

Dinâmica da rede de vidros metálicos: aplicações cotidianas

Madan Mohan Shukla *

- **Resumo:** Apresentamos aqui um relato elementar sobre a formação, as ligações atômicas e a estrutura de vidros metálicos.

Unitermos: Vidros Metálicos, Forças Interatômicas, Pseudopotencial, Interação Efetiva entre dois Corpos.

Abstract: We present here an elementary report on the formation, bending and structure of metallic glasses.

Keywords: Metallic Glasses, Interatomic Forces, Pseudopotential, Effective two-body Interaction.

I. Introdução

Quando há quarenta e dois anos atrás, foram produzidos os primeiros vidros metálicos condensando o vapor sobre um substrato, eles foram considerados meramente como curiosidades de laboratório. Seis anos mais tarde, Klement¹ e co-autores demonstraram que é possível produzir ligas metálicas amorfas por intermédio do resfriamento rápido do líquido, de maneira semelhante à produção de vidros convencionais. A investigação das propriedades físicas e químicas destes vidros metálicos provaram seus usos tecnológicos, os quais são devido a uma única combinação do comportamento metálico e vítreo. Nos últimos vinte anos, foram produzidos muitas ligas metálicas no estado amorfo, e, agora são entendidas como muito próximas aos líquidos metálicos (exceto, claro, líquidos metálicos puros). Este entendimento depende das condições termodinâmicas que favorecem esta desordem relativo ao estado cristalino e sobre as condições cinéticas que inibem a nucleação para a estrutura cristalina. Nós não iremos nos ater aos fatores cinéticos da formação

* Professor Assistente Doutor no Departamento de Física da Faculdade de Ciências / UNESP - Câmpus de Bauru.

1. W. Klement; R.H. Willens and P. Duwez, *Nature*, 187, 109 (1960).

2. B.C. Giessen e C.N.J. Wagner *Liquid Metals - Physics and Chemistry*, New York, 1972.

do vidro; nosso interesse principal está nas condições termodinâmicas. É comum falar da estabilidade do vidro metálico. Isto não é completamente correto: vidros não estão num estado termodinamicamente estável, mas são somente metaestáveis com respeito ao estado termodinâmico. Geometricamente, o problema em questão pode ser descrito em termos de uma configuração espacial C_N de $3N-6$ variáveis, N sendo o número de átomos do sistema ou o número de átomos no modelo que nós usamos para descrever o sistema.

É claro que é impossível fornecer a completa configuração do espaço para um mínimo na energia configuracional. Nós devemos ter uma idéia de onde começar. Duas correlações muito importantes são particularmente úteis para facilitar nosso início. Assim sendo, os diferentes modelos microcristalinos podem ser definitivamente substituídos pelos modelos homoganeamente desordenados. A correlação entre o vidro e um líquido muito estável serve como um ponto de partida para as várias tentativas de se construir o modelo. Depois de muitos refinamentos introduzidos nos últimos anos, os modelos de empacotamento (preenchimento) para o estado vítreo, permitiram reproduzir com precisão os dados de difração, mas eles não explicam satisfatoriamente a estabilidade do estado vítreo. Evidentemente, a necessidade mais urgente é uma descrição realística das interações interatômicas. Aqui, a correlação entre formação de vidros e a formação de certas classes de compostos cristalinos estequiométricos é de muita utilidade. É claro, então, que a teoria microscópica da estrutura e estabilidade de compostos cristalinos intermetálicos não é muito mais avançada que a teoria das estruturas amorfas. Somente em alguns casos especiais onde algum progresso tem sido alcançado recentemente é possível calcular quanticamente a força de ligação. Foi uma coincidência muito feliz que justamente quando foram publicados os primeiros cálculos em estruturas de esferas rígidas formadas por ligas de metais simples, foi reportada a produção do primeiro vidro metálico livre de metais de transição. Isto abriu o caminho da teoria microscópica da formação do vidro.

A correlação entre a formação de vidro e a formação de certos tipos de compostos cristalinos estequiométricos é dupla: Giessem e Wagner² afirmaram que a formação de fases amorfas possuem, estruturas complexas com altos números de coordenação e posições atômicas amplamente diferentes. Exemplos são as fases μ e σ e as fases C_{16} -CuAl₂ e CuMg₂. Por outro lado, Polk e Gissen³, mostraram que a existência de vários tipos de compostos intermetálicos muito estáveis numa parte do diagrama de fase está no mesmo senso de complementação para a formação do vidro em outro intervalo de concentração. Se nós perseguirmos esta correlação, nós encontraremos que os vidros metálicos podem ser classificados, tentativamente, em três grupos principais: o primeiro contém o novo vidro clássico metal de transição - metalóide (T - M); os exemplos são Fe - B, Pd - Si, etc. No caso extremo nós podemos incluir o Rb - O e Cs - O. As estruturas cristalinas típicas desta classe são a Fe₃C (cementita); Fe₂P e MnP. A característica comum destas redes é que o sitio do metalóide é ocupado somente por metais de transição, na forma de prismas trigonais suavemente distorcidas. De novo, as estruturas anticluster dos subácidos de Rb e Cs com sua coordenação octaedral do oxigênio por átomos alcalinos são facilmente

