

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 861**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 45/00</b>	(2006.01)	<b>C23C 4/12</b>	(2006.01)
<b>C22C 45/08</b>	(2006.01)	<b>C22C 1/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/04</b>	(2006.01)		
<b>C23C 2/26</b>	(2006.01)		
<b>C22C 18/00</b>	(2006.01)		
<b>C22C 21/06</b>	(2006.01)		
<b>C22C 21/12</b>	(2006.01)		
<b>C23C 2/06</b>	(2006.01)		
<b>C23C 2/12</b>	(2006.01)		
<b>C23C 30/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007 E 07768471 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2042617**

54 Título: **Aleaciones con capacidad de conformación amorfa alta y miembros metálicos chapados con aleación fabricados por el uso de las mismas**

30 Prioridad:

**19.07.2006 JP 2006196902**  
**19.02.2007 JP 2007038444**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.11.2015**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)**  
**6-1, Marunouchi 2-chome**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**TOKUDA, KOHEI;**  
**NOSE, KOICHI;**  
**SATO, YUICHI y**  
**NAKAZAWA, MAKOTO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 549 861 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Aleaciones con capacidad de conformación amorfa alta y miembros metálicos chapados con aleación fabricados por el uso de las mismas

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a una aleación amorfa y a un material metálico chapado con una aleación, más particularmente se refiere a una aleación con una alta capacidad de formación vítrea y a un material metálico chapado con una aleación con una alta resistencia a la corrosión o una alta reflectancia del calor que usa la misma.

**Antecedentes de la técnica**

- 10 En los últimos años, la investigación que se relaciona con aleaciones amorfas se ha concentrado en búsquedas para obtener estructuras amorfas incluso con pequeñas velocidades de enfriamiento, esto es, los así llamados vidrios metálicos masivos. Hasta ahora, las composiciones de aleaciones que dan vidrios metálicos masivos han sido descubiertas mediante sistemas de numerosos componentes.

- 15 En Japón, Inoue et al., de la Universidad de Tohoku han estado comprometidos en la investigación de vanguardia. El hecho de que desde 1988 se hayan descubierto aleaciones basadas en Mg-La-(Ni,Cu), aleaciones basadas en lantanoides-Al-metal de transición, aleaciones basadas en Zr-Al-metal de transición, y aleaciones basadas en Pd-Cu-Ni-P que dan vidrios metálicos masivos se explica en Akihisa Inoue, Akira Takeuchi, *Material Science and Engineering A*, Vol. 375-377 (2004) p. 16-30.

- 20 Fuera de Japón el hecho de que se hayan descubierto aleaciones basadas en Hf-Cu-Ni-Al, aleaciones basadas en Ti-Ni-Cu, y aleaciones basadas en Ca-Mg-Ag que dan vidrios metálicos masivos se explica en A. Revesez, J-L. Uriarte, D. Louzguine, A. Inoue, S. Surinach, M. D. Baro, A. R. Yavari, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 375-377 (2004) p. 381- 384, Tao Zhang, Akihisa Inoue, y Tsuyoshi Masumoto, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 181/182 (1994) p. 1423-1426, y Oleg N. Senkov and J. Mike Scott, *Materials Research Society Symposium Proceedings, v806, Amorphous and Nanocrystalline Metals* (2003) p. 145-150. Además, casi todos los vidrios metálicos masivos de los que se ha informado actualmente caen bajo uno de estos sistemas de componentes.

- 25 Las características comunes de estas aleaciones son que el elemento con la concentración más alta entre los elementos que forman la aleación tiene el radio atómico más grande, el elemento que tiene la siguiente concentración más alta tiene el radio atómico más pequeño, y los restantes componentes están hechos de elementos que tienen radios atómicos intermedios, esto es, la relación entre los radios atómicos y las concentraciones de los elementos componentes.

- 30 La relación entre los radios atómicos y las concentraciones de los elementos componentes se describe en la Patente de EE.UU. No. 6623566 como la regla para seleccionar elementos con una alta capacidad de formación vítrea.

