

## EFEITOS DAS TERRAS RARAS Y, Gd E Sm NA TENDÊNCIA À FORMAÇÃO DE AMORFO E NA CRISTALIZAÇÃO TÉRMICA EM LIGAS A BASE DE ALUMÍNIO

L. C. R. Aliaga<sup>1</sup>, G. P. Danez<sup>2</sup>, C. Bolfarini<sup>1</sup>, C. S. Kiminami<sup>1</sup>, W. J. Botta<sup>1</sup>  
Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[aliaga@ufscar.br](mailto:aliaga@ufscar.br),

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar),

*Ligas amorfas à base de Al representam uma importante família de metais e uma grande atividade científica tem sido dedicada a determinar as principais características tanto de tendência à formação de amorfo (TFA) quanto de cristalização a fim de se ter um completo quadro visando possíveis aplicações tecnológicas. Na atualidade é bem conhecido que ligas amorfas são formadas em sistemas ternários Al-RE-TM, em que RE é uma terra rara e TM um metal de transição. Neste trabalho se apresentam resultados da pesquisa nas ligas Al<sub>85</sub>Ni<sub>10</sub>RE<sub>5</sub>, RE = Y, Gd e Sm. Fitas amorfas foram processadas em melt-spinning sob as mesmas condições e posteriormente caracterizadas por difração de raios-x (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados mostram apreciáveis diferenças microestruturais em função das diversas terras raras sendo cristalina para o Y, nanovítrea para o Gd e totalmente amorfa para o Sm.*

**Palavras chave:** Ligas amorfas, tendência a formação de amorfo, cristalização térmica, ligas de alumínio.

### INTRODUÇÃO

Materiais com estrutura amorfa representam uma nova e importante família de materiais metálicos com promissoras aplicações tecnológicas. Desde seu descobrimento em 1960<sup>(1)</sup> um grande número de sistemas formadores desta nova classe de estrutura tem sido desenvolvidos com ênfase em sistemas a base de materiais tradicionais em engenharia tais como Fe<sup>(2, 3)</sup>, Ni<sup>(4, 5)</sup>, Cu<sup>(6, 7)</sup>, Mg<sup>(8, 9)</sup>, Ti<sup>(10, 11)</sup> e Al<sup>(12)</sup>. Embora seja difícil se obter amostras maciças de ligas com estrutura amorfa a base de Al, estes sistemas vêm sendo amplamente explorados por apresentarem características especiais tais como alta resistência mecânica<sup>(13)</sup>, baixa densidade específica, boa relação de peso/volume e alta resistência a corrosão<sup>(14)</sup>.

A formação de uma estrutura amorfa em ligas de Al, a partir de um líquido, de maneira geral, precisa de altas taxas de resfriamento e de uma atmosfera limpa, isto

é, com mínimos teores de oxigênio. A mínima taxa de resfriamento necessária para que isso ocorra é chamada de taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) e varia de acordo com o material, dependendo de suas características químicas e termodinâmicas. Em qualquer processo de solidificação, contudo, a taxa crítica de resfriamento é aquela mínima necessária para que a cristalização seja evitada e o líquido permaneça num estado super-resfriado até alcançar uma viscosidade elevada o suficiente para que nenhuma força externa seja capaz de fazê-lo fluir em tempos de observação usuais.

Para a obtenção de materiais nano-estruturados existem diversas rotas de processamento não convencionais tais como, moagem de alta energia <sup>(15)</sup>, condensação a gás <sup>(16)</sup> deformação plástica severa <sup>(17)</sup>, e solidificação rápida <sup>(18)</sup>. Em ligas metálicas, de maneira geral, a técnica mais usada é a solidificação rápida, onde é possível obter diretamente a partir do líquido, ligas amorfas ou nano-estruturadas. As ligas amorfas por sua vez, podem ser precursoras na obtenção de nano-compósitos quando o material é submetido a tratamentos térmicos controlados para cristalização de nano partículas <sup>(19)</sup> de fases estáveis ou metaestáveis.

