

Fémek általánosan

(29. fejezet)

Az ember már az ősidők óta használ fémtárgyakat. A jelenkori ipar és technológia számára a fémek olyanok, mint az ember számára az oxigén. Nem is sejtjük, hogy évente mekkora mennyiségben használnak fel valamilyen fémet különböző célokra. A modern civilizáció léte szempontjából a fémek kulcsfontosságúak. Azonban nem csak a fejlett ipar számára nélkülözhetetlenek, hanem a biológiai életformák (többek között az ember is) létezésének szempontjából is: számos fém ionja olyan elengedhetetlen feladatokat tölt be, mint például a sejtműködés esetében a K-Na pumpa. A következő fejezetekben részletesebben megismerkedünk a különböző fémek fizikai és kémiai tulajdonságaival.

A fémek általános tulajdonságai

A fémek fontosabb fizikai tulajdonságait már az *Általános kémiában megismertük*, de a legfontosabb ismeretek rövid áttekintése e fejezet elején is hasznos lehet. A periódusos rendszer elemeinek a többségét a fémek alkotják, az *s* és *d* mezőt teljesen, kicsivel kevesebb, mint a *p* mező felét is (az *f* mezőről most nem fog szó esni).

A fémek

- **kis ionizációs energiával rendelkeznek**
- **fémrácsban kristályosodnak**
- **szilárdak (25 °C-on kivéve a higany, francium és cézium)**
- **olvadáspontjuk széles skálán mozog**
- **szürkés színűek, fémes csillogásúak (kivétel: arany és réz)**
- **vezetik az elektromos áramot**
- **vezetik a hőt**
- **köztük van számos jól megmunkálható, jó néhány pedig rideg, törékeny**
- **lehetnek puhák vagy kemények**
- **sűrűségük alapján lehetnek könnyűek és nehezek**

Érdeemes kicsit részletesebben végigmenni a fenti listán (ISMÉTLÉS).

A fémek fémrácsban kristályosodnak, melyek között a rácsösszetartó erő a fémes kötés. A fémes kötés lényegében a fémrácsban található delokalizált elektronok és pozitív fématomtörzsek között lévő elektrosztatikus vonzerő.

A fémes kötés erős elsőrendű kötés, ezért szilárd standard körülmények között szinte minden fém. A kötés erősségétől függően azonban egy adott fémnek lehet alacsony, magas, vagy szélsőségesen magas az olvadáspontja. Tipikusan alacsony olvadásponttal az alkáli fémek rendelkeznek. Ez amiatt van, mert atomjaik viszonylag nagyméretűek és egy adott térfogatukban általában kevés elektron található. A fémes kötés erőssége ugyanis függ az atommérettől, valamint attól, hogy a rácson belül adott térfogatban mennyi elektron található (szaknyelven a fém kompakt voltától).

A d mező elemei között számos nagyon magas olvadáspontú fém található (az osmium például körülbelül $3050\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os, míg a wolfram körülbelül $3410\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os olvadásponttal bír, ez eléggé eltér például a nátrium körülbelül $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os olvadáspontjától).

Szürkés színűk annak köszönhető, hogy szinte bármilyen hullámhosszúságú fényt képesek elnyelni, illetve némelyeket visszaverni is. Ennek oka, hogy a fémrácsban lévő delokalizált elektronok könnyen gerjeszthetőek (por alakban általában feketék).

Elektromos és hővezetésük oka szintén a delokalizált elektronok jelenléte. Az elektromos vezetés alapfeltétele, hogy az adott anyagban szabadon mozgó, töltéssel rendelkező részecskék legyenek jelen. Nos, ez a delokalizált elektronok által teljesül. Fémek áramkörbe való beiktatása után a delokalizált elektronjaik képesek adott irányba elmozdulni, vagyis vezetik az áramot. Áramvezetésük a félvezetőkkel ellentétben a hőmérséklet emelésével romlik. Kiváló vezető például az ezüst és a réz.

Gyakran tapasztaljuk, hogy ha megfogunk egy fémdarabot és elkezdjük az egyik végét melegíteni, akkor azt érezzük, hogy melegszik az a vége is, amit nem melegítünk. Ha „vakmerőek” vagyunk, akkor kellemetlen, égető forróságérzetben lesz részünk. Ennek az az oka, hogy ha hőenergiát közlünk a fémmel, akkor annak egy jó részét a delokalizált elektronok veszik fel (magasabb energiai állapotba kerülnek).