- 35 Esto es, las aleaciones amorfas reportadas son aleaciones que usan el descubrimiento conocido de usar átomos que tienen radios atómicos gigantes (átomos gigantes) para aumentar la diferencia de los radios atómicos entre elementos que forman las aleaciones y de este modo mejorar la capacidad de formación vítrea. Los átomos lantanoides, el Ca, etc., son ejemplos típicos de átomos gigantes.

Se han descubierto vidrios metálicos masivos que no se ajustan a esta relación de radios atómicos y concentraciones de los elementos componentes en aleaciones basadas en Fe-B-Si-Nb, aleaciones basadas en Ni-Cr-P-B, aleaciones basadas en (Co,Cr,Ni)-(Mo,Nb)(B,P), etc.

- 40 Sin embargo, estas aleaciones usan elementos metaloides tales como B, Si, y P. Como aleaciones metaloide-metal, éstas pueden clasificarse como aleaciones diferentes de aleaciones metal-metal.

Actualmente, las aleaciones que utilizan la alta capacidad de formación vítrea de los elementos metaloides de B, Si, o P para obtener vidrios metálicos masivos están limitadas a aleaciones basadas en los elementos del grupo del hierro: Fe, Co, y Ni.

- 45 Además, por otra parte, como excepciones a la regla para seleccionar elementos descritos en la Patente de EE.UU. No. 6623566, la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2002-256401 describe aleaciones amorfas basadas en Cu. El Cu tiene un radio atómico relativamente pequeño (0,12780 nm) incluso entre el grupo de elementos metálicos que tienen pequeños radios atómicos, tiene una gran diferencia de radio atómico con otros elementos, y permite un fácil diseño de una aleación con una alta capacidad de formación vítrea.

- 50 Por lo tanto, puede decirse que el Cu es un elemento que da relativamente fácilmente vidrios metálicos masivos. Sin embargo, hasta ahora los vidrios metálicos masivos basados en Cu, que se describen en la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2002-256401, son sistemas de componentes que usan Zr, Hf, u otros elementos caros. Se desean sistemas de componentes amorfos que usan elementos componentes menos caros.

5 Si se juzga desde las combinaciones de elementos de aleaciones amorfas descubiertas hasta ahora, los elementos con los que es particularmente difícil obtener vidrios metálicos masivos como elementos base son elementos metálicos los cuales, aunque pertenecen al grupo de elementos con pequeños radios atómicos, tienen radios atómicos relativamente grandes entre el grupo de elementos con pequeños radios atómicos. El Al y el Zn corresponden a tales elementos.

Con respecto a las aleaciones basadas en Al, aleaciones basadas en Al-Y-Ni, aleaciones basadas en AlZr-(Fe,Co,Ni), etc., son descritas como aleaciones amorfas en M. Gogebakan, *Journal of Light Metals*, Vol. 2 (2002), p. 271-275 y Limin Wang, Liqun Ma, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue, *Materials Letters*, Vol. 52 (2002), p. 47-52.

10 Sin embargo, no puede decirse que estas aleaciones sean de alta capacidad de formación vítrea. No pueden obtenerse todavía vidrios metálicos masivos. Además, con respecto a aleaciones basadas en Zn, raramente se ha informado de aleaciones amorfas en el pasado.

Los dos elementos de Al y Zn tienen puntos comunes en que tienen grandes radios atómicos en el grupo de elementos de pequeños radios atómicos y también tienen puntos de fusión relativamente bajos entre los metales.

15 Existe un descubrimiento convencional de que "en una composición cerca del punto eutéctico con un descenso profundo, la capacidad de formación vítrea es mayor". Si el punto de fusión del elemento base es bajo, en una composición con alta concentración del elemento de bajo punto de fusión es difícil formar un punto eutéctico profundo.

20 En la actualidad, en composiciones con altas concentraciones de Al o altas concentraciones de Zn, no hay casi ninguna composición eutéctica con descensos profundos. Esto también es una razón de por qué es difícil mejorar la capacidad de formación vítrea en aleaciones basadas en Al y en aleaciones basadas en Zn.