Ao longo dos anos, e produto da intensa atividade científica, foram descobertos diversos mecanismos de melhora da resistência mecânica das ligas, segundo estes mecanismos vários tipos de ligas de alta resistência à base de Al foram produzidos. Na atualidade é bem conhecido que essas ligas têm sido desenvolvidas a partir do uso dos seguintes mecanismos <sup>(20)</sup>: (1) solução sólida, (2) precipitação, (3) refinamento do tamanho de grão, (4) dispersão de reforços, (5) endurecimento e (6) reforço de fibra. No entanto, o uso desses mecanismos de reforço convencional conduz a um limite de resistência à tração de 500 a 600 MPa em temperatura ambiente. Por conseguinte, a fim de desenvolver novos tipos de ligas à base de alumínio com maior resistência à tração, o uso de diferentes mecanismos de reforço parece ser essencial.

Estudos sistemáticos mais recentes sobre o desenvolvimento de ligas de alta resistência mecânica à base de Al pela adição de efeitos de fase fora do equilíbrio foram realizados. Em particular, grande atenção tem sido dada às estruturas não-periódicas que consiste de fase amorfa, quasicristalina, fases metaestáveis e/ou a mistura dessas.

A partir do final da década dos 80, Inoue e colaboradores, no Japão, conseguiram encontrar ligas amorfas à base de Al, com alta resistência à tração superior a 1200 MPa <sup>(21)</sup>. Posteriormente, foi observado <sup>(22)</sup> que a dispersão

homogênea de nano partículas de Al-fcc em uma matriz amorfa causa um aumento drástico na resistência à tração indo para 1560 MPa, que é três vezes maior do que o nível das ligas convencionais à base de Al de alta resistência. Desde então, crescente interesse científico tem sido voltado para o desenvolvimento de novas ligas e processos.

As estruturas fora de equilíbrio podem ser classificadas nas seguintes categorias: (1) fase amorfa única, (2) nanoestruturas de Al-fcc e os compostos intermetálicos obtidos pela cristalização de uma fase amorfa, (3) estrutura de Al-fcc parcialmente cristalizado em nano-escala embutido em matriz amorfa, (4) Estrutura nano-quasicristalina que consiste em nano-partículas quasicristalinas rodeadas por uma fase de Al-fcc sem contornos de grão, (5) coexistência de fases nano-granulares de amorfo e Al-fcc e, (6) Al-fcc nano-granular embutido em fase amorfa. Estas ligas fora de equilíbrio à base de alumínio apresentam propriedades mecânicas muito superiores em comparação com as convencionais ligas cristalinas.

As ligas amorfas podem ser divididas em dois tipos de sistemas: metal-metal e metal-metalóide. Entre esses sistemas de ligas os sistemas Al-Ln-MT <sup>(21,23)</sup> e Al-ETM-LTM <sup>(24)</sup> (Ln = lantanídeos, TM = metais de transição, ETM = metais de transição dos grupos IV a VI e, LTM = metais de transição dos grupos VII e VIII) são mais importantes devido às ligas apresentarem maior resistência à tração e sua pesquisa se torna cada vez mais interessante. Ligas amorfas com concentrações de Al de aproximadamente 85% nos sistemas Al-Ln-TM exibem transição vítrea ( $T_g$ ), seguida por uma região de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) na faixa de temperatura abaixo da temperatura de cristalização ( $T_x$ ), embora  $\Delta T_x$  é bastante estreito, inferior a 30K <sup>(25)</sup>. Na região de líquido super-resfriado o material apresenta fluxo viscoso e nesta faixa de temperaturas ele pode ser processado com adequadas taxa de deformação em produtos finamente acabados.

Em geral, ligas amorfas ricas em Al se cristalizam através de vários eventos, sendo na sua ampla maioria, a primeira fase a se precipitar Al-fcc seguido pela decomposição da matriz amorfa para compostos intermetálicos. Diversos estudos mostram que quando se muda a taxa de resfriamento é possível obter estruturas mistas em escala nanométrica, em geral composto por partículas de Al-fcc, com diferentes tamanhos, embutidos na matriz amorfa <sup>(26)</sup>. O que acontece neste processo é a variação da fração em volume do das nano-partículas de Al-fcc em função da taxa de resfriamento também como o tamanho destas partículas. Este

processo conduz a um aumento na resistência à tração atingindo seu máximo valor em 1560 MPa em aproximadamente 25% de Al-fcc com tamanho de grão entre 3 – 5 nm.

Há uma mudança sistemática nas estruturas partindo de Al + composto intermetálico → Al + quasicristal icosaedral → Al + amorfo → Al totalmente amorfo, com a diminuição do número de grupo de elemento de metal de transição. Essa mudança sistemática na estrutura rapidamente solidificada é devida, possivelmente, à diminuição no número de grupo do elemento metálico de transição causar um aumento na capacidade de formação de um líquido super-resfriado estável por um aumento na razão do tamanho atômico e pelo calor de mistura negativo.