Az elektronok, mivel nincsenek helyhez kötve, ezért szabadon mozogva a hőenergia által szerzett többletenergiát képesek átadni a társaiknak, és így ők is többletenergiára tesznek szert. Végül az egész fémrácsra kiterjedően többletenergiával rendelkező elektronok lesznek

jelen, melyek többletenergiájukat a környezetnek, jelen esetben a kezünknek adják át, leggyakrabban hőenergia formában.

A fémek megmunkálhatósága elsődlegesen attól függ, hogy az adott fém elemi cellája milyen. Erről később részletesebben is lesz szó. Vannak olyan fémek, melyek jól nyújthatóak, kalapálhatóak, vagyis jól megmunkálhatóak. Ilyen például a réz. Vannak olyanok is, melyek eléggé ridegek, törékenyek, például a nyersvas. A fémek megmunkálhatóságának az az oka, hogy mechanikai behatásra (például ütésre) az atomsíkok képesek úgy eltolódni, hogy a környezetük nem változik meg. Ez azt jelenti, hogy az atomok elmozdulnak, de nem válnak el egymástól, csak a helyük változik meg, de ez a rács szempontjából lényegtelen, hisz az elmozdult atom helyét ugyanolyan atomok veszik át.

Keménység szempontjából megkülönböztetünk puha és kemény fémeket. Vannak olyan fémek, amelyek annyira puhák, hogy késsel vághatóak, mint például a nátrium. Azonban vannak olyanok is, melyekkel eléggé kemények, mint például a króm vagy a wolfram.

A fémek sűrűsége az olvadásponthoz hasonlóan széles skálán változik. Gyakorlati szempontból azonban megkülönböztetünk könnyű- és nehézfémeket. A könnyűfémek halmazát azok a fémek alkotják, melyek sűrűsége 5 g/cm^3 alatt van. Ilyenek például az s mező fémek.

Vannak olyan fémek, melyek könnyebbek a víznél, vagyis sűrűségük 1 g/cm^3 -nél kisebb (úsznak a víz tetején, pl. K).

Nehéz fémeknek olyan fémeket nevezünk, amelyek sűrűsége nagyobb, mint 5 g/cm^3 . Az ilyen fémek többsége a d mezőben található, de nehézfém például az ón, vagy az ólom is.

A fémrács elemi celláinak a jellemzése (ISMÉTLÉS)

A fémek kristályosodáskor alapvetően három elemi rács típusba képesek rendeződni, vagyis fémrácson belül ezt a hármat különböztetjük meg:

Lapon középpontos kockarács	Térben középpontos kockarács	Hexagonális (hatszöges) rács
<p>Ilyen rácsszerkezettel rendelkezik az Au, Ag, Pb, Cu, Al, a vörös izzású vas stb. Az ilyen rácsszerkezetű fémek a legjobban megmunkálhatóak. Az elemi cellában az atomok egy kocka csúcaiban és a lapok középpontjában helyezkednek el. Egy atomot 12 másik vesz körül (6 vele egy síkban, 3-3 alatta illetve felette), vagyis a koordinációs szám 12. A legszorosabb illeszkedést ebben a fémrácsban éri el a fématomok.</p>	<p>Ilyen elemi cellával rendelkezik többek között a Cs, W, Li, Na, Ba, Rb, Cr, K. Ez az elemi cella nem a legszorosabb illeszkedést biztosítja a fématomtörzsek számára, ugyanis itt egy atom a kocka térbeli közepén, a többi pedig a csúcaiban helyezkedik el. A koordinációs szám 8. Megmunkálhatóságuk nem a legjobb. A vas is ilyen szerkezettel rendelkezik szobahőmérsékleten. Megmunkálhatóság javítása érdekében vörös izzásra hevítik, és úgy kovácsolják. Az izzás hőmérsékletén a vas rácsszerkezete átalakul lapon középpontossá-</p>	<p>Ez egy olyan hatszögalapú hasáb, amelynek a lapjain 7-7, a közepén pedig 3 atom helyezkedik el. Ebben a cellatípusban a fématomok viszonylag szoros illeszkedése biztosítva van, a koordinációs szám 12. Ilyennel rendelkezik a Co, Ni, Zn, Mg.</p>

Ötvözetek

Sajnos a **legtöbb fém nem alkalmas arra, hogy elemi állapotban felhasználják őket** a megfelelő célokra. Lehetnek túl ridegek, vagy épp korrózióra nagyon hajlamosak, de más okok is közrejátszhatnak.