Por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 5-70877 describe un material de aleación de aluminio de alta resistencia, alta tenacidad y un método de producción del mismo, pero la aleación de aluminio descrita en este Documento de Patente tiene una baja capacidad de formación vítrea. Incluso si se usa un molde de fundición de cobre para el moldeo de alta presión, sólo puede obtenerse una fase amorfa en la parte de la capa superficial.

25 Esto es, no puede decirse que la aleación de aluminio descrita en el anterior Documento Patente sea un vidrio metálico masivo.

30 La Publicación de Patente Japonesa (A) No. 7-113101 describe un método de producción de un material extruido a partir de un polvo de una aleación amorfa basada en Al producida por planchado mecánico. En el caso de este método, en el momento de la extrusión en caliente, la temperatura de trabajo termina superando a la temperatura de cristalización, por tanto este método no puede usarse para producir un vidrio metálico masivo basado en Al.

La Publicación de Patente Japonesa (A) No. 7-216407 describe un método para usar el método del atomizador de gases para fabricar un polvo de aleación basada en Al que incluye una fase amorfa, rellenar el polvo en un molde, elevar a continuación la temperatura a la temperatura de cristalización para obtener un material cristalino fino trabajado plásticamente.

35 Incluso si se trata de mejorar esta técnica y producir un vidrio metálico masivo elevando la temperatura a la temperatura de cristalización o menos, es difícil creer que las partículas de polvo rellenas en el molde se adherirían y ligarían a la temperatura de la temperatura de cristalización o menos.

40 De esta manera, hasta ahora, en aleaciones basadas en Al, podrían no obtenerse composiciones con una alta capacidad de formación vítrea, por tanto las aleaciones amorfas basadas en Al sólo podrían obtenerse como polvos o partes de capas superficiales de piezas fundidas.

Por otra parte, con respecto a aleaciones amorfas basadas en Zn, la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2005-126795 describe un método de fabricación de una película de revestimiento amorfa basada en Zn por pulverización mediante pulverización a la llama.

45 Este método usa una aleación basada en Zn que contiene 2 a 5% en masa de Mg y la enfría rápidamente a una velocidad de enfriamiento de 105°C/s o más para obtener una película de revestimiento amorfa basada en Zn.

Este método es una invención preparada para el nivel más bajo de capacidad de formación vítrea de una aleación basada en Zn mediante el procedimiento alta velocidad de enfriamiento denominado "pulverización a la llama".

50 El método de pulverización a la llama se utiliza para la Formación de películas de revestimiento locales o la formación de películas de revestimiento de pequeños objetos, pero la productividad es mala, por tanto este método de producción no es adecuado para la producción en masa de piezas masivas.

La Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2005-60805 describe aleaciones amorfas compuestas de aleaciones basadas en Fe, aleaciones basadas en Co, y aleaciones basadas en Ni que incluyen, como un elemento añadido selectivamente, Zn en una cantidad de hasta 20% en átomos.

Dicha aleación amorfa es un miembro de aleación semejante a una película que incluye una fase amorfa fabricada haciendo que partículas de aleación amorfa que tengan una fracción en volumen de fase amorfa de 50% o más golpeen a un sustrato a alta velocidad. La concentración de Zn de las partículas de aleación amorfa necesarias como material debe de nuevo mantenerse dentro del 20% en átomos.

5 Además, la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2006-2252 describe, como una aleación amorfa basada en magnesio, una aleación que contiene Zn hasta 30% en átomos. La Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2004-149914 describe una aleación compuesta de un vidrio metálico masivo basado en Zr/Hf, etc., que incluye Zn como un elemento selectivo en una cantidad de 5 a 15% en átomos.

10 Sin embargo, todas las aleaciones amorfas son de baja concentración de Zn. Nunca ha habido un vidrio metálico masivo que pudiera decirse estaba basado en Zn.

Actualmente, la cuestión en la fabricación de vidrios metálicos masivos basados en Al y aleaciones amorfas basadas en Zn es que aún no ha sido elucidado el método para diseñar una composición de aleación con una alta capacidad de formación vítrea cuando se usa Al y/o Zn como la base.