A mais fácil formação de estrutura amorfa e/ou nano-quasicristalina é encontrada em várias categorias de composições ricas em Al acima de 80%, em Al-Ln e binário Al-TM, e Al-Ln-ETM, Al-Ln-LTM e Al-ETM-LTM sistemas ternários por *melt-spinning*. Este artigo relata as pesquisas realizadas em ligas AlNiRE sendo RE = Y, Gd e Sm, sua análise é feita em função da instabilidade topológica, do tipo de cluster formados no estrutura do líquido superresfriado e dos módulos volumétrico e de cisalhamento das terras raras.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados elementos químicos de elevada pureza (acima de 99,9%). Lingotes das composições selecionadas foram preparados em forno a arco elétrico em atmosfera de argônio ultrapuro e com *getter* de Ti. Fitas foram então processadas no equipamento de solidificação rápida por *melt-spinning*. As fitas obtidas foram caracterizadas utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Medidas de DRX foram realizadas no difratômetro marca Siemens, modelo D5005 utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\alpha = 1,5418\text{\AA}$ ) e varredura de 2 $^\circ$ /min, de 10 $^\circ$  a 90 $^\circ$ . A caracterização térmica foi realizada por DSC no equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 404, com taxa de aquecimento de 40  $^\circ\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera de argônio ultrapuro com fluxo de 150 ml/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas da espessura, realizadas com micrômetro de precisão de  $\pm 5\mu\text{m}$ , mostraram que as espessuras das fitas obtidas variam entre 30 e 40  $\mu\text{m}$  e largura

média de 2,5 mm. As amostras apresentam ductilidade, com resistência ao dobramento de 180 graus sem fratura, entretanto a superfície correspondente as amostras com Y são amplamente rugosas e diferente daquelas com Gd e Sm respectivamente.

A figura 1 apresenta os padrões de difração de raios-x (DRX) das fitas. Observa-se que os padrões indicam características diferentes nas três amostras. As amostras correspondentes a liga de composição nominal  $Al_{85}Ni_{10}Sm_5$  apresentam padrão típico da estrutura amorfa caracterizado pela presença de um único pico difuso. Já para as ligas  $Al_{85}Ni_{10}Gd_5$  e  $Al_{85}Ni_{10}Y_5$  os padrões apresentaram picos de difração de estrutura cristalina com picos de diferente largura que indicam as diferenças no tamanho de grão dessas estruturas das fases presentes. O Gd permite a formação de nanocristais de  $\alpha$ -Al e uma pequena fração volumétrica de fase amorfa, entanto que o Y conduz à formação de uma matriz de  $\alpha$ -Al e fases metaestáveis não identificadas.

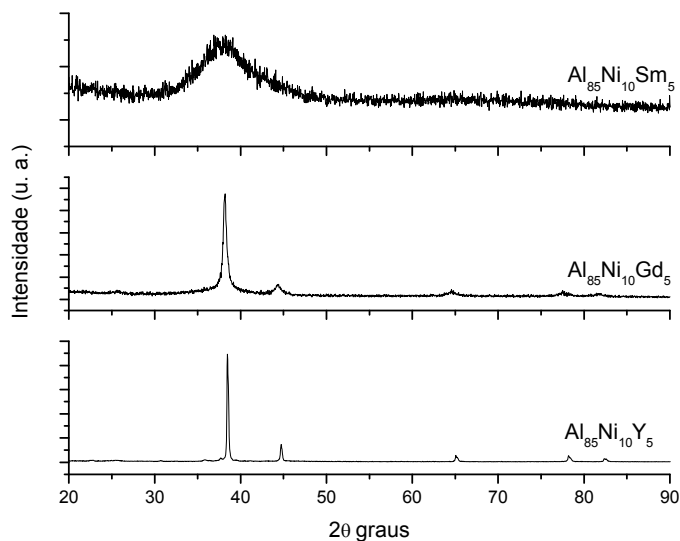


Figura 1. Diagramas de difração de raios-x correspondentes as fitas processadas em *melt-spinning*.

