксиды 183
Пирофорность 309, 311
Питтинг 73
Плавень 133
Плавка 104
– дуговая 105
– зонная 110
– электронно-лучевая 108
Плавление 110, 328
– инконгруэнтное 269, 271, 325
– конгруэнтное 260, 269, 325
– температура 116, 243, 249, 262, 269, 310, 313
Пластичность 29, 147
Плотность 148
– упаковки 57
Побежалость 170
Поверхности линейчатые 277, 278
Полидисперсности степень 311, 331, 347
Полиморфизм 34
Полиморфные модификации 34
– переходы 34
– – необратимые 34, 36
– – обратимые 34, 35

- Полуметаллы 5
Полупроводники 26, 153, 155
Полумомпак 301
Постоянная Кюри 163
Потенциал контактный 157
– разность 24, 154
– свободной коррозии 290
– стандартный электродный 15, 16, 88, 115, 138, 140, 144, 198, 200, 205, 208, 210, 214, 222, 228, 341
Правило Дюлонга — Пти 167
– концентраций 262
– Маттиссена 154
– рычага (отрезков) 262, 276
– фаз Гиббса — Коновалова 256, 280
– центра тяжести треугольника 276
Предел пропорциональности 147
– прочности 147
– текучести 147
– физический условный 147
– упругости 147
– условный 147
Прессование горячее 98
Примеси 27, 61, 65, 73, 92, 100, 102–104, 108, 110, 112–115, 155, 263, 293, 300
– акцепторные 27
– донорные 27
Принцип наиболее плотной упаковки 48
– непрерывности 256
– соответствия 256
Провал (проскок) электрона 10
Проводники первого рода (электронные) 153
– второго рода (ионные) 153
Пространственная периодичность 32
Прочность 147
Пустая порода 78
Пустоты 50, 51

Работа выхода электрона 156
Разрез изотермический 274
– политермический 274
Распространенность 76
Растворы непрерывные 37, 113, 241, 325
– солей 198
Растворы солей внедрения 36, 65, 246, 290
– – вычитания 246
– – гетерогенные 244
– – гомогенные 245
– – замещения 36, 65, 66, 246, 290
– твердые 37, 65, 180, 185, 244, 247, 263, 273, 282, 301, 307, 308, 313
Рафинирование 100, 114
– иодное 120
– термической диссоциацией летучих соединений 118
– электролитическое 91, 114
Реакции транспортные 118
Реакционный граф 172
Рентгенограмма 44, 47
Руды 77, 80
– алюмосиликатные 78, 80
– галогенидные 78, 79
– карбонатные 77–79, 84, 87
– оксидные 78–80, 82
– полиметаллические 78, 80, 227, 313
– самородные 78, 80, 81, 88
– силикатные 78, 80
– сульфатные 78, 79
– сульфидные 78, 80, 81, 84, 87
– фосфатные 78, 79

Свойства векторные 34
– металлов 143
– – магнитные 159, 178
– – механические 145
– – общие (металлические) 143
– – оптические 169
– – тепловые 167, 283
– – физические 84, 143, 145, 180, 243
– – химические 172, 194, 215, 232
– – электрические 153
– скалярные 34
– структурно-чувствительные 60
– трансферабельные 173, 174
Селениды 185
Семиметаллы 5
Сжатие актиноидное 10
– лантаноидное 10
Силумины 292
Симметрии группа 40
– – пространственная 43
– – точечная 40