15 Si se puede obtener una composición de aleación con una alta capacidad de formación vítrea, puede obtenerse un vidrio metálico masivo en una aleación amorfa basada en Al a partir de la cual en el pasado no podía obtenerse un vidrio metálico masivo y puede esperarse un progreso adicional en la utilización de aleaciones amorfas.

Además, si pueden obtenerse aleaciones amorfas basadas en Zn nunca obtenidas antes, puede esperarse no solo el uso de materiales chapados por inmersión en caliente, sino también nuevas aplicaciones expandidas de aleaciones amorfas.

20 El documento US 2005/0279427 A1 describe una aleación amorfa basada en magnesio que tiene una buena capacidad de formación vítrea y una buena ductilidad. La aleación amorfa basada en Mg tiene un intervalo de composiciones de  $Mg_{100-x-y}A_xB_y$  donde x e y son respectivamente  $2,5 \leq x \leq 30$ ,  $2,5 \leq y \leq 20$  en porcentaje atómico. A incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ni, Zn, Al, Ag, y Pd, y B incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Gd, Y, Ca, y Nd.

25 La Patente de EE.UU. 5.423.969 describe un material de aleación basado en magnesio de la fórmula general:  $Mg_{ba}X1_aX2_b$  o  $Mg_{ba}X1_a$ , donde X1 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Zn, Ga, Ca e In; X2 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mm (metal misch), Y, y elementos metálicos de las tierras raras; a y b son, en porcentajes atómicos,  $5,0 \leq a \leq 35,0$  y  $3,0 \leq b \leq 25,0$ , respectivamente.

30 La Patente de EE.UU. 5.074.936 describe una aleación sustancialmente amorfa de aluminio/magnesio que opcionalmente contiene hasta aproximadamente diez por ciento en átomos de calcio. La aleación contiene de aproximadamente 45 a aproximadamente 75 por ciento en átomos de aluminio y de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento en átomos de magnesio.

35 El documento US 2005/0279427 A1 describe una aleación amorfa basada en magnesio que tiene una buena capacidad de formación vítrea y una buena ductilidad. La aleación amorfa basada en Mg tiene un intervalo de composiciones de  $Mg_{100-x-y}A_xB_y$  donde x e y son respectivamente  $2,5 \leq x \leq 30$ ,  $2,5 \leq y \leq 20$  en porcentaje atómico. A incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ni, Zn, Al, Ag, y Pd, y B incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Gd, Y, Ca, y Nd.

40 La Patente de EE.UU. 5.423.969 describe un material de aleación basada en magnesio de la fórmula general:  $Mg_{ba}X1_aX2_b$  o  $Mg_{ba}X1_a$ , donde X1 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Zn, Ga, Ca e In; X2 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mm (metal misch), Y, y elementos metálicos de las tierras raras; a y b son, en porcentajes atómicos,  $5,0 \leq a \leq 35,0$  y  $3,0 \leq b \leq 25,0$ , respectivamente.

45 La Patente de EE.UU. 5.074.936 describe una aleación sustancialmente amorfa de aluminio/magnesio que opcionalmente contiene hasta aproximadamente diez por ciento en átomos de calcio. La aleación contiene de aproximadamente 45 a aproximadamente 75 por ciento en átomos de aluminio y de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento en átomos de magnesio.

### Descripción de la invención

50 La presente invención tiene como sus objetos proporcionar una composición de aleación con una alta capacidad de formación vítrea basada en un elemento metálico que tiene un radio atómico pequeño – a partir de la cual convencionalmente se ha considerado que es difícil obtener una aleación amorfa – y proporcionar un material metálico chapado con una aleación usando esta composición de aleación para formar una capa de chapado amorfa.

Los inventores descubrieron que se exhibe una capacidad de formación vítrea superior clasificando los elementos por el radio atómico en tres grupos de elementos, seleccionando de estos grupos de elementos una combinación que dé una entalpía de formación en estado líquido negativa entre los elementos, y formando una aleación mediante una composición específica nunca antes considerada.

