

METALoznawstwo



*Rudolf
Haimann*

RUDOLF HAIMANN

METALOZNAWSTWO

CZEŚĆ I

Wydanie trzecie zmienione



OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
WROCLAW 2000

Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej

Recenzent

Włodzimierz DUDZIŃSKI

Opracowanie redakcyjne i korekta

Alina KACZAK

Skład komputerowy

Rufolf HAIMANN

Wojciech MYSZKA

Projekt okładki

Dariusz GODLEWSKI

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

ISBN 83-7085-504-0

Nakład 1000+45 egz. Ark. wyd. 24. Ark. druk. 20½. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 668/2000.

Spis treści

O Rudolfe Haimannie	7
Przedmowa	9
1. Wiadomości wstępne	10
1.1. Wprowadzenie	10
1.2. Rodzaje wiązań międzyatomowych	10
1.3. Klasyfikacja metali	17
2. Elementy krystalografii	22
2.1. Sieci przestrzenne kryształów	22
2.1.1. Struktury typowo metaliczne	26
2.1.2. Oznaczanie płaszczyzn sieciowych i kierunków	34
2.2. Właściwości ciał krystalicznych	41
3. Budowa kryształów rzeczywistych	44
3.1. Defekty punktowe	44
3.2. Defekty liniowe	48
3.2.1. Dyslokacje krawędziowe	52
3.2.2. Dyslokacje śrubowe	56
3.2.3. Energia dyslokacji	61
3.2.4. Wzajemne oddziaływanie dyslokacji	63
3.2.5. Mnożenie dyslokacji	70
3.3. Defekty powierzchniowe	73
3.3.1. Granice ziarn i ich podział	73
3.3.2. Energia granic ziarn	79
3.3.3. Granice międzyfazowe	84
3.3.4. Błędy kolejności ułożenia	89
4. Równowaga termodynamiczna	93
4.1. Energia wewnętrzna	94
4.2. Entropia	95
4.3. Energia swobodna	97
4.3.1. Zmiana energii swobodnej z temperaturą	98
5. Przemiany fazowe	102
5.1. Krzepnięcie	102
5.1.1. Zarodkowanie jednorodne	104
5.1.2. Zarodkowanie niejednorodne	110
5.1.3. Wzrost kryształów	113
5.1.4. Kinetyka krystalizacji	118

5.1.5.	Krystalizacja dendrytyczna	120
5.1.6.	Budowa krystaliczna wlewków	123
5.2.	Przemiany alotropowe	126
5.2.1.	Przemiany alotropowe żelaza	132
5.2.2.	Przemiany alotropowe cyny	135
6.	Przemiany magnetyczne	136
7.	Odształcenie plastyczne i rekrytalizacja	139
7.1.	Odształcenie plastyczne metali	139
7.1.1.	Odształcenie plastyczne monokrystalów	144
7.1.2.	Odształcenie plastyczne polikrystalów	146
7.2.	Zdrowienie	151
7.3.	Rekrytalizacja pierwotna	153
7.4.	Rekrytalizacja wtórna	159
7.5.	Wykresy rekrytalizacji	161
8.	Fazy w stopach metali	163
8.1.	Budowa stopów	163
8.1.1.	Roztwory ciekłe i stałe	165
8.1.2.	Roztwory stałe uporządkowane	171
8.2.	Fazy pośrednie	175
8.2.1.	Fazy elektronowe	176
8.2.2.	Fazy Lavesa	178
8.2.3.	Fazy międzywęzłowe	181
8.2.4.	Fazy o strukturze złożonej (struktury złożone)	183
9.	Wykresy równowagi	186
9.1.	Reguła faz	186
9.2.	Wyznaczanie wykresów równowagi	187
9.3.	Wykres równowagi układu z brakiem rozpuszczalności w stanie stałym	191
9.3.1.	Reguła dźwigni	196
9.4.	Wykres równowagi układu o nieograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym i ciekłym	200
9.5.	Wykresy równowagi układów o całkowitej rozpuszczalności składników w stanie ciekłym i ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym	204
9.5.1.	Wykres równowagi z graniczną rozpuszczalnością w stanie stałym i eutektyką	206
9.5.2.	Wykres z graniczną rozpuszczalnością w stanie stałym i perytektą	210
9.6.	Wykres równowagi układu o ograniczonej rozpuszczalności w stanie ciekłym i braku rozpuszczalności w stanie stałym	215
9.7.	Wykresy równowagi układów, których składniki tworzą związki	217
9.8.	Wykresy równowagi układów ze składnikami wielopostaciowymi	221
9.9.	Zależności między właściwościami stopów a rodzajem wykresów równowagi	224
10.	Wykresy równowagi układów trójskładnikowych	227
11.	Krzepnięcie stopów w warunkach nierównowagi	233