A diferença na estrutura, em função da terra rara, é também reforçada pelas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), das amostras em forma de fita, correspondentes as ligas de  $Al_{85}Ni_{10}RE_5$ , como se observa na figura 2. De acordo aos termogramas, é possível ver que o Sm conduz a liga a formar estrutura amorfa com maior facilidade, devido não somente a total formação de amorfo mas a evidência clara de transição vítrea; no caso do Gd a estrutura é formada pela

mistura de nanocristais de  $\alpha$ -Al e uma menor fração de fase amorfa, isto pode ser inferido de acordo com os padrões de DRX, que mostram picos com largura de meia altura relativamente grande e, das curvas de DSC que mostram a cristalização de uma fase amorfa; no caso do Y as curvas de DSC, das fitas, não acusam nenhuma transição de cristalização até a temperatura *liquidus* da liga indicando que a estrutura é totalmente cristalina, como mostraram os padrões de DRX. A Tabela 1 resume os principais parâmetros térmicos correspondentes às amostras em forma de fita das ligas estudadas.

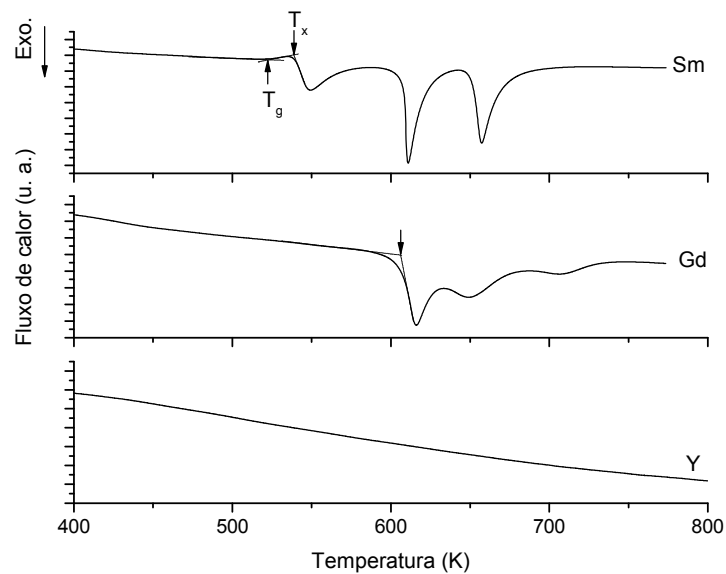


Figura 2. Termogramas de DSC a taxa de aquecimento de 40 K/mim correspondentes às fitas processadas em *melt-spinning*.

Tabela 1. Parâmetros térmicos correspondentes às ligas  $Al_{85}Ni_{10}RE_5$ , RE = Y, Gd, Sm

Elemento	Tg (K)	Tx (K)	Tl (K)	$\Delta T_x$ (K)
Y	-	-	980	-
Gd	-	605	962	-
Sm	522	538	953	16

A cristalização térmica da estrutura amorfa das ligas contendo Sm e Gd é diferente, como se pode observar pelos termogramas de DSC de ambas as amostras. No caso da liga com Sm, a cristalização é dada em três estágios após a temperatura de transição vítrea; já no caso do Gd a fase amorfa cristaliza, também

em três estágios, com o primeiro estágio em temperaturas mais elevadas e, sem antes passar por uma região de líquido superresfriado como no caso do Sm.

Estes resultados mostram, claramente, a forte influência das terras raras na tendência a formação de amorfo (TFA) nas ligas a base de Al. Neste contexto surge a interrogação, que propriedade das terras raras é a principal responsável pelo aumento da TFA nesta classe de ligas? Diversos estudos realizados em muitos sistemas de ligas formadores de estrutura amorfa <sup>(27,28)</sup> apontam a topologia do sistema como sendo o principal mecanismo responsável da formação da estrutura amorfa, contudo é difícil apontar o porquê alguns elementos são mais ou menos efetivos na melhora da TFA. A análise que segue pretende dar resposta e clarificar esta interessante questão.