Descubrieron que son combinaciones de elementos específicos capaces de mejorar la capacidad de formación vítrea e intervalos de composición de los mismos en sistemas de componentes basados en, en % en masa, elementos metálicos que tienen pequeños radios atómicos – a partir de los cuales se había convencionalmente considerado difícil obtener una aleación amorfa.

5 La presente invención se hizo basada en el anterior descubrimiento y tiene como su esencia lo siguiente:

Adviértase que los inventores ajustaron el contenido del elemento metálico usado como la base en % en masa, pero las composiciones de aleaciones amorfas usualmente se expresan en % en átomos, por tanto las aleaciones amorfas de la presente invención también se expresan en % en átomos. Por lo tanto, el elemento metálico base expresado en % en masa no es necesariamente la base incluso en % en átomos.

10 (1) La aleación según la reivindicación 1, con una alta capacidad de formación vítrea que consiste en Zn y Al (elemento a) en una cantidad de 40 a menos que 64,7% en átomos, Mg (elemento b) en una cantidad de más que 35 a 59,7% en átomos, Ca (elemento c) en una cantidad de 0,3 a 15% en átomos, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de Au, Ag, Cu, y Ni en una cantidad total de 0,1 a 7% en átomos, donde el contenido de Zn es mayor que el contenido de Al.

15 (2) El uso de una aleación con una alta capacidad de formación vítrea como se pone de manifiesto en (1) como una aleación de chapado.

(3) Un material metálico chapado con una aleación que al menos tiene en una parte de su superficie como una capa de chapado una aleación con una alta capacidad de formación vítrea como se pone de manifiesto en (1), caracterizado dicho material metálico chapado con una aleación porque, en dicha capa de chapado, una fracción en volumen of 5% o más es una fase amorfa.

20 (4) Un material metálico chapado con una aleación como se pone de manifiesto en (3), donde en dicha capa de chapado una fracción en volumen of 50% o más es una fase amorfa.

(5) Un material metálico chapado con una aleación como se pone de manifiesto en (3), donde la capa superficial está compuesta de una única fase de una fase amorfa.

25 Fabricando una aleación que tiene la composición de la presente invención (aleación de la invención), es posible obtener un vidrio metálico masivo o una aleación amorfa en un sistema de aleación a partir del cual en el pasado no podía obtenerse una estructura amorfa masiva o amorfa.

Hasta ahora, incluso si podía obtenerse una estructura amorfa con una aleación con una baja capacidad de formación vítrea, estaba limitada a un polvo, una tira fina, u otras de tales formas. No podría fabricarse un vidrio metálico masivo. Según la presente invención, puede obtenerse una aleación con alta capacidad de formación vítrea.

30 Por ejemplo, se hace posible producir un vidrio metálico masivo por fundición a alta presión usando un molde fundición de metales que tiene una productividad alta y permite la producción de una aleación en forma masiva.

35 Además, según la presente invención, llega a ser posible producir una aleación amorfa incluso en un sistema de componentes a partir del cual en el pasado se consideró difícil obtener una estructura amorfa.

#### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un gráfico de difracción de rayos X para una aleación de Zn-Mg 45% en átomos-Ca 5% en átomos enfriada en horno.

40 La FIG. 2 es un gráfico de difracción de rayos X de una muestra de una tira fina de una aleación de Zn-Mg 45% en átomos-Ca 5% en átomos obtenida por el método del rodillo único.

La FIG. 3 es un gráfico de difracción de rayos X de una muestra de una tira fina de una aleación de Zn-Mg 50% en átomos-Ca 5% en átomos obtenida por el método del rodillo único.

La FIG. 4 es un gráfico de difracción de rayos X de la capa superficial chapada de la placa de acero chapado No. 35 de la Tabla 2.

45 La FIG. 5 es un gráfico de difracción de rayos X de las capas superficiales chapadas de las placas de acero chapado Nos. 62 a 65 de la Tabla 6.

La FIG. 6 es un gráfico de difracción de rayos X de las aleaciones (1) a (10) de la Tabla 7.

La FIG. 7 es un gráfico de difracción de rayos X de la aleación No. (11) de la Tabla 8.