11.1. Krzepnięcie roztworów	233
11.2. Rafinacja metodą strefowego topienia	238
11.3. Metale szkliste	240
11.4. Roztwory stałe przesycone	244
12. Stopy żelaza z węglem	247
12.1. Żelazo	247
12.2. Węgiel	248
12.3. Układ żelazo-węgiel	249
12.3.1. Analiza wykresu żelazo-cementyt	254
13. Stale niestopowe	264
13.1. Charakterystyka ogólna	264
13.2. Wpływ węgla na właściwości stali	268
13.3. Wpływ domieszek normalnych na właściwości stali	271
13.4. Gaz i jego wpływ na właściwości stali	274
13.5. Wtrącenia niemetaliczne w stali i ich wpływ na właściwości	278
13.6. Stale niestopowe konstrukcyjne i maszynowe	280
13.6.1. Stale niestopowe podstawowe	280
13.6.2. Stale niestopowe jakościowe	282
13.6.3. Stale niestopowe specjalne	289
13.7. Staliwo	294
14. Żeliwo	298
14.1. Grafityzacja i wykres równowagi żelazo-grafit	298
14.2. Podział żeliwa według struktury	303
14.3. Grafit, jego właściwości i wpływ na właściwości żeliwa	305
14.4. Wpływ węgla i domieszek na właściwości żeliwa	308
14.5. Wpływ szybkości chłodzenia na strukturę żeliwa	313
14.6. Żeliwo szare zwykłe i modyfikowane	314
14.7. Żeliwo sferoidalne	316
14.8. Żeliwo ciągliwe	319
14.9. Zastosowanie żeliwa	326
Literatura	328

O Rudolfie Haimannie

Doc. dr Rudolf Haimann urodził się 24.03.1921 r. w Michałkowicach, powiat Katowice. W roku 1937 uzyskał małą maturę i rozpoczął naukę w Liceum Mechanicznym w Śląskich Technicznych Zakładach Naukowych w Katowicach. Wojna spowodowała, że Liceum to ukończył w 1945 roku. W latach 1945–1950 studiował na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej. Studia ukończył w roku 1950 uzyskując tytuł magistra inżyniera mechanika. Od roku 1948 pracował w Katedrze Technologii Metali Politechniki Wrocławskiej, pierwotnie jako zastępca asystenta, następnie jako asystent (1949), adiunkt (1954). W roku 1962 uzyskał tytuł doktora nauk technicznych. W roku 1968 został mianowany docentem w Instytucie Metaloznawstwa i Mechaniki Technicznej i kierownikiem Zakładu Metaloznawstwa w tym Instytucie. Specjalizował się w metaloznawstwie.

Pełnił liczne funkcje na Wydziale i w Uczelni. W latach 1956–1958 prodziekan Wydziału Mechanizacji Rolnictwa, 1982–1984 prorektor ds. Współpracy z Zagranicą Politechniki Wrocławskiej, w latach 1968–1974 zastępca dyrektora Instytutu ds. Współpracy z Przemysłem, od 1975–1981 i od 1984–1987 zastępca dyrektora Instytutu ds. Dydaktyki, w latach 1987–1990 dyrektor Instytutu Metaloznawstwa i Mechaniki Technicznej.

Autor i współautor kilkudziesięciu publikacji naukowych, autor podręcznika akademickiego, dwóch wydań skryptu. Promotor 12 doktoratów. Przeszedł na emeryturę w roku 1991. Zmarł 8 maja 1996.

(Z Księgi Jubileuszowej)

★

Przez ponad 50 lat Jego osoba zrosła się z Wydziałem Mechanicznym i „uprawianym” na nim metaloznawstwem.

Wysokie wymagania i surowość są z sympatią wspominane przez absolwentów dowolnego rocznika, przyznających, że zawdzięczają im wiele w życiu zawodowym.

Na pierwszym miejscu w hierarchii wartości Doc. Haimanna stała dydaktyka, mawiał, że na Uczelni jej wszystko powinno być poświęcone. Konsekwentnie też od wczesnej młodości (rozpoczął pracę w Katedrze Technologii Metali jeszcze w czasach studenckich wraz z grupą tych kolegów, dla których od początku był nieformalnym wodzem) poświęcił jej wszystkie siły.

Stopnie i kariera akademicka należały w Jego oczach do targowiska próżności, w którym nie chciał uczestniczyć.

Z Jego wiedzy i porad korzystało kilka pokoleń młodzieży, zarówno On jak i kierowane przez Niego Laboratorium było gotowe do pomocy każdemu, kto chciał rzetelnie pracować.

Dzięki temu pisane przez Niego podręczniki podawały zawsze pełne kompendium aktualnej wiedzy na temat metaloznawstwa i miały duże powodzenie nie tylko wśród studentów ale również pracowników nauki i przemysłu.

Wacław Kasprzak

★

Mój Ojciec, Rudolf Haimann, pracował nad tekstem wydanego obecnie podręcznika do ostatnich dni swego życia. Wtedy też powstał tekst zamieszczonej dalej przedmowy. W czwartą rocznicę Jego śmierci pragnę tę przedmowę uzupełnić i napisać kilka słów podziękowania tym wszystkim, którzy przyczynili się do wydania tej książki. Wydano ją w oryginalnej postaci, zachowując nawet szatę graficzną zaproponowaną przez Ojca.

Myślę, że jest to najlepszy sposób uczczenia pamięci i docenienia Jego pracy na rzecz studentów Politechniki Wrocławskiej.

Ojciec uważał bowiem, że troska o proces dydaktyczny i kształcenie młodych adeptów nauki ma znaczenie absolutnie pierwszoplanowe.

Dziękuję wszystkim, którzy doprowadzili do wydania podręcznika. W szczególności składam podziękowanie Panu Doktorowi Wojciechowi Mysze za jego duży wkład w ostateczne zredagowanie książki.

Wyrazy wdzięczności przekazuję również Dyrekcji Instytutu Metaloznawstwa i Mechaniki Technicznej oraz Dziekanowi Wydziału Mechanicznego.