- Симметрии группа федоровская 44
– операция 37
– ось 38
– плоскость 39
– система международная 38
– – Шенфлиса 38
– центр 39
– элемент 37
Симметрия 37
Сингония 33, 35, 40–44, 124, 128
Скелетный никель (никель Ренея) 311
Смесь эвтектоидная 273
Соединения бинарные 26, 172, 181, 183, 185, 187, 268
– интерметаллические 6, 18, 125, 215, 242, 244, 247, 252, 272, 294, 295, 304, 310, 314, 315
– нестехиометрические 178, 179, 248
Сопроствление истинное разрыву 148
Спин 164
Сплав(ы) 281
– алюминиевые 292
– бериллиевые 297
– Вуда 309, 310, 328–330
– деформируемые 281, 291
– доэвтектические 255, 268, 284, 294
– заэвтектические 255, 268, 284
– литейные 61, 287, 291, 302
– магниевые 298, 299
– медные 301
– никелевые 307
– оловянные 304–306
– Розе 309, 310
– свинцовые 306, 307
– титановые 300
– цветные 291
– черные 282
Сплавление 181, 201, 252
Сталь 149, 170, 288, 291, 334
– высоколегированная 289, 307
– железо-углеродистая 282, 284, 287
– коррозионно-стойкая 91, 289
– низколегированная 289
– углеродистая 289
Станиоль 303, 308
Старение 74, 267, 290, 291
– естественное 267, 295
– искусственное 267, 295
Структура гексагональная плотноупакованная 49
– гранцентрированная кубическая 50
– объемно-центрированная кубическая 51
– примитивная 52
Сублимация 112
Сужение относительное 148
Сульфиды 85, 88, 185, 186, 208, 290
Супероксиды 183
Твердость по Бринеллю 149
– – Виккерсу 150
– – Моосу 150
– – Роквеллу 149
Теория свободных электронов 29
Теплоемкость 167
Теплообмен 168
Теплопроводность 20, 26, 28, 34, 101, 143, 167–169, 178, 243, 291, 298, 301, 307, 314
Теплота 255, 341
– гистерезиса 166
– сублимации 169
Термическая обработка 267, 291
Термолиз 311, 330
Термопары 157, 158
ТермоЭДС 158
Томпак 301
Точка критическая 253
– Кюри 166, 283
– ликвидуса 255
– сингулярная 270
– солидуса 256
– сопряженная 262
– тройной эвтектики 277
– фигуративная 261
Травление 62, 144, 190, 225, 227, 232, 234, 237
Трансляционные период 32
– симметрия 32
Трансляция 32
Треугольник Гиббса — Розебома 274, 276, 278
– солидусный 278
Триады 9
Угол 37–39
– брэгговский 47

- Угол разориентировки 72
Ударная вязкость 150
Удлинение абсолютное 146
– остаточное 147
– относительное 146, 147
Узел 18, 32
Упаковка 48, 51
– гексагональная 49
– квадратная 51
– кубическая гранецентрированная 50
– – объемно-центрированная 51
– – простая 52
Упругое последствие 96
Уравнение Ричардсона — Дешме-на 157
Ураниды 11
Условие Брэгга — Вульфа 45
- Фаза** 66, 104, 243, 267,
– внедрения 179
– Лавеса 250
– метастабильная 287
– сигма 253
– Юм-Розери 250
Ферми уровень 27
– энергия 30
Феррит 282, 284–288
Ферромагнетизм 163–166
Ферросилиций 189
Фононы 30
Формула Друдэ 154
Фосфиды 188
- Хартблей** 303, 309
Хастеллой 303
Хладноломкость 151
Хромель 158, 303
- Царская водка** 213, 217
Цементация 88
Цементит 272, 284, 287, 288
– вторичный 284
– первичный 284
– третичный 284
- Число координационное** 55
– формульных единиц 57
Чистота материала 100
– особая 102, 103
- Чистота полупроводниковая 103
– целевая 103
– электрическая 103
– эталонная 103
– ядерная 101
Чугун 83, 170, 189, 272, 282, 284, 291
– белый 284–286
– высокопрочный 286
– ковкий 286
– серый 286
- Шихта** 83
Шлам 115
Шпинели 80
Штабик 94–99
- Щелочи** 8, 144, 190, 194, 195–198,
201, 213, 221, 227, 296, 300, 308,
314, 334
- Эвтектика** 113, 116, 256, 263, 264,
266, 268, 269, 274, 278
Эвтектоид 273, 284, 288, 306, 307
Электролиз 87, 89–93, 115–118, 130,
138, 140, 198, 310
Электролизер 90, 313
Электронная концентрация 250
– эмиссия 156
Электронное соединение 250
Электронный газ 18, 28
Электроны валентные 18, 29
– внешние 18
– обобществленные 19
– проводимости 28
– свободные 19
Электроотрицательность 7, 175
Электрохимический ряд напряжений
металлов 15, 16, 78, 79, 80
Элемент 4–10, 15, 25, 26, 35, 66, 77,
163, 172, 175, 181, 188, 202, 246,
250, 287, 304, 306
Энергия атомизации 18
Эффект Холла 154
Эффективный радиус 57
- Ячейка кристаллическая** 33
– параметры 34
– элементарная 33, 44, 46, 52, 55, 59,
60, 124, 282