**El mejor modo de llevar a cabo la invención**

- 5 Los inventores, con el objeto de obtener una aleación amorfa basada en, en % en masa, un elemento metálico que tiene un radio atómico pequeño, reevaluaron los hallazgos convencionales para descubrir composiciones de aleaciones con gran capacidad de formación de estructuras amorfas y buscaron a través de varias combinaciones de elementos metálicos.
- Como resultado, los inventores derivaron independientemente una selección de los elementos componentes y una regla mediante la cual las composiciones están relacionadas para composiciones de aleaciones que exhiben una alta capacidad de formación vítrea.
- 10 Cuando se trata la capacidad de formación vítrea, la práctica general es usar los radios atómicos de los elementos componentes y la entalpía de formación en estado líquido de las combinaciones de los elementos.
- En la presente invención, para los radios atómicos se usaron los valores descritos en la Patente de EE.UU. No. 6623566, mientras que para las entalpías de formación en estado líquido se usaron los valores descritos en *CALPHAD*, Vol. 1, No. 4, pp. 341-359 (1977), Pergamon Press (Apéndice: pp. 353-359). Para los elementos lantanoides no descritos en el Apéndice (Ce a Lu), se usaron los valores de La, Y, y Se descritos en el Apéndice (pp. 15 358).
- La entalpía de formación en estado líquido muestra la energía del sistema cuando se forma un líquido, por tanto un signo negativo y un valor absoluto grande quiere decir una baja energía del sistema cuando se forma un líquido y un estado líquido estable. Esto es, cuando una aleación tiene una entalpía de formación en estado líquido que es negativa y grande en valor absoluto, quiere decir que incluso si la temperatura cae, el estado líquido será estable.
- 20 Una fase amorfa es una estructura obtenida congelando la estructura atómica de un líquido. Una aleación con una entalpía de formación en estado líquido que es negativa y grande en valor absoluto tiene un estado líquido estable hasta una baja temperatura, por tanto es una aleación con una alta capacidad de formación vítrea.
- De esta forma, la entalpía de formación en estado líquido es conveniente para estimar la capacidad de formación vítrea, pero los datos experimentales sobre la entalpía de formación en estado líquido son limitados. Existe también el defecto de que cada medidor difiere en el método de medida, en la temperatura de medida, y en la evaluación del error.
- 25 Por otra parte, la entalpía de formación en estado líquido fue calculada teóricamente por el grupo Miedema para la mayoría de las combinaciones de aleaciones binarias de la Tabla Periódica (*CALPHAD*, Vol. 1, No. 4, pp. 341-359 (véase 1977), Pergamon Press). Si se usan estos valores calculados como base de datos es posible obtener entalpías de formación en estado líquido evaluadas mediante la misma precisión para un gran número de sistemas de aleaciones. Por lo tanto, la presente invención también usa estos valores.
- 30 Más adelante, se explicarán en detalle la regla única para la presente invención y las características de las aleaciones con alta capacidad de formación vítrea preparadas según esta regla.
- 35 Adviértase que algunas veces se discute la capacidad de formación vítrea de composiciones individuales de aleaciones, pero la capacidad de formación vítrea de la aleación puede confirmarse fácilmente usando calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Para confirmar la capacidad de formación vítrea de la aleación, puede usarse el método del rodillo único, etc., para fabricar una aleación amorfa real y puede medirse la relación  $T_g/T_m$  real ( $T_g$ : temperatura de transición vítrea (K) de la aleación,  $T_m$ : punto de fusión (K) de la aleación).
- 40 Cuanto mayor es la relación  $T_g/T_m$  (relación de temperaturas absolutas), mayor es la capacidad de formación vítrea. Si la relación  $T_g/T_m$  es 0,56 o más, para fabricar un vidrio metálico masivo puede usarse la fundición a alta presión que usa un molde de fundición de cobre.
- 45 Cuando se obtiene una aleación amorfa, utilizar la diferencia de radios atómicos de los elementos componentes para aumentar la energía de deformación en la aleación y hacer difícil que los átomos se muevan en estado líquido es efectivo para aumentar la capacidad de formación vítrea. Por esta razón, mezclar tres o más tipos de elementos con grandes diferencias de radios atómicos es una práctica común. La presente invención también está basada en esta práctica común.
- 50 Los elementos están diferenciados en el grupo de elementos A con radios atómicos de menos que 0,145 nm (radio atómico pequeño), el grupo de elementos B con radios atómicos de 0,145 nm a menos que 0,17 nm (radio atómico medio), y el grupo de elementos C con radios atómicos de 0,17 nm o más (radio atómico grande).
- En la presente invención, el objeto es encontrar un método para diseñar una composición de aleación con una alta capacidad de formación vítrea basada en un átomo con una baja capacidad de formación vítrea y con un radio atómico pequeño.