Krystyna Haimann



Przedmowa

Podręcznik powstał przez zmiany i rozszerzenia poprzednich jego wydań o tym samym tytule przeznaczonych dla studentów kierunku mechanicznego. Dla większości studentów jest to pierwsze zetknięcie się z metaloznawstwem, możliwości czasowe wykładu uniemożliwiają szersze omówienie wielu ważnych dla inżyniera mechanika zagadnień. Dlatego pewne rozdziały są celowo poszerzone, choć bez pełnego opisu zjawisk.

Szerszy opis mechanizmów przemian zachodzących w metalach i ich stopach ułatwia zrozumienie i przyswojenie materiału, umożliwia to samodzielne wyciąganie wniosków w praktyce inżynierskiej. Uwzględniając potrzeby całego programu studiów, w podręczniku poszerzono też te rozdziały, które są podstawą teoretyczną różnych technologii stosowanych w budowie maszyn, takich jak odlewnictwo, spawalnictwo, przeróbka plastyczna, obróbka cieplna itp.

Z podręcznika mogą także korzystać studenci studiów zaocznych lub wydziałów o zmodyfikowanym programie tego przedmiotu, zamieszczono w nim informacje i dane przydatne również w praktyce inżynierskiej. W związku z tym podręcznik może być przydatny w pracy zawodowej inżynierów mechaników – konstruktorów i technologów.

Serdeczne podziękowanie za bezinteresowną pomoc w przygotowaniu komputerowego zapisu podręcznika składam tą drogą panom mgr inż. Andrzejowi Korabikowi i mgr inż. Krzysztofowi Widance.

1. Wiadomości wstępne

1.1. Wprowadzenie

Metaloznawstwo – część materiałoznawstwa – jest nauką zajmującą się badaniem cech metali i stopów, tzn. ich budowę wewnętrzną oraz właściwościami mechanicznymi, fizycznymi i chemicznymi. Przedmiotem badań metaloznawczych są zwłaszcza wzajemne zależności, jakie występują między tymi cechami oraz oddziaływaniem na nie różnych czynników zewnętrznych, np. ciepła, ciśnienia, środowiska itp. W metaloznawstwie stosuje się metody badań i osiągnięcia nauk fizycznych oraz chemicznych, a badania prowadzi się przede wszystkim ze względu na zastosowania metali w nauce i technice. Metaloznawstwo jest zatem nauką stosowaną, będącą podstawą teoretyczną dla wielu takich technologii, jak odlewnictwo, spawalnictwo, przeróbka plastyczna, obróbka mechaniczna itp.

Metale stanowią odrębną grupę ciał stałych o specyficznych właściwościach:

- połysk metaliczny,
- nieprzezroczystość,
- dobra przewodność elektryczna i cieplna,
- ujemny współczynnik temperaturowy przewodzenia elektrycznego,
- zdolność do emisji termoelektronowej i fotoelektronowej,
- plastyczność.

Podane właściwości służą zwykle za kryterium rozpoznawcze metali, jakkolwiek nie we wszystkich metalach właściwości stanu metalicznego występują jednako intensywnie. Na przykład, srebro jest bardzo plastyczne, magnez natomiast jest prawie kruchy, miedź wykazuje bardzo dobrą przewodność elektryczną i cieplną, mangan – znacznie gorszą itp. Zdarza się też, że niektóre właściwości stanu metalicznego wykazują niemetale. Na przykład grafit wykazuje stosunkowo dobrą, często wykorzystywaną w technice przewodność elektryczną i to nawet z charakterystycznym dla metali ujemnym współczynnikiem temperaturowym, nie ma jednak pozostałych właściwości metali. Charakterystyczne właściwości metali są następstwem szczególnego rodzaju wiązania, jakie występuje między ich atomami w stanie stałym i ciekłym, a które jest nazywane *wiązaniem metalicznym*.

1.2. Rodzaje wiązań międzyatomowych

Spójność materii w stanach skondensowanych, tj. w stanie ciekłym i stałym, jest wynikiem działania sił wzajemnego przyciągania między sąsiadującymi ze

sobą atomami lub cząsteczkami. Mała ściśliwość ciał stałych i ciekłych wskazuje, że w ciałach tych występują także siły wzajemnego odpychania. Rozpatrzmy co się dzieje, gdy dwa odległe obojętne elektrycznie atomy zbliżają się do siebie (rys. 1.1). Początkowo, gdy odległość między atomami jest duża, wówczas energia potencjalna ich wzajemnego oddziaływania jest zerowa. Jeśli jednak odległość ta się zmniejszy i będzie tego rzędu co odległości powłok elektronowych, to ruch elektronów w powłokach ulegnie zaburzeniu, a energia potencjalna się zmieni. W obu atomach znajdują się bowiem ruchome ładunki elektryczne o jednakowych i przeciwnych znakach, siły oddziaływania, jakie pojawią się między nimi będą miały charakter zarówno przyciągania, jak i odpychania.

W okresie początkowym, w miarę zbliżania się atomów siły odpychania rosną wolniej i przeważają siły przyciągania (rys. 1.1a.) W odległości r_0 siły te równoważą się, a w odległości mniejszej przeważają już gwałtownie zwiększające się siły odpychania. Zwiększanie się sił odpychania tłumaczy się wzajemnym przenikaniem się całkowicie zapełnionych powłok elektronowych. Wynika z tego mała ściśliwość substancji w stanach skondensowanych.