A megoldás az ötvözésben rejlik. Fémeket fémekkel, de nemfémekkel is lehet ötvözni. Az ötvözésnek óriási gyakorlati jelentősége van. **Célja általában a fémek általános tulajdonságainak a javítása** (például a keménység növelése, a megmunkálhatóság javítása, a korrózió elleni védelem biztosítása, az áramvezetés javítása, a szakítószilárdság növelése stb.). Vannak azonban olyan esetek is, amikor csak egy speciális tulajdonság javítása érdekében ötvöznek, ilyenkor a többi tulajdonság javulása vagy romlása lényegtelen. Ilyen például a szupravezetés (szinte 0 Ohm ellenállással való vezetés) kialakítása, de jó példa az extra keménység kialakítása is (főleg harci járművek esetében).

Az ötvözetek fémes anyagok, minimum két komponensből állnak és az egyik komponens mindenképp fém. Nem tekinthetők vegyületnek, bár van közöttük olyanok, melyek atomjai meghatározott arányban van jelen. Az ötvözetek általában a következő kategóriák szerint csoportosíthatók:

- **vegyület típusú ötvözetek**
- **eutektikus ötvözetek**
- **szilárd oldat típusú ötvözetek**

Vegyület típusú ötvözetek

Az ilyen ötvözet típusokat intermetallikus fémvegyületeknek is szokás mondani. Jellemző rájuk, hogy az alkotók állandó anyagmennyiség-aránnyal leírhatók (de nem sztöchiometrikusak). Számos példájuk ismert: Ni_3Al , CuZn , Fe_3C stb.

Eutektikus ötvözetek

Ilyen ötvözet típus akkor jön létre, amikor **két fém olvadéka** (meghatározott arányban) egymásban oldódik, azonban szilárd állapotban egymás mellett kristályosodnak ki. Ilyenkor úgynevezett eutektikum keletkezik.

Mondhatni, hogy az eutektikum **két fém heterogén keveréke**. Az egymás melletti kikristályosodás egyik fontos oka az, hogy az **ötvözetet alkotó fémek rács típusa jelentősen eltér**. Ezekre az ötvözetekre jellemző, hogy az **egyik fém jelenléte csökkenti a másik olvadáspontját**, vagyis az **eutektikumok olvadáspontja alacsonyabb, mint az őket alkotó legalacsonyabb olvadáspontú fém olvadáspontja**. Példa a Mg-Sb eutektikum, mely úgy jön létre, ha Mg 60%-ban, Sb 40 %-ban van jelen az olvadékban. Másik érdekes példa a forrasztóón.

Szilárd oldat típusú ötvözetek

Ennél az ötvözet típusnál az **egyik komponens beépül a másik kristályszerkezetébe, egy új, homogén, közös kristályos fázist hozva létre ezzel**. Két csoportba oszthatók:

- helyettesítéses (szubsztitúciós) ötvözet
- intersticiális (rácsközi) ötvözet

A **helyettesítéses ötvözetek** esetében az **alkotó komponensek tulajdonságai** (hasonló rács típus és atomméret) **hasonlóak**. Ilyenkor, mivel az atomok sugara közel megegyező, az **egy-egy alkotó atomjai képesek egymást helyettesíteni a kialakuló ötvözet rácsában**. Ilyen például az arany-ezüst, réz-nikkel, króm-nikkel ötvözete.

Az **intersticiális ötvözetek** esetén az **alkotók atomméretei között jelentős különbség van**. Az egyik atom mérete jóval nagyobb a másikénál. Ilyenkor a **kisebb atom be tud férkőzni a nagyobb rácsában lévő rácsközi hézagokba**. Fontos példa erre a **palládium vagy platina hidrogénnel alkotott ötvözete**. Ennek a jelentősége azért nagy, mert a szerves kémiában a katalitikus hidrogénezést az teszi lehetővé, hogy a hidrogén kis méretéből adódóan beférkőzik a fent említett fémek rácsába, miközben gyengül a két hidrogén között lévő

kovalens kötés (akár atomizálódni is tudnak), és jóval reaktívabbá válik, képes lesz telíteni a telítetlen kötéseket.