Como el átomo con el radio atómico pequeño que se desea usar como base, los primeros elementos que tienen un radio atómico de menos que 0,145 nm son establecidos en la presente invención como elementos con un radio atómico pequeño. El grupo de elementos con pequeños radios atómicos constituye el "grupo de elementos A".

El grupo de elementos A incluye Zn y Al.

- 5 Los inventores estudiaron composiciones de aleaciones basadas en elementos del grupo de elementos A y que tienen alta capacidad de formación vítrea y como resultado encontraron que puede obtenerse una composición de aleación con una alta capacidad de formación vítrea haciendo 0,17 nm el valor límite de los radios atómicos entre el grupo de elementos B con los radios atómicos medios y el grupo de elementos C con los radios atómicos grandes, y combinando con los elementos del grupo de elementos A los elementos del grupo de elementos B y los elementos del grupo de elementos C.

Por esta razón, el valor límite para diferenciar el grupo de elementos B y el grupo de elementos C por radio atómico se hizo 0,17 nm.

Debido a esta clasificación, el grupo de elementos B incluye Mg.

El grupo de elementos C incluye Ca.

- 15 Los elementos que pertenecen al grupo de elementos A se definen como los "elementos del Grupo A" y similarmente los elementos que pertenecen al grupo de elementos B y al grupo de elementos C se definen como el "elemento del Grupo B" y el "elemento del Grupo C".

- 20 La regla convencional en la selección de elementos es diseñar la composición de componentes usando como base el grupo de elementos que tienen los radios atómicos más grandes en los elementos componentes. En oposición a esto, la regla de selección de elementos en la presente invención se caracteriza porque es posible diseñar una composición de componentes basados en, en % en masa, el grupo de elementos que tiene los radios atómicos más pequeños para realizar un vidrio metálico masivo.

- 25 Como se explicó anteriormente, los inventores ajustaron el contenido de los elementos metálicos que forman la base en % en masa, pero la composición de una aleación amorfa se expresa usualmente mediante el % en átomos usado. Más adelante se explicará la composición de la aleación amorfa en % en átomos.

Para asegurar establemente la capacidad de formación vítrea, la composición básica de la aleación amorfa de la presente invención (aleación de la invención) se hace con un contenido total de los elementos del Grupo A de 40 a menos que 64,7% en átomos, un contenido total del elemento del Grupo B de 35 a 59,7% en átomos, y un contenido total del elemento del Grupo C de 0,3 a 15% en átomos.

- 30 Los elementos del Grupo A son los elementos metálicos que forman la base (% en masa). En % en átomos, se requiere 40% en átomos o más. Sin embargo, si está por encima de 64,7% en átomos, la capacidad de formación vítrea de la aleación cae notablemente, por lo tanto el límite superior se fijó en 64,7% en átomos.

- 35 Para asegurar la capacidad de formación vítrea requerida, el contenido (total) del elemento Grupo B y el contenido (total) del elemento del Grupo C, se fijaron en 35 a 59,7% en átomos y 0,3 a 15% en átomos en relación con el contenido (total) de los elementos del Grupo A.

Esto es, si cualquiera de los contenidos de los elementos del Grupo A, contenido de los elementos del Grupo B, y contenido de los elementos del Grupo C se sale del intervalo de composición anterior, se pierde el equilibrio de contenido entre los grupos de elementos y la capacidad de formación vítrea cae.