Energia potencjalna, wynikająca z sił przyciągania między elektronami jednego a jądrem drugiego atomu, ma wartość ujemną i w miarę zbliżania atomów następuje zmniejszenie energii układu (działanie przeciw siłom przyciągania wymaga pewnego nakładu pracy). Energia potencjalna, na skutek sił odpychania między elektronami obu atomów oraz ich jądrami, ma wartość dodatnią. Energia układu jest sumą energii przyciągania i odpychania, a ich wartości są odwrotnie proporcjonalne do pewnych potęg m i n odległości r między nimi:

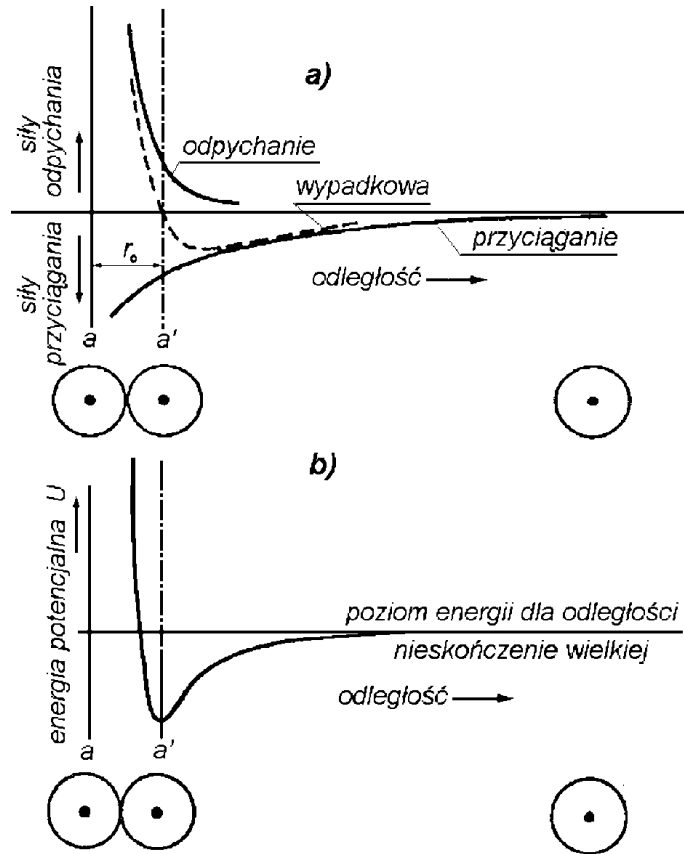
$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (1.1)$$

W równaniu (1.1) A i B są stałymi proporcjonalności odpowiednio dla przyciągania i odpychania, przy czym A i $B > 0$, a $n > m$ (rys. 1.1b).

W odległości r_0 energia wzajemnego oddziaływania osiąga wartość najmniejszą $U_0 = U(r_0)$ i jest to energia potrzebna do przemiany ciała stałego w stan gazowy (ciepło sublimacji).

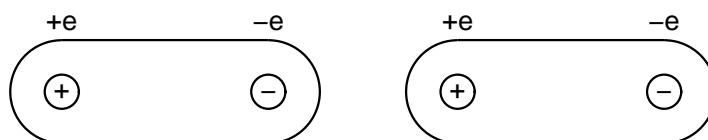
W skupieniach wieloatomowych, w temperaturze zera bezwzględnego, odległości między najbliższymi atomami mają wartości odpowiadające najmniejszej energii potencjalnej. W takich skupieniach każda zmiana położenia atomów względem siebie, spowodowana np. zewnętrznymi lub innymi czynnikami zaburzającymi, powoduje zwiększenie energii potencjalnej tych atomów, a w rezultacie i całego układu. Podwyższenie temperatury powoduje natomiast drgania atomów wokół położenia równowagi i zwiększenie energii układu o energię kinetyczną związaną z drganiami. Amplituda tych drgań zwiększa się ze wzrostem temperatury.

W uproszczonym obrazie nie uwzględniono specyficznych szczegółów rozkładu ładunków elektrycznych w atomach. Przypuśćmy, że zbliżają się do siebie



Rys. 1.1. Schematy zmian: a) sił wzajemnego oddziaływania, b) energii potencjalnej atomów, w zależności od ich wzajemnej odległości

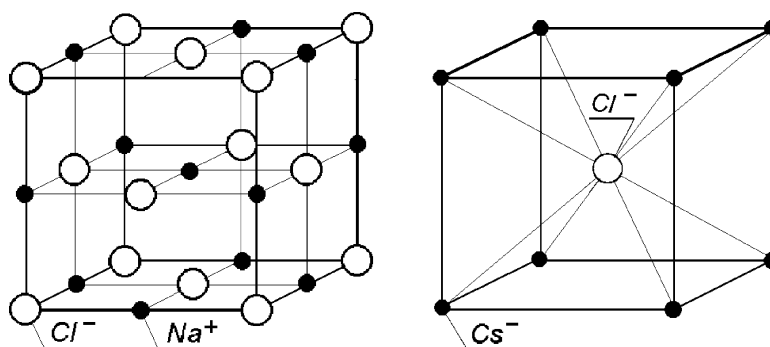
atomy gazu szlachetnego z całkowicie zapełnionymi powłokami elektronowymi. Siły przyciągania, jakie pojawiają się między tymi atomami, są siłami elektrostatycznego przyciągania się dipoli powstałych wskutek przesunięcia się orbit elektronowych względem jądra, a przez to niesymetrycznego rozkładu ładunków elektrycznych (jest to tzw. *polaryzacja elektronowa*). W tych chwilowych dipolach dochodzi do synchronizacji ruchu elektronów, gdy więcej elektronów znajduje się z prawej strony lewego atomu – rys. 1.2 – wówczas elektrony w drugim atomie są odpychane również w prawą stronę. Podczas zgodnego ruchu elektronów, w wyniku wzajemnego oddziaływania dipoli, energia takiego dwuatomowego układu staje się mniejsza oraz pojawiają się siły wzajemnego przyciągania. Siły te nazywano *siłami van der Waalsa*. Siły te są bardzo słabe i odwrotnie proporcjonalne do siódmej potęgi odległości między atomami. W związku z tym temperatura skraplania gazów szlachetnych (pojawienie się sił przyciągania) jest bardzo niska,