◆ Оглавление

Предисловие	3
I. Классификация, строение и получение металлов	5
1. Зонная и квантовая теории	7
1.1. Классификация металлов и особенности электронного строения их атомов	8
1.2. Металлическая связь. Зонная и квантовая теории металлов	18
2. Строение металлических кристаллов	31
2.1. Введение в кристаллографию	31
2.2. Внутреннее строение металлических кристаллов	44
2.3. Дефекты металлических кристаллов	60
3. Химические основы металлургических процессов	75
3.1. Распространенность и природные соединения металлов	75
3.2. Пирометаллургические методы восстановления	81
3.3. Гидрометаллургические методы переработки руд	87
3.4. Электрометаллургические методы получения	89
3.5. Порошковая металлургия	94
4. Рафинирование металлов	100
4.1. Понятие чистоты материалов	100
4.2. Физические способы рафинирования	104
4.3. Химические способы рафинирования	114
Практические занятия	124
Кристаллическое строение металлов	124
Примеры решения задач	124
Задачи для самостоятельного решения	126
Металлургические процессы	128
Примеры решения задач	128
Задачи для самостоятельного решения	131
Лабораторная работа № 1. Получение металлов	133
II. Общие физические и химические свойства металлов	143
5. Физические свойства металлов	145
5.1. Механические свойства металлов	145
5.2. Электрические свойства металлов	153
5.3. Магнитные свойства металлов	159
5.4. Тепловые и оптические свойства металлов	167
6. Химические свойства металлов	172
6.1. Понятие и виды химических свойств. Общие химические свойства металлов-веществ	172
6.2. Отношение металлов к водороду	175
6.3. Взаимодействие металлов с простыми веществами-окислителями	181

7. Взаимодействие металлов со сложными веществами-окислителями	190
7.1. Взаимодействие металлов с водой	190
7.2. Взаимодействие металлов со щелочами и солями	194
7.3. Общая характеристика неорганических кислот. Взаимодействие металлов с кислотами — слабыми окислителями	201
7.4. Поведение металлов в водных растворах кислот — сильных окислителей и в смесях концентрированных растворов кислот	207
Практические занятия	216
Общие химические свойства металлов	216
Примеры решения задач	216
Задачи для самостоятельного решения	218
Лабораторная работа № 2. Взаимодействие металлов с кислотами, щелочами и солями	221
Лабораторная работа № 3. Химические методы обработки поверхности металлических деталей	232
III. Растворы в металлических системах	241
8. Физико-химический анализ твердых растворов	243
8.1. Виды твердых растворов	244
8.2. Термический анализ	253
8.3. Виды диаграмм плавкости двухкомпонентных металлических систем	260
8.4. Трехкомпонентные системы	273
9. Сплавы	281
9.1. Черные сплавы	282
9.2. Сплавы на основе легких цветных металлов	291
9.3. Сплавы на основе тяжелых цветных металлов	301
9.4. Металлические материалы с особыми свойствами	309
Практические занятия	315
Растворы в металлических системах	315
Примеры решения задач	315
Задачи для самостоятельного решения	319
Лабораторная работа № 4. Металлические материалы с особыми свойствами	325
Литература	339
Приложение	340
Именной указатель	350
Предметный указатель	352

Учебное издание

Гуров Александр Алексеевич
Слитиков Павел Владимирович
Медных Жанна Николаевна

Химия: теория и практика
Металлы и сплавы

Редактор *Е.К. Кошелева*
Художник *Э.Ш. Мурадова*
Корректор *Н.В. Савельева*
Компьютерная графика *В.А. Филатовой*
Компьютерная верстка *Н.Ф. Бердавцевой*

Оригинал-макет подготовлен в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В оформлении использованы шрифты Студии Артемия Лебедева.