Fémek előállítására használatos módszerek

A legtöbb fém sajnos **nem fordul elő elemi állapotban a természetben** (a nemesfémek kivételek). Mivel az iparnak nagy mennyiségű nyersfémre van szüksége, ezért különféle eljárásokat dolgoztak ki a tudósok fémek ipari előállításának céljából. Amelyik fém előfordul elemi állapotban is (pl. arany) azt egyszerűen bányásszák, a többit általában a következő módszerek valamelyikével állítják elő.

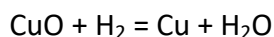
- **fém előállítása kémiai redukcióval (szenes, hidrogénes, termit reakció)**
- **elektrolízissel (olvadék vagy oldat elektrolízis)**
- **termikus bontás**

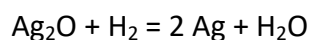
Fém előállítása kémiai redukcióval (szenes, hidrogénes, termit reakció)

Az iparban gyakran használatos előállítási módszer. Alapját az képezi, hogy valamilyen redukálószerrel a fémet redukálják. A redukálószer fajtája szerint megkülönböztethetünk:

- **hidrogénnel való redukciót;**
- **szénnel való redukciót;**
- **termit reakción alapuló redukciót**

A három módszer elve hasonló, csak a redukálószer anyagi minőségében, és ebből adódóan a kivitelezés formájában különböznek. **A hidrogén képes a pozitív potenciálú fémeket vegyületeiből kiredukálni.** Ezt a korábban jól megismert szabály (nagyobb standardpotenciálú rendszer oxidáltabb alakja lép reakcióba a kisebb standardpotenciálú redukáltabb alakjával) magyarázza.





A szén egy erős redukálószer, hiszen könnyen tud oxidálódni, és a belőle képződő oxidált alak (a CO_2) egy meglehetősen stabil forma. Fémek előállításánál leggyakrabban ezt használják redukálószerként. Magas hőmérsékleten számos fém előállítható a segítségével. Legfontosabb példa talán a vasgyártás, amelyről még a későbbiekben részletesebben is szó fog esni.

Termit reakció alatt általában például az alumínium által végrehajtott redukációs folyamatokat is értik (melyben egy fém oxidjából a fém előállítódik). Azonban a valóságban redukálószerként alumínium helyett más fémet is lehet használni, például cinket vagy magnéziumot. A **termitreakció lényege a fémek egymáshoz viszonyított oxidáló-redukáló tulajdonságán alapszik**. Épp ezért fontos, hogy a vegyületben lévő (előállítani kívánt) fém standardpotenciálja nagyobb legyen, mint annak a fémnek (pl. Al) a standardpotenciálja, amelyik a redukálószer szerepét tölti be. Ily módon például titán, wolfram is előállítható.

Fémek előállítása elektrolízissel

Ezt a fajta módszert előszeretettel használják számos fém előállításánál. **Vannak olyan fémek, melyek előállítása az elektrolízis nélkül elképzelhetetlen lenne**. Ilyenek például a **nagyon negatív standardpotenciálú fémek**, melyeket a fent említett redukációs folyamatokban nem nagy eredménnyel lehetne előállítani, hiszen ők maguk is erős redukáló hatású anyagok. Ennek a módszernek két fajtája is használatos a gyakorlatban:

- **olvadékelektrolízis**
- **oldatelektrolízis**

Olvadékelektrolízis esetén egy fém valamilyen vegyületét (pl. oxidját, halogenidjét) **megolvasztanak**, vagyis áram vezetésére alkalmassá teszik. A kapott masszát pedig a megfelelő elektródok között elektrolízisnek vetik alá. A gyakorlatban például az alumíniumot így állítják elő.

A másik, az oldatos módszer nagyon hasonló. Ebben az esetben **az adott fém egy vízoldható vegyületéből egy megfelelő töménységű oldatot készítenek**, majd speciális elektródok között (pl. higanyelektród) szintén elektrolízisnek vetik alá. Legtöbb esetben a speciális elektród azért kell, mivel vizes oldatról van szó, vagyis a nagyon negatív standardpotenciálú fémek nem fognak leválni sima grafitelektródok között. Emiatt olyan elektródokat alkalmaznak, amelyek a vízbontást energetikailag kedvezőtlené teszik, és így az adott fém leválása kedvezővé válik.