Rys. 1.2. Spolaryzowane atomy – dipole

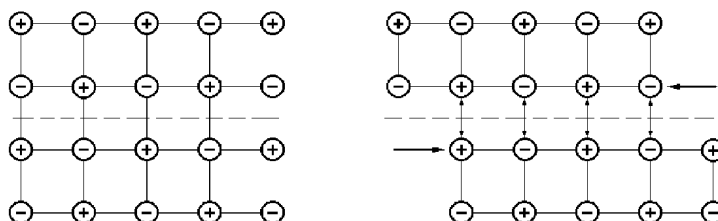
kiedy amplitudy drgań cieplnych są dostatecznie małe. W temperaturze otoczenia gazy te są jednoatomowe. Siły van der Waalsa występują także między drobinami takich gazów, jak wodór, tlen, azot, chlor itp.

Inaczej jest w wypadku dwóch atomów, z których jeden ma tylko jeden elektron w powłoce zewnętrznej, a atom drugi ma powłokę niemal kompletną, gdyż brakuje w niej tylko jednego elektronu. Dla niedużej odległości między tymi atomami, atom z pojedynczym elektronem walencyjnym traci go, stając się jonem dodatnim (pierwiastek elektrododatni), a zyskuje go atom drugi, stając się jonem ujemnym (pierwiastek elektroujemny). Między tymi jonami o przeciwnych ładunkach pojawiają się kulombowskie siły wzajemnego przyciągania, które są istotą *wiązania jonowego* lub *heteropolarnego*. Obydwa jony mają w tym stanie całkowicie zapełnione zewnętrzne powłoki elektronowe, podobnie jak gazy szlachetne, a rozkład ładunków jest w zasadzie symetryczny kuliście. Dzięki temu wiązanie jonowe jest niekierunkowe, a jony przyciągają wszystkie jony o znaku przeciwnym i odpychają jony jednoimienne. W wyniku swoistego kompromisu między siłami przyciągania i odpychania rozkład jonów w stanie stałym charakteryzuje duża symetria, a każdy jon dodatni jest otoczony jonami ujemnymi i odwrotnie. Przykładem takiego układu jonów w przestrzeni może być pokazana na rys. 1.3 struktura atomowa chlorku sodu lub chlorku cezu. Występujące w tej strukturze uporządkowane rozmieszczenie atomów (jonów) w przestrzeni jest cechą charakterystyczną budowy krystalicznej.



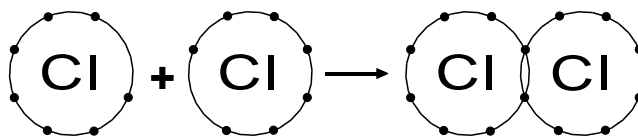
Rys. 1.3. Struktury krystaliczne związków jonowych:
a) chlorku sodu NaCl, b) chlorku cezu CsCl

Kryształy, w których dominuje wiązanie jonowe charakteryzuje, dzięki silnemu wiązaniu, duża twardość oraz wysoka temperatura topnienia. Brak swobodnych elektronów pociąga za sobą niemal całkowity brak przewodności elektrycznej w stanie stałym. Ponadto kryształy jonowe są przezroczyste, często zabarwione i kruche. Kruchość tę można wytłumaczyć tym, że małe przesunięcie jednej części kryształu względem drugiej, spowodowane działaniem sił zewnętrznych, powoduje ustawienie się nad sobą ładunków jednoimiennych, silnie się odpychających (rys. 1.4).



Rys. 1.4. Schemat objaśniający kruchość kryształów jonowych

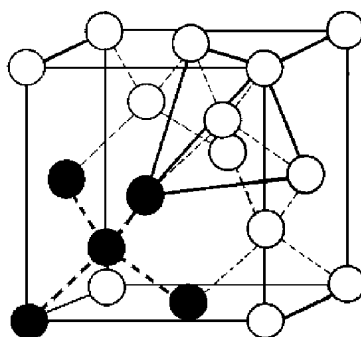
Może się zdarzyć, że obydwa zbliżane do siebie atomy są elektroujemne i mają niekompletne zewnętrzne powłoki elektronowe. Dążność do uzyskania stosunkowo trwałej struktury elektronowej, z 8 elektronami w powłoce zewnętrznej, pociąga za sobą łączenie się elektronów wartościowości w pary, będące wspólną własnością obu atomów (jonów). Na przykład atom chloru, mający na zewnętrznej powłoce 7 elektronów może połączyć się z drugim atomem chloru tworząc cząsteczkę Cl_2 , a czynnikiem wiążącym będzie para elektronów (wiązanie pojedyncze). Powstanie takiego wiązania dwuelektronowego schematycznie przedstawiono na rys. 1.5.