Подписано в печать 18.01.2019. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 29,25. Тираж 700 экз. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
baumanprint@gmail.com

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

(полудлиннопериодная форма с указанием коррозионной стойкости некоторых металлов в различных средах)

Периоды <i>n</i>		Группы элементов по ИЮПАК: 1, 2, 13 – 18 (главные); 3 – 12 (побочные)																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		Подгруппы элементов традиционные: IA – VIIIA (главные); IB – VIIIB (побочные)																	
		IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Малые	1	1 H 1,01 водород	(He)										← Металлы		Неметаллы →			(H)	2 He 4,00 гелий
		<i>s</i> -элементы: <i>ns</i> ¹⁻²		<div><div>Очень неустойчивые</div><div>Легко пассивирующиеся</div><div>Диагональ амфотерности →</div><div>Неустойчивые</div><div>Весьма устойчивые (благородные)</div><div>Полуметаллы (металлоиды)</div></div>										<i>p</i> -элементы: <i>np</i> ¹⁻⁶					
	2	3 Li 6,94 литий	4 Be 9,01 бериллий											5 B 10,81 бор	6 C 12,01 углерод	7 N 14,01 азот	8 O 16,00 кислород	9 F 19,00 фтор	10 Ne 20,18 неон
	3	11 Na 22,99 натрий	12 Mg 24,31 магний											13 Al 26,98 алюминий	14 Si 28,09 кремний	15 P 30,97 фосфор	16 S 32,07 сера	17 Cl 35,45 хлор	18 Ar 39,95 аргон
Большие		<i>d</i> -элементы: <i>(n-1)d</i> ¹⁻¹⁰																	
	4	19 K 39,10 калий	20 Ca 40,08 кальций	21 Sc 44,96 скандий	22 Ti 47,88 титан	23 V 50,94 ванадий	24 Cr 52,00 хром	25 Mn 54,94 марганец	26 Fe 55,85 железо	27 Co 58,93 кобальт	28 Ni 58,69 никель	29 Cu 63,55 медь	30 Zn 65,39 цинк	31 Ga 69,72 галлий	32 Ge 72,61 германий	33 As 74,92 мышьяк	34 Se 78,96 селен	35 Br 79,90 бром	36 Kr 83,80 криптон
	5	37 Rb 85,47 рубидий	38 Sr 87,62 стронций	39 Y 88,91 иттрий	40 Zr 91,22 цирконий	41 Nb 92,91 ниобий	42 Mo 95,94 молибден	43 Tc 97,91 технеций	44 Ru 101,07 рутений	45 Rh 102,91 родий	46 Pd 106,42 палладий	47 Ag 107,87 серебро	48 Cd 112,41 кадмий	49 In 114,82 индий	50 Sn 118,71 олово	51 Sb 121,75 сурьма	52 Te 127,60 теллур	53 I 126,90 йод	54 Xe 131,29 ксенон
	6	55 Cs 132,91 цезий	56 Ba 137,33 барий	57 La* 138,91 лантан	72 Hf 178,49 гафний	73 Ta 180,95 тантал	74 W 183,85 вольфрам	75 Re 186,21 рений	76 Os 190,20 осмий	77 Ir 192,22 иридий	78 Pt 195,08 платина	79 Au 196,97 золото	80 Hg 200,59 ртуть	81 Tl 204,38 таллий	82 Pb 207,20 свинец	83 Bi 208,98 висмут	84 Po 208,98 полоний	85 At 209,99 астат	86 Rn 222,02 радон
	7	87 Fr 223,02 франций	88 Ra 226,03 радий	89 Ac** 227,03 актиний	104 Rf 261,11 резерфордий	105 Db 262,11 дубний	106 Sg 263,12 сигборгий	107 Bh [267] борий	108 Hs [270] хассий	109 Mt [278] мейтнерий	110 Ds [281] дармштадтий	111 Rg [281] рентгений	112 Cn [285] коперниций	113 Nh [286] нихоний	114 Fl [289] флеровий	115 Mc [289] московский	116 Lv [293] ливерморий	117 Ts [294] теннессиин	118 Og [294] оганессон
																		← Металлы	Неметаллы →

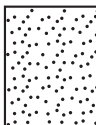
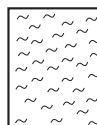
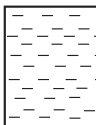