Devido a que a composição química das ligas é a mesma,  $Al_{85}Ni_{10}RE_5$ , uma análise comparativa da topologia do sistema, em função da relação dos raios atômicos,  $R^* = R_c/R_e$  - em que  $R_c$  é o raio atômico do átomo do centro e  $R_e$  o raio atômico do átomo externo – considerando os valores dos raios da tabela 2 se observa que não existe uma grande diferença entre as três ligas como para induzir uma grande diferença na estrutura das mesmas, como se vê nas relações seguintes.

$$\frac{R_{Sm}}{R_{Al}} = 1,2642, \quad \frac{R_{Gd}}{R_{Al}} = 1,2582, \quad \frac{R_Y}{R_{Al}} = 1,2583 \text{ e, } \frac{R_{Ni}}{R_{Al}} = 0,8701$$

Das relações atômicas, acima estabelecidas, e de acordo ao modelo de eficiência de empacotamento atômico <sup>(29)</sup>, as terras raras conduzem à formação de clusters com número de coordenação,  $N_c$ , 17, isto é um cluster formado de 17 átomos de Al na primeira camada do cluster, centrado num átomo de Sm e, o Ni conduz à formação do cluster com  $N_c = 11$ , contudo este cluster é instável e de pouca frequência na estrutura dos materiais amorfos metálicos. Por outro lado, a relação ideal de raios atômicos para a formação dos clusters,  $N_c = 17$  é de 1,248 e de 0,884 para o  $N_c = 11$ . Estimando as diferenças em empacotamento superficial dos clusters,  $\eta_{2D}$ , <sup>(30)</sup> se tem 0,8739; 0,8789 e 0,8788 para o Sm, Gd e Y respectivamente. Estes valores mostram uma estrutura de clusters,  $N_c = 17$ , mais aberta para o Sm o que aparentemente contradiz o princípio de maior empacotamento atômico nas ligas com maior TFA e os resultados obtidos nas três ligas em estudo, contudo este paradoxo pode ser explicado como veremos em seguida. A análise topológica tradicional não conduz a uma explicação satisfatória

da TFA, por tanto uma análise de outros possíveis mecanismos responsáveis deste fenômeno é necessária.

Tabela 2. Módulos, volumétrico ( $B$ ), de cisalhamento ( $G$ ) e raio atômico ( $R$ ) dos elementos de liga. <sup>(31)</sup>

<b>Elemento</b>	<b><math>B \times 10^9</math> Pas</b>	<b><math>G \times 10^9</math> Pas</b>	<b><math>R(\text{nm})</math></b>
<b>Al</b>	72,18	26,59	0,14317
<b>Ni</b>	186,40	75,05	0,12459
<b>Sm</b>	29,41	12,65	0,18100
<b>Gd</b>	38,34	22,27	0,18013
<b>Y</b>	36,62	25,80	0,18015

Resultados mais recentes baseados num modelo atômico de esferas não rígidas, <sup>(28)</sup> considera a formação de diversos tipos de clusters quase equivalentes, assim é possível se obter não somente um único tipo de cluster na estrutura, mas diversos clusters que variam na estrutura por um mecanismo de modificação do tamanho do átomo e do tipo de ligação. Assim é possível correlacionar a facilidade de formação de clusters quase-equivalentes como o módulo de cisalhamento ou o módulo elástico dos elementos de liga.

Na física da matéria condensada é relativamente simples entender os conceitos dos módulos elásticos num material sólido, contudo resulta um tanto complexo entender estes parâmetros no estado líquido e mais complexo ainda a nível atômico. De maneira geral se considera que o módulo de cisalhamento no estado líquido de qualquer material é zero, entretanto esta premissa não é verdadeira como foi mostrado por Granato <sup>(32)</sup>. Extrapolando o conceito a nível atômico, é de se considerar que o módulo de cisalhamento indica a capacidade de um determinado átomo a ser deformado sob influencia externa, isto é os níveis eletrônicos periféricos, que participam diretamente na ligação, são afetados de formas diferentes conduzindo a organização atômica em diversos arranjos de clusters.

De acordo aos dados dos módulos de cisalhamento (ver tabela 2) é possível observar que há um aumento nos valores desde 12,65 GPa para o Sm passando por 22,27 para o Gd e alcançando 25,80 para o Y; isto mostra uma correlação com o tipo de estrutura das ligas, o Sm conduz a formação de estrutura amorfa - vítrea, o Gd à formação de amorfo ordinário e o Y a formação de nanocristais. Qualitativamente pode-se entender estas diferenças em função da facilidade de



formação de clusters quase-equivalentes na estrutura das ligas, assim o Sm apresenta um menor valor de rigidez permitindo o arranjo de diversos tipos de clusters os mesmos que podem compartilhar os átomos de Al vizinhos entretanto o Y não permite a formação de clusters devido a sua alta rigidez conduzindo os átomos a uma fácil organização cristalina. Estudos de caráter termodinâmico, envolvendo os módulos elásticos foram realizados anteriormente por Senkov et al.<sup>(33)</sup> determinando que a temperatura vítrea reduzida,  $T_{rg}$ , indicativo da TFA de uma determinada liga, aumenta com o valor do módulo de cisalhamento do solvente contudo esses estudos não determinaram a influência dos módulos dos elementos solutos como é o caso deste estudo.