Rys. 1.5. Wiązanie dwuelektronowe

Maksymalną liczbę dwuelektronowych par wiązania można określić za pomocą reguły „ $8 - N$ ”, w której N jest numerem grupy w układzie okresowym pierwiastków, do której należy atom danego pierwiastka lub inaczej – liczbą elektronów walencyjnych. Dlatego tlen lub siarka tworzą dwa wiązania, fosfor i azot – trzy wiązania, a german, węgiel, krzem – cztery wiązania (wiązanie podwójne, potrójne i poczwórne). Wiązanie tego rodzaju jest nazywane *wiązaniem atomowym* lub dla podkreślenia występowania między jonami jednoimiennymi – *wiązaniem homeopolarnym* lub *kowalencyjnym*.

W wyniku wiązania kowalencyjnego mogą powstać zarówno drobiny, jak i ciała zbudowane z dużej liczby atomów, z których każdy będzie otoczony liczbą sąsiadów równą liczbie wiązań dwuelektronowych. Dlatego atomy węgla lub germanu otaczają cztery atomy położone w najbliższej, jednakowej odległości; tę liczbę nazwano *liczbą koordynacji*. Kryształ z liczbą koordynacji 4, jaki tworzy węgiel w postaci diamentu pokazano na rys. 1.6, na którym widać, iż atomy zajmują położenie środkowe w czworościanach foremnych utworzonych przez sąsiednie atomy.



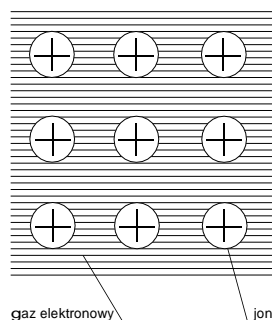
Rys. 1.6. Rozmieszczenie atomów węgla w kryształach diamentu

Wiązania kowalencyjne są ukierunkowane i bardzo silne, a ich miarą może być przykładowo duża twardość i brak plastyczności diamentu oraz jego wysoka temperatura topnienia – 3747 °C. Wysoka jest też temperatura dysocjacji gazów cząsteczkowych. Brak wolnych elektronów powoduje dużą oporność elektryczną i małą ciepłą.

Wiązanie metaliczne jest podobne do wiązania kowalencyjnego, z tym że pojawia się ono między atomami pierwiastków elektrododatnich, tj. wtedy, gdy liczba elektronów walencyjnych jest mniejsza niż 4. W takich wypadkach powstanie par elektronów nie zapewnia ośmioelektronowej powłoki zewnętrznej. Jeżeli jednak atomy takiego pierwiastka otoczy większa liczba podobnych im atomów, to elektrony walencyjne każdego z nich, znajdując się przejściowo między nimi i sąsiadami, wiążą chwilowo powstałe jony, by w następnym momencie utworzyć wiązanie z jonami następnymi. Elektrony walencyjne stają się w ten sposób wspólną własnością jonów. Jest to ułatwione tym, że elektrony walencyjne w pierwiastkach elektrododatnich są z nimi słabo związane. Wiązanie metaliczne jest więc w zasadzie nienasyconym wiązaniem kowalencyjnym, umożliwiającym połączenie dużej liczby jonów przez kolektywizację ich elektronów. W sposób uproszczony można wiązanie metaliczne uważać za wynik elektrodynamicznego oddziaływania występującego między elektronami walencyjnymi a dodatnimi jonami, które pozbawione elektronów na powłoce zewnętrznej nazywane są rdzeniami atomowymi

lub w umownym skrócie – atomami. Skolektywizowane elektrony nazywane są natomiast „gazem elektronowym”, dla podkreślenia ich swobody poruszania się. Określenie to wskazuje jednocześnie na bezkierunkowość wiązania metalicznego, w odróżnieniu od wyraźnie kierunkowego wiązania kowalencyjnego. Następstwem tego są znacznie większe liczby koordynacji w kryształach metali niż w kryształach o wiązaniu kowalencyjnym. Liczby koordynacji w metalach wynoszą 8 lub 12, a w niektórych związkach międzymetalicznych liczby te mogą być nawet większe.

Wiązanie metaliczne pokazano schematycznie na rys. 1.7; na podstawie tego rysunku można sobie wyobrazić, że przesunięcie jednej części takiego kryształu względem drugiej nie wywoła zmian naruszających spójność. Ponadto obecność w metalach elektronów swobodnych zapewnia przewodnictwo elektryczne, które mogą zmniejszyć drgania cieplne rdzeni atomowych, utrudniających ruch elektronów w polu elektrycznym. W rezultacie współczynnik przewodności elektrycznej jest ujemny. W niskich temperaturach amplituda drgań rdzeni atomowych bardzo szybko maleje, a przewodność zwiększa się. Skutkiem tego w niektórych metalach (jest ich około 30) w bardzo niskich temperaturach ($T < 20$ K) występuje zjawisko nadprzewodności.



Rys. 1.7. Schemat wiązania metalicznego

Charakterystyczne cechy metali wynikają zatem z dominującego w nich wiązania i jego specyficznych cech. W ciałach stałych często się zdarza, że występują w nich w różnym nasileniu wszystkie opisane rodzaje wiązań, a o właściwościach decyduje to wiązanie, którego udział jest największy. Podobnie jest i w metalach, a zwłaszcza w związkach metalicznych. Współistnienie z wiązaniem metalicznym innych rodzajów wiązań pociąga za sobą zmniejszenie intensywności cech metalicznych, a więc np. małą plastyczność, a nawet jej brak, małą przewodność elektryczną itp.