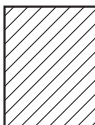
Периоды <i>n</i>	Семейства	<i>f</i> -элементы: $(n-2)f^{1-14}$													
Большие	6 Лантаноиды* (подобные La)	58 Ce 140,16 ЦЕРИЙ	59 Pr 140,91 ПРАЗЕОДИМ	60 Nd 144,24 НЕОДИМ	61 Pm 144,91 ПРОМЕТИЙ	62 Sm 150,36 САМАРИЙ	63 Eu 151,97 ЕВРОПИЙ	64 Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ	65 Tb 158,93 ТЕРБИЙ	66 Dy 162,50 ДИСПОЗИИ	67 Ho 164,93 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167,26 ЭРБИЙ	69 Tm 168,93 ТУЛИЙ	70 Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174,97 ЛЮТЕЦИЙ
	7 Актиноиды** (подобные Ac)	90 Th 232,04 ТОРИЙ	91 Pa 231,04 ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238,03 УРАН	93 Np 237,05 НЕПТУНИЙ	94 Pu 244,06 ПЛУТОНИЙ	95 Am 243,06 АМЕРИЦИЙ	96 Cm 247,07 КЮРИЙ	97 Bk 247,07 БЕРКЛИЙ	98 Cf 251,08 КАЛИФОРНИЙ	99 Es 252,08 ЭНШТЕЙНИЙ	100 Fm 257,10 ФЕРМИЙ	101 Md 258,10 МЕНДЕЛЕВИЙ	102 No 259,10 НОБЕЛИЙ	103 Lr 260,11 ЛОУРЕНСИЙ

- [] – атомная масса наиболее долгоживущего изотопа
- – элементы, в атомах которых проваливается $1 e^-$ с ns -АО на $(n-1)d$ -АО
- ⊙ – элемент, в атоме которого проваливаются $2 e^-$ с $5s$ -АО на $4d$ -АО

По решению ИЮПАК Zn, Cd, Hg не относят к переходным элементам, так как их атомы не имеют частично заполненных $(n-1)d$ -АО

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

(длиннопериодная форма с указанием коррозионной стойкости некоторых металлов в различных средах)

Периоды <i>n</i>		Группы элементов : 1, 2, 13 – 18 (главные); 3 – 12 (побочные); безымянные (дополнительные)																																																					
		1	2	Безымянные, состоящие из двух элементов: одного лантаноида* (<i>Z</i> = 57 – 70) и одного актиноида** (<i>Z</i> = 89 – 102)										3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																										
		Подгруппы элементов : IA – VIIIA (главные); IB – VIIIB (первые побочные); IIIB' – VIIIB' (вторые побочные из элементов двух семейств)																																																					
		IA	IIA	IIIB'	IVB'	VB'	VIB'	VIIB'	VIIIB'	IIIB'	IVB'	VB'	VIB'	VIIB'	VIIIB'	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB		IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA																									
Малые	1	1 H 1,01 водород	(He)																				← Металлы		Неметаллы →				(H)	2 He 4,00 гелий																									
		<i>s</i> -элементы: <i>ns</i> ^{1–2}												<i>p</i> -элементы: <i>np</i> ^{1–6}																																									
	2	3 Li 6,94 литий	4 Be 9,01 бериллий	 Очень неустойчивые		 Неустойчивые				 Легко пассивирующиеся				 Весьма устойчивые (благородные)				 Полуметаллы (металлоиды)				← Диагональ амфотерности →		5 B 10,81 бор	6 C 12,01 углерод	7 N 14,01 азот	8 O 16,00 кислород	9 F 19,00 фтор	10 Ne 20,18 неон																										
Большие	3	11 Na 22,99 натрий	12 Mg 24,31 магний	[] – атомная масса наиболее долгоживущего изотопа												<i>d</i> -элементы: <i>(n–1)d</i> ^{1–10}										13 Al 26,98 алюминий	14 Si 28,09 кремний	15 P 30,97 фосфор	16 S 32,07 сера	17 Cl 35,45 хлор	18 Ar 39,95 аргон																								
	4	19 K 39,10 калий	20 Ca 40,08 кальций	○ – элементы, в атомах которых проваливается 1 <i>e</i> [–] с <i>ns</i> -АО на <i>(n–1)d</i> -АО												21 Sc 44,96 скандий	22 Ti 47,88 титан	23 V 50,94 ванадий	24 Cr 52,00 хром	25 Mn 54,94 марганец	26 Fe 55,85 железо	27 Co 58,93 кобальт	28 Ni 58,69 никель	29 Cu 63,55 медь	30 Zn 65,39 цинк	31 Ga 69,72 галлий	32 Ge 72,61 германий	33 As 74,92 мышьяк	34 Se 78,96 селен	35 Br 79,90 бром	36 Kr 83,80 криптон																								
	5	37 Rb 85,47 рубидий	38 Sr 87,62 стронций	○ – элемент, в атоме которого проваливаются 2 <i>e</i> [–] с 5 <i>s</i> -АО на 4 <i>d</i> -АО												39 Y 88,91 иттрий	40 Zr 91,22 цирконий	41 Nb 92,91 ниобий	42 Mo 95,94 молибден	43 Tc 97,91 технеций	44 Ru 101,07 рутений	45 Rh 102,91 родий	46 Pd 106,42 палладий	47 Ag 107,87 серебро	48 Cd 112,41 кадмий	49 In 114,82 индий	50 Sn 118,71 олово	51 Sb 121,75 сурьма	52 Te 127,60 теллур	53 I 126,90 йод	54 Xe 131,29 ксенон																								
	6	55 Cs 132,91 цезий	56 Ba 137,33 барий	□ – элементы, в атомах которых переходит 1 <i>e</i> [–] с <i>(n–2)f</i> -АО на <i>(n–1)d</i> -АО												<i>f</i> -элементы: <i>(n–2)f</i> ^{1–14}										57 La 138,91 лантан	58 Ce 140,16 церий	59 Pr 140,91 празеодим	60 Nd 144,24 неодим	61 Pm 144,91 прометий	62 Sm 150,36 самарий	63 Eu 151,97 европий	64 Gd 157,25 гадолиний	65 Tb 158,93 тербий	66 Dy 162,50 диспрозий	67 Ho 164,93 гольмий	68 Er 167,26 эрбий	69 Tm 168,93 тулий	70 Yb 173,04 иттербий	71 Lu 174,97 лютеций	72 Hf 178,49 гафний	73 Ta 180,95 тантал	74 W 183,85 вольфрам	75 Re 186,21 рений	76 Os 190,20 осмий	77 Ir 192,22 иридий	78 Pt 195,08 платина	79 Au 196,97 золото	80 Hg 200,59 ртуть	81 Tl 204,38 таллий	82 Pb 207,20 свинец	83 Bi 208,98 висмут	84 Po 208,98 полоний	85 At 209,99 астат	86 Rn 222,02 радон
	7	87 Fr 223,02 франций	88 Ra 226,03 радий	□ – элемент, в атоме которого переходят 2 <i>e</i> [–] с 5 <i>f</i> -АО на 6 <i>d</i> -АО												89 Ac 227,03 актиний	90 Th 232,04 торий	91 Pa 231,04 протактиний	92 U 238,03 уран	93 Np 237,05 нептуний	94 Pu 244,06 плутоний	95 Am 243,06 амерций	96 Cm 247,07 кюрий	97 Bk 247,07 берклий	98 Cf 251,08 калifornий	99 Es 252,08 энштейний	100 Fm 257,10 фермий	101 Md 258,10 менделевий	102 No 259,10 нобелий	103 Lr 260,11 лоуренсий	104 Rf 261,11 резерфордий	105 Db 262,11 дубний	106 Sg 263,12 сигборгий	107 Bh [267] борий	108 Hs [270] хассий	109 Mt [278] мейтнерий	110 Ds [281] дармштадтий	111 Rg [281] рентгений	112 Cn [285] коперниций	113 Nh [286] нихоний	114 Fl [289] флеровий	115 Mc [289] московий	116 Lv [293] ливнерморий	117 Ts [294] теннессин	118 Og [294] оганесон										

По решению ИЮПАК Zn, Cd, Hg не относят к переходным элементам, так как их атомы не имеют частично заполненных *(n – 1)d*-АО

← Металлы Неметаллы →