- 40 Además, diseñando el elemento con el mayor contenido de los elementos del Grupo A, (elemento principal) como el "elemento a", la relación del contenido del elemento a con respecto al contenido total de los elementos del Grupo A es preferiblemente 70% en átomos o más.

Si la relación de contenido del elemento a, c llega a ser menos que 70% en átomos en el grupo de elementos, no puede ignorarse más el efecto sobre la capacidad de formación vítrea de los elementos diferentes de los elementos principales en el grupo de elementos.

- 45 Por ejemplo, si la relación de contenido de elementos diferentes de los elementos principales en el grupo de elementos llega a ser 30% en átomos o más, se produce fácilmente la precipitación de los componentes metálicos individuales o la precipitación de nuevos compuestos intermetálicos. Si se produce esta precipitación, la capacidad de formación vítrea de la aleación cae.

- 50 En términos de asegurar una capacidad estable de formación vítrea, la relación de contenido del elemento a en el grupo respectivo de elementos es preferiblemente 85% en átomos o más, más preferiblemente 90% en átomos o más.

Además, en todas las combinaciones de dos elementos, la entalpía de formación en estado líquido tiene que ser negativa. Si incluso una combinación de todas las combinaciones de elementos es una combinación con una

entalpía positiva de formación en estado líquido, la capacidad de formación vítrea cae. En la presente invención, seleccionando Zn como el elemento a es posible obtener una aleación amorfa.

5 Seleccionando Mg y Ca como el elemento B y el elemento C mejora la resistencia a la corrosión de la aleación mientras se mantiene la capacidad de formación vítrea, pero los contenidos de Mg y Ca difieren algo, dependiendo del contenido del Zn (elemento a), en el intervalo de 35 a 59,7% en átomos y en el intervalo de 0,3 a 15% en átomos.

Adviértase que, incluso cuando el elemento a es la base en % en masa, el contenido de Mg algunas veces excede el contenido del elemento a en % en átomos.

10 El Zn (elemento a) está preferiblemente incluido en una cantidad de por encima de 40% en átomos para asegurar una capacidad estable de formación vítrea. Si el Zn o Al (elemento a) está por encima de 40 a menos que 64,7% en átomos, el Mg está más que 35 a 59,7% en átomos y el Ca está preferiblemente de 0,3 a 15% en átomos.

El Zn (elemento a) está en 40 a menos que 64,7% en átomos, y el Mg está en sobre 35 a 59,7% en átomos y el Ca está en de 0,3 a 15% en átomos.

15 El Ca tiene un efecto relativamente grande sobre la capacidad de formación vítrea, por tanto el Ca está preferiblemente de 2 a 15% en átomos.

Cuando se añade Ca de 2 a 15% en átomos, el Zn (elemento a) está más preferiblemente de 40 a menos que 63% en átomos. En este caso, el Mg está sobre 35 a 55% en átomos.

Incluso cuando se selecciona Zn como el elemento a y se selecciona el Al como el elemento a' del siguiente contenido más grande después del Zn (elemento a), puede asegurarse una capacidad de formación vítrea superior.

20 El Zn y el Al tienen puntos de fusión y radios atómicos relativamente próximos, por lo tanto el Zn y el Al pueden manipularse juntos en la aleación de la invención.

25 Además, el Zn y el Al, en el diagrama de equilibrio, no forman un compuesto intermetálico con un alto punto de fusión compuesto de los dos elementos de Zn y Al en absoluto, por lo tanto no se provoca ningún aumento del punto de fusión y no se forma ninguna sustancia semejante a la escoria que cubra la superficie metálica fundida en el momento de fundir la aleación.

Además, en el caso de una aleación con Zn como su base, la adición de una pequeña cantidad de Al disminuye el punto de fusión de la aleación en sí misma. A menos que se enfríe instantáneamente la aleación por debajo de la temperatura de transición vítrea, en una aleación diseñada para formar una fase amorfa es preferible un descenso del punto de fusión de la aleación para aumentar la capacidad de formación vítrea.

30 Sin embargo, como puede deducirse del diagrama de equilibrio de Al-Zn, hay un valor óptimo de la cantidad de adición