W zależności od rodzaju wiązania siły przyciągania między atomami mają różne wartości, a przez to zmienia się odległość równoważenia się sił przyciągania i odpychania. Połowę tej odległości, oznaczonej na rys. 1.1 symbolem r_0 , przyjęto umownie uważać za promień atomowy. Porównywalność tak zdefiniowanych pro-

Tabela 1.1. Najmniejsze odległości między atomami w sieciach krystalicznych niektórych pierwiastków w temperaturze 20°C

Symbol chemiczny	Typ sieci krystalicznej	Odległość międzyatomowa w nm
Ag	A1	0,2889
Al	A1	0,2863
Au	A1	0,2884
C	sieć diamentu	0,1544
Cd	A3	0,2979
Co	A3	0,2506
Cr	A2	0,2498
Cu	A1	0,2556
Fe α	A2	0,24824
Fe γ	A1	0,2679
Mg	A3	0,3197
Mo	A2	0,2725
Nb	A2	0,2858
Ni	A1	0,2492
Pb	A1	0,3500
Pt	A1	0,2775
Si	sieć diamentu	0,2351
Ti α	A3	0,2890
Ti β	A2	0,2863
V	A2	0,2622
W	A2	0,2741
Zn	A3	0,2665

mieni atomowych jest dość ograniczona i może być przeprowadzana tylko wtedy, gdy między atomami pierwiastków występuje ten sam rodzaj wiązania, a nawet tylko wtedy, gdy krystalizują one w tym samym typie sieci krystalicznej. Promień atomowy bowiem zwiększa się, gdy zwiększa się liczba koordynacji. Promienie atomowe porównuje się ze sobą po odniesieniu do sieci krystalicznej o liczbie koordynacji wynoszącej 12. Odległości między atomami w sieciach krystalicznych niektórych pierwiastków podano w tab. 1.1.

1.3. Klasyfikacja metali

W tabeli 1.2 przedstawiono układ okresowy pierwiastków, w którym rzędy poziome nazywa się okresami, a rzędy pionowe grupami. Jest osiem grup i oznacza się je cyframi rzymskimi, z tym że dzieli się je na podgrupy A i B. W podgrupach A ujęto pierwiastki rodzin głównych, a w podgrupach B pierwiastki przejściowe. Spośród 105 pierwiastków ujętych w układzie większość stanowią metale. Przeprowadzenie wyraźnej granicy między metalami a niemetalami jest jednak

Tabela 1.2. Układ okresowy pierwiastków

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	IIIB	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	
1	H wodor 1,00794 A3, A1															2 He hel 4,002602	
2	Li lit 6,941 A1, A3, A2	Be berył 9,012182 A3, A2														10 Ne neon 20,1797	
3	Na sód 22,989768 A3, A2	Mg magnez 24,3050 A3														18 Ar argon 39,948	
4	K potas 39,0983 A2	Ca wapń 40,078 A1, A2	Sc skand 44,955910 A3, A2	V wanad 50,9415 A2	Cr chrom 51,9961 A2	Mn mangan 54,93805 A2, A1	Fe żelazo 55,8457 A2, A1	Ni nikiel 58,69 A1	Cu miedź 63,546 A1	Zn cynk 65,39 A3	Ga gal 69,723 A1	Ge german 72,61 A4	As arsen 74,92159 A5, A3, A1	Se selen 78,96 A6, A4	Br brom 79,904 A7	36 Kr krypton 83,80	
5	Rb rubid 85,4678 A2	Sr stroncy 87,62 A2, A3	Y yttr 88,90585 A3, A2	Zr cyrkon 91,224 A3, A2	Nb niob 92,90638 A2	Mo molibden 95,94 A2	Tc technet 97,905 A3	Ru ruten 101,07 A1	Rh rod 102,90550 A1	Pd pallad 106,42 A1	Ag srebro 107,8682 A1	Cd kad 112,411 A10	In ind 114,82 A1, A3	Sn ołow 118,710 A4, A5	Sb antymon 121,760 A5	Te tellur 127,60 A6	54 Xe ksenon 131,29
6	Cs cez 132,90543 A2	Ba bar 137,327 A2, A3	La - Lu lantanowce 178,49 A3, A2	Hf hafn 178,49 A3, A2	Ta tantal 180,9479 A2	W wolfram 183,84 A2	Re ren 186,207 A1	Os osm 190,22 A1	Pt platyna 195,08 A1	Au złoto 196,96654 A1	Hg rtęć 200,59 A10	Pb ołow 207,2 A1	Bi bismut 208,98037 R, C	Po polon (208,982) R, C	At astat (208,987) R, C	86 Rn radon (222,018)	
7	Fr frans (223,020)	Ra rad (226,025)	Ac - Lr aktynowce (261)	Rf rutherford (261)	Db dubn (262)												