Elektrolízis által nagy tisztaságú fém állítható elő. Van azonban egy másik előnyös tulajdonsága is ennek a módszernek. **Segítségével nagyon vékony, egyenletes eloszlású fémbevonatok is készíthetők. Számos fémet is tisztítanak ily módon (ez a raffinálás pl a réz is így tisztítják)**

Fémek előállítása termikus bontással

Ez egy meglehetősen **drága módszer**, emiatt nem sűrűn alkalmazzák. Abban az esetben viszont igen hasznos lehet, amikor nagyon **nagy tisztaságú fémre** van szükség. A módszer lényege az, hogy az **előállítani kívánt fémnek egy olyan vegyületét hozzák létre, amely termikusan instabil, vagyis hő hatására könnyen bomlik**. A létrehozott vegyületet majd hőmérséklet hatására bontják. Termikusan instabil fémvegyületek lehetnek például:

- egyes fénoxidok (HgO)
$$2 \text{HgO} = 2 \text{Hg} + \text{O}_2$$
- egyes fém-karbonilok (pl.: Ni(CO)₄)
- egyes fém-jodidok (TiI₄)

Korrózióvédelem

Számos fém, köztük például a vas, levegőn állva különböző oxidációs folyamatok lévén megrongálódik, vagy teljesen tönkremegy. **Korrózióknak nevezzük azokat a folyamatokat, amely során különböző kémiai és elektrokémiai reakciók hatására a fémek megrongálódnak vagy teljesen tönkremennek.** A korróziós folyamatok a fémek felületéről kiindulva haladnak befelé. Emiatt felhasználhatóságuk korlátozódik.

A korrózióra való hajlam kapcsolatban áll a fémek standardpotenciál-értékeivel. **A nagyon negatív standardpotenciálú fémek (alkálifémek) olyannyira hajlamosak korrodálódni, hogy őket levegőtől elzártan, petróleum alatt kell tárolni.** Azonban pusztán a standardpotenciál-értékek alapján nem lehet pontosan következtetni arra, hogy egy adott fém ellenáll-e a korrózióknak vagy sem. Jó példa erre a cink, melynek standardpotenciál-értéke $-0,76\text{ V}$, mégis ellenáll a környezeti hatásoknak. **A korrózióra való hajlam a fémek felületén kialakuló oxidrétegtől is függ, mondhatni: főleg ettől függ. Ha egy fém felületén jól tapadó, sűrű, masszív oxidréteg alakul ki, amely képes ellenállni a környezeti hatásoknak, akkor ez megvédi a fémet a teljes oxidációtól.** Az ilyen fémekre azt mondjuk, hogy korrózióknak ellenálló fémek. Számos fém felületén csak **laza oxidréteg** képes kialakulni. Ez **nem védi kielégítően a fémet** a környezeti hatásoktól, így ezek a fémek a korrózióknak nem tudnak ellenállni.

Kiegészítés és érdekesség: fontos, hogy a korrózió nem feltétlenül oxigénnel való reakciót jelent, hiszen például a szabadban tárolt fémeszközök nem csak a levegő oxigénjével léphetnek reakcióba, hanem egyéb légkörben, környezetben található anyaggal is (légszennyezők, víz, savak, stb.). Ennek megfelelően a fém felületén kialakuló „réteg” sem feltétlenül oxidréteg, lehet például szulfid (például az ezüst esetében) karbonát (réznél) vagy akár fluorid is (nikkel). Igaz azonban, hogy a korrózióra való hajlam a kialakuló felületi réteg szerkezetétől függ, ha a felület tömör szerkezetű, akkor elzárja a fémet a további oxidációtól.

A korrózió megakadályozása érdekében számos módszert dolgoztak ki. Lehetőség nyílik a megvédendő fém felületének közvetlen védelmére, valamint ötvöztetésére. Ötvöztetés során az adott fémből különböző segédanyagok segítségével olyan ötvözetet készítenek, amely vagy teljesen, vagy nagymértékben képes ellenállni a korrózióknak. Ilyen például a rozsdamentes acél (a nyersacélt krómmal ötvözik).