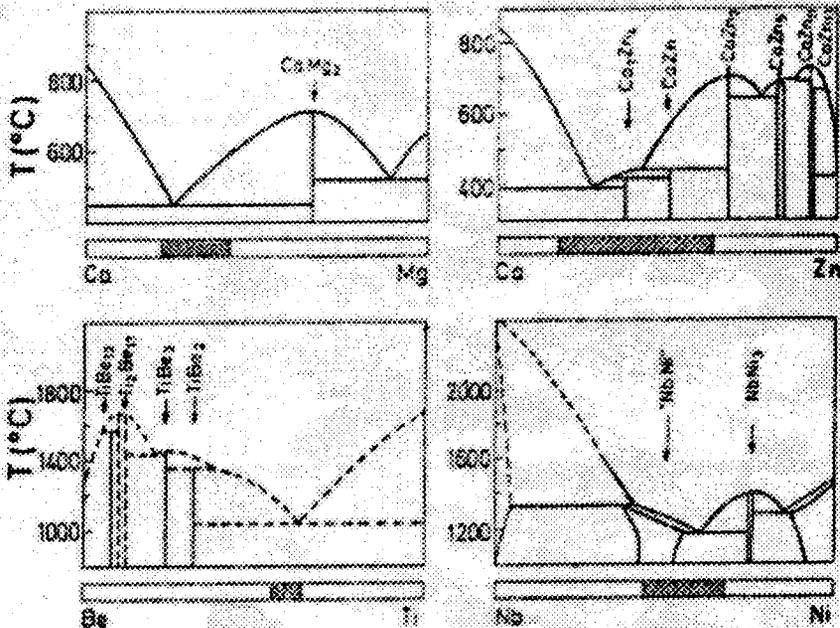
3. D.E. Polk and B.C. Giessem, *Metallic Glasses*, Ohio, 1978.

interpretadas por este esquema. Por outro lado, esta unidade estrutural persiste sobre um largo intervalo de concentrações, sugerindo que eles possuem estabilidade considerável. Um modelo estrutural baseado no empacotamento aleatório de tais unidades prismáticas trigonais compostas por átomos simples foi proposto recentemente.

Os vidros metálicos simples (S - S), por exemplo Mg - Zn, Ca - Mg, Ca - Al, Mg - Cu; metal simples - metal de transição (S - T), por exemplo, Ti - Be, Zr - Be; metal simples - terra-rara (S - R), por exemplo, La - AL, La - Ga e metal de transição - terra-rara (T - R), por exemplo, Gd - Co, Tb - Fe, formam um segundo grupo.

Os vidros formados somente por metais de transição (T - T), por exemplo, Nb - Ni e Cu - Zr constituem um terceiro grupo.

A figura abaixo mostra os diagramas de composição de todas as três classes de formação das ligas vítreas.



II. Interações interatômicas em ligas binárias

Vamos apresentar o caminho a ser seguido para calcularmos um diagrama de fase:

- 1) Calcular os potenciais atômicos auto-consistentes de seus componentes
- 2) Supor a composição
- 3) Supor a estrutura atômica possível
- 4) Supor as constantes da rede
- 5) Superpor os potenciais atômicos, calcular a estrutura de bandas auto-consistente e a energia total
- 6) Repetir os itens 4) e 5) para valores diferentes das constantes da rede para determinar seus valores de equilíbrio
- 7) Repetir 3) a 6) para outras estruturas possíveis
- 8) Repetir 2) a 7) para outras concentrações.

Como resultado final deste procedimento, nós obtemos as entalpias das possíveis fases das ligas para $T = 0K$ e numa dada pressão como função da concentração.

III. Pseudopotências para sistemas binários

A teoria de pseudopotencial contribuiu de maneira bastante significativa na teoria microscópica da ligação, da estrutura atômica, da transição de fase das propriedades vibracionais e eletrônicas de metais simples. O progresso na aplicação deste esquema em ligas, comparativamente, foi mais suave. Isto em relação com o fato de que o pseudopotencial é considerado como uma propriedade puramente atômica, a qual é, exceto para efeitos de blindagem de elétrons de condução, independente das vizinhanças atômicas. Na realidade, o pseudopotencial é uma propriedade coletiva, a qual descreve o espalhamento dos elétrons por um átomo num dado meio efetivo, isto é, o potencial médio de todos os outros íons e elétrons no metal.

IV. Potencial de Pares Efetivos

Os potenciais interatômicos seguem a redistribuição da carga blindada. A mudança na parte devido ao curto alcance é equivalente a uma compressão do íon mais eletropositivo e uma suave expansão do íon eletronegativo. Este é um efeito que é bem conhecido na literatura metalúrgica como a compressão química. Os efeitos apresentados aqui existem em todas as ligas, mas eles são certamente mais claros em ligas com diferenças na eletronegatividade e densidade de elétrons.