## CONCLUSÕES

Fitas de composição nominal  $Al_{85}Ni_{10}RE_5$ , RE = Y, Gd e Sm foram processadas via solidificação rápida em *melt-spinning* sob as mesmas condições. As fitas resultantes apresentaram características estruturais e térmicas diferentes em função da terra rara, sendo que o Y é considerado como uma terra rara devido a seu comportamento químico similar; desta forma se obteve formação de estrutura totalmente amorfa, com bem definida transição vítrea; estrutura amorfa ordinária, sem evidência de transição vítrea e estrutura nano-cristalina para as ligas com Sm, Gd e Y respectivamente.

Os diversos comportamentos térmico-estruturais não podem ser analisados em função do modelo topológico simples, entretanto as evidências suportam a formação de diversos clusters quase-equivalentes os mesmos que são formados em função do módulo de rigidos das terras raras.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pela concessão da bolsa e pelo projeto temático processo 07/59594-0.

## REFERÊNCIAS

1. W. CLEMENT, R. H. WILLEMS, AND P. DUWEZ, Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys, *Nature*, 187 (1960) 869.
2. HILDAL K.; SEKIDO N.; PEREPEZKO J. H. Critical cooling rate for  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$  bulk metallic glass formation. *Intermetallics*, vol. 14 (2006) 898-902.

3. INOUE, A.; SHINOHARA, Y.; GOOK, J.S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting. **Materials Transactions JIM**, 36 (1995) 1427
4. WANG, X. ET AL. Bulk amorphous  $Ni_{75-x}Nb_5M_xP_{20-y}B_y$  (M=Cr, Mo) alloys with large supercooling and high strength. **Materials Transactions JIM**, 40 (1999) 1130
5. MUKHERJEE, S. ET AL. Thermophysical properties of Ni–Nb and Ni–Nb–Sn bulk metallic glass-forming melts by containerless electrostatic levitation processing. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 337 (2004) 21
6. ZHANG, T. YAMAMOTO, T.; INOUE, A. Formation, thermal stability and mechanical properties of  $(Cu_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.1})_{100-x}M_x$  (M=Fe,Co,Ni) bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, 43 (2002) 3222.
7. INOUE, A. ET AL. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system. **Materials Transactions JIM**, 42 (2001) 1800
8. INOUE, A. ET AL. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method, **Materials Transactions JIM** 33 (1992) 937
9. MEN, H.; KIM D. H. Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere. **Journal of Materials Research**, 18 (2003) 1502.
10. ZHANG, T.; INOUE, A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization. **Materials Transactions JIM**, 39 (1998) 1001.
11. HE, G.; ECKERT, J.; HAGIWARA, M. Glass-forming ability and crystallization behavior of Ti-Cu-Ni-Sn-M (M=Zr, Mo, and Ta) metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, 95 (2004) 1816.
12. ZHUO LONG-CHAO, PANG SHU-JIE, WANG HUI, ZHANG TAO, Ductile Bulk Aluminum-Based Alloy with Good Glass-Forming Ability and High Strength, **CHIN. PHYS. LETT.** Vol. 26, No. 6 (2009) 066402.
13. INOUE A, OHTERA K, TSAI A P AND MASUMOTO T, New Amorphous Alloys with Good Ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) Systems, **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L280.
14. XU JIANG, CHEN ZHEYUAN, TAO JIE, JIANG SHUYUN, LIU ZILI, XU ZHONG, Corrosion behavior of amorphous/nanocrystalline Al-Cr-Fe film deposited by double glow plasmas Technique, **Science in China Series E: Technological Sciences**, 52 (2009)1225.
15. LUDWIG SCHULTZ, Formation of amorphous metals by mechanical alloying, **Materials Science and Engineering**, 97 (1988) 15.
16. K. LU, J. T. WANG, AND W. D. WEI, A new method for synthesizing nanocrystalline alloys, **J. Appl. Phys.** 69 (1991) 522.
17. R.Z. VALIEV, R.K. ISLAMGALIEV, I.V. ALEXANDROV, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, **Progress in Materials Science** 45 (2000) 103.
18. E. J. LAVERNIA, D. J. AYERS, T. S. SRIVATSAN, Rapid solidification processing with specific application to aluminum alloys, “Rapid solidification technology: an engineering guide”, Edited by T. S. Srivatsan, T. S. Sudarshan, USA 1993.
19. A. INOUE, Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems, **Progress in Materials Science** 43 (1998) 365.
20. A. INOUE, H. M. KIMURA, K. KITA, New Horizons in Quasicrystals, Ed. A. I. Goldman, D. J. Sordelet, P. A. Thiel and J. M. Dubois (Singapore: World Scientific) (1997).