A felületvédelemre számos módszert találtak ki.

- **bevonás nemfémes anyagokkal.** Ilyen módszer a például a festés, szinterezés, lakkozás, zománcreteg felvitele.
 - A szinterezés (helytelenül szinterelésnek is nevezik időnként) vagy porfestés egy speciális festési eljárás, nem a zománccos eljárások gyűjtőneve. *Szinterezésnél a bevonandó fémre az elektrosztatika jelenségén alapuló módszerekkel egy festékpór bevonatot visznek fel. A por felvitele után a fémtárgyat kemencében megmelegítik, ekkor a felvitt por megolvad, kémiai szerkezete összefüggővé válik (térhálósodik) és közben egyenletesen befedi a terméket. Az egyéb, fémek festéséhez használt eljáráshoz (festékszórás, mázolás, stb.) képest nagyságrendekkel egyenletesebb és tartósabb védőréteget tudunk így kialakítani.*
- **Nagyobb standardpotenciálú, védőoxidréteggel rendelkező fémet is lehet bevonatként használni** (fémbevonat készítése). Ily módon a külső oxidréteggel rendelkező fém megvédi a bevont fémet. Ilyen például a fehér bádog, melynek esetében vasat ónnal vonnak be. (Itt probléma lehet, hogy ha a védőréteg megsérül és a vas érintkezik az ón(II)-ionokkal, akkor a korróziós folyamatok felgyorsulnak és a vas hamar tönkremegy, ugyanis egy helyi elem alakul ki, melynek anódja az elemi vas és katódja az ón(II)-ion)
- Lehetőség van arra is, hogy a **megvédendő fém felületén lévő védőoxid-réteget megvastagítják. Ezt az eljárást eloxálásnak** (elektrokémiai oxidáció) **hívják**, melynek során a fémet anódnak kapcsolják egy elektrolizáló cellában, és azt elektrolizálva vastagítják meg a fémet védő oxidréteget.

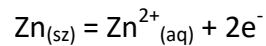
A fent említett felületvédelmi módszerek azonban hosszú távon nem a leghatásosabbak. Ha a védőréteg megsérül, akkor az addig védett fém újra képes korrodálódni. Ezeket a módszereket ezért **passzív felületvédelemnek hívjuk**.

Aktív védelem során a védőréteg megsérülése után is védve van az adott fém. Ezek az eljárások helyi elem kialakulásán alapulnak. Ilyenkor a megvédendő fémet katódként kapcsolják.

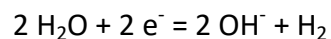
Egyik lehetőség **olyan fémmel fémbevonat készítése, amely a megvédendő fémnél reaktívabb** (kisebb standardpotenciálú). Ez a **horganyozás**. Ilyen például a horganyozott bádog. Előállításánál **vasat cinkkel vonnak be**. Ha a cink védőréteg megsérül, a vas akkor

is védve van, mindaddig, amíg található a felületén cink. A vas azért nem rozsdásodik, amíg jelen van a cink, mert ő a helyi elem katódja, vagyis az az elektród, ahol a redukció történik.

Egy nedves környezetben lévő sérült horganyozott bádoggal esetén a kisebb standard elektródpotenciálú cink lesz az anód, ő oxidálódik:



A nagyobb standard elektródpotenciálú vas (katód) felületén az elektrolit oldat valamely komponense redukálódik, például a víz vagy enyhén savas környezetben oxónium ionok:



A katódos fémvédelem a másik aktív védelmi módszer. Ebben az esetben a helyi elemet nem felületkezeléssel alakítják ki. **A megvédendő fémtárgyat fémes vezető által egy nála kisebb standardpotenciálú fémhez kötik.** Ebben az esetben is a megvédendő fém a helyi elem katódja, vagyis az az elektród, ahol a redukció történik (szintén az elektrolitoldat valamely komponense redukálódik, pl.: víz). Az anód az a fém lesz, amelyiknek kisebb az elektródpotenciálja, így ez a fém fog átadni a katódnak elektronokat. Az anód folyamatosan fogy, ezért időnként pótolni kell. A katódos fémvédelmet leggyakrabban vízvezetékcsövek és hajók fémszerkezeteinek a védelmére használják.