57	La lantan 138,905 H, A1, A2	Ce cer 140,907 H, A2	Pr praseodym 140,907 H, A2	Nd neodym 144,24 H, A2	Pm promety 147,0 A2	Sm samaryt 150,35 A3, A2	Eu europ 151,96 A2	Gd gadolin 157,25 A3, A1	Tb terb 158,93 A3, A2	Dy dyzym 162,50 A3, A2	Ho holm 164,930 A3, A2	Er erby 167,26 A3, A2	Tm tul 168,934 A3, A2	Yb ytterb 173,04 A1, A2	Lu lutet 174,97 A3, A2
89	Ac aktyn (227,028) A1	Th tor 232,038 A1, A2	Pa protaktyn 234 A6	U uran 238,03 A20, A6	Np neptun 237 A2	Pu pluton 244,06 A1, A2, inne	Am ameryk 243,06 A1, A2	Cm kuri 247 A1	Bk berkelej 247 A1	Cf kaliforn 251 A1	Es einstein 252 A1	Fm ferm 257 A1	Md mendelw 258 A1	No nobel 259 A1	Lw lawrens 262 A1

Rodzaje sieci krystalicznych

- A1 regularna, płasko centrowana
- A2 regularna, przestrzennie centrowana
- A3 heksagonalna
- A4 regularna, typ diamentu
- A5 tetragonalna, typ cyny
- A5 tetragonalna, typ indu
- A7 romboedryczna, typ As
- A8 heksagonalna, typ Se
- Ab złożona U-β
- Ak jednostkośna Se-α
- Aj jednostkośna, Se-β
- C regularna, prymitywna
- H heksagonalna, zwarta
- M jednostkośna
- R rombowa

29	Cu miedź 63,546 A1	liczba atomowa ^a symbol chemiczny nazwa pierwiastka masa atomowa ^b sieć krystaliczna
----	-----------------------------	--

^aPierwiastki o liczbach atomowych większych od 104 uzyskano w sposób sztuczny.
^bLiczby w nawiasach oznaczają masę atomową najbardziej trwałego izotopu.

Tabela 1.3. Temperatury topnienia niektórych metali
(według *Międzynarodowe tablice krystalografii rentgenograficznej*, t. 3, 1963)

Nazwa grupy	Symbol chemiczny	Temperatura topnienia w °C
Bardzo niskotopliwe (temp. topn. poniżej 100 °C)	Hg	-38,836
	Ga	29,772
	K	63,20
	Na	98,00
Niskotopliwe (temp. topn. pomiędzy 100 a 500 °C)	In	156,634
	Li	180,50
	Sn	231,968
	Bi	271,442
	Cd	321,108
	Pb	327,502
Średniotopliwe (temp. topn. od 500 do 800 °C)	Zn	419,58
	Sb	630,755
	Mg	650,3
	Al	660,462
Wysokotopliwe (temp. topn. od 800 do 1800 °C)	Ba	729,3
	Sr	769
	Ge	937
	Ag	961,93
	Au	1064,43
	Cu	1084,88
	U	1135
	Mn	1246
	Be	1288,3
	Ni	1455
	Co	1495
Bardzo wysokotopliwe (temp. topn. powyżej 1800 °C)	Fe	1536
	Pd	1554
	Ti	1668
	Pt	1769
	Zr	1855
	Cr	1857
	V	1910
	Rh	1963
	Hf	2222
	Ir	2447
	Nb	2477
	Mo	2623
	Ta	3020
	Re	3186
	W	3422

Tabela 1.4. Klasyfikacja niektórych metali technicznych według gęstości w temperaturze 20 °C

Nazwa grupy	Symbol chemiczny	Gęstość kg/m ³
Bardzo lekkie	Li	534
	K	862
	Na	971,2
	Mg	1740
	Be	1839
Lekkie	Al	2698
Ciężkie	Ti	4507
	Ge	5330
	As	5727
	Ga	5907
	V	6170
	Zr	6520
	Zn	7180
	Cr	7220
	Sn	7298,4
	Mn	7526
	Fe	7866
	Nb	8600
	Cd	8646
	Ni	8902
	Co	8930
	Cu	8950
	Bi	9880
Mo	10200	
Ag	10470	
Pb	11380	
Pd	11960	
Bardzo ciężkie	Rh	12440
	Hf	13090
	Hg	13546
	Ta	16680
	U	19042
	Au	19310
	W	19350
	Re	21040
	Pt	21440
	Ir	22350
Os	22510	

niemożliwe, pewne bowiem pierwiastki wykazują cechy pośrednie, jak np. Si, Ge, As, Se, Te i Sn α – cyna szara (odmiana alotropowa cyny).

Do metali zalicza się pierwiastki z grup:

- IA pierwiastki (metale) alkaliczne: Li, Na, K, Rb, Cs i Fr,
- IB miedziowce: Cu, Ag, Au,
- IIA pierwiastki (metale) ziem alkalicznych: Be, Mg, Ca, Sr Ba i Ra,
- IIB cynkowce: Zn, Cd i Hg,
- IIIA glinowce: Al, Ga, In, Tl, wszystkie pierwiastki przejściowe łącznie z lantanowcami i aktynowcami z grupy IIIB – VIIIA, a więc Sc i La i lantanowce, Ac i aktynowce, pierwiastki przejściowe to: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Te, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir i Pt

IVA Pb i Sn β (odmiana alotropowa cyny) nazywana cyną białą,
V As, Sb i Bi.

W ostatnich pierwiastkach cechy metaliczne są mniej wyraźne.

Metale dzieli się często na grupy i podgrupy według wspólnych cech lub właściwości, np. według temperatury topnienia – tab. 1.3, gęstości – tab. 1.4, odporności na korozję (metale nieszlachetne) itp.