21. A. INOUE, K. OHTERA, A. P. TSAI, T. MASUMOTO, New Amorphous Alloys with Good Ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) Systems, **Japanese Journal of Applied Physics**. 27 (1988) L280
22. Y. H. KIM, A. INOUE, T. MASUMOTO, Ultrahigh Tensile Strengths of Al<sub>88</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>M<sub>1</sub> (M=Mn or Fe) Amorphous Alloys Containing Finely Dispersed fcc-Al Particles, **Mater. Trans. JIM** 31 (1990) 747
23. Y. HE, S. J. POON, G. J. SHIFLET, Synthesis and Properties of Metallic Glasses That Contain Aluminum, *Science* 241(1988) 1640.
24. A. P. TSAI, A. INOUE, T. MASUMOTO, Formation of metal-metal type aluminum-based amorphous alloys, **Metallurgical and Masterials Transactions A** 19 (1988) 1369.
25. A. INOUE, K. OHTERA, A. P. TSAI, H. KIMURA, T. MASUMOTO, Glass Transition Behavior of Al-Y-Ni and Al-Ce-Ni Amorphous Alloys, **Japanese Journal of Applied Physics**. 27 (1988) L1579.
26. Y. H. KIM, A. INOUE, T. MASUMOTO, Ultrahigh Mechanical Strengths Of Al<sub>88</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>-X<sub>m</sub> (M = Mn, Fe Or Co) Amorphous-Alloys Containing Nanoscale Fcc-Al Particles, **Mater. Trans. Jim** 32 (1991) 599
27. MIRACLE, D. B. The efficient cluster packing model – An atomic structural model for metallic glasses. **Acta Materialia**, 54 (2006) 4317.
28. SHENG, H. W. ET AL. Atomic packing in short to medium order in metallic glasses. **Nature**, 439 (2006) 419.
29. MIRACLE, D. B. A structural model for metallic glasses. **Nature Materials**, vol 3 (2004) 697.
30. T. EGAMI, V. LEVASHOV, R. AGA AND J. R. MORRIS, **Metall. Materi. Trans. A** 39 (2008) 1786.
31. H. Bakker, Enthalpies in alloys: Miedema's semi-empirical model , **Trans Tech Publications LTDA**, USA, 1998.
32. A. V. GRANATO, The shear modulus of liquids, **Journal de physique III**, 6 (1996) C8-1.
33. O. N. SENKOV, D. B. MIRACLE, H. M. MULLENS, Topological criteria for amorphization based on a thermodynamic approach, **Journal Of Applied Physics** 97 (2005) 103502.

### **INFLUENCE OF Y, Gd AND Sm ON THE GLASS FORMING ABILITY AND THERMAL CRYSTALLIZATION OF ALUMINUM BASED ALLOY**

*Al-based amorphous alloys represent an important family of metals and a great scientific activity has been devoted to determine the main features of both glass forming ability (GFA) and crystallization behavior in order to have a comprehensive framework aimed at potential technological applications. Nowadays, it is well known that the best Al-based amorphous alloys are formed in ternary systems such as Al-RE-TM, where RE is a rare earth and TM a transition metal. This paper presents results of research in Al<sub>85</sub>Ni<sub>10</sub>RE<sub>5</sub> alloys (RE = Y, Gd and Sm). Amorphous ribbons were processed by melt-spinning under the same conditions and subsequently characterized by x-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). Results show appreciable micro structural differences as function of the rare earth, thus crystal is obtained for Y, nano-glassy for Gd and, fully amorphous structure for Sm*

**Keywords:** amorphous alloys, glass forming ability, thermal crystallization, aluminum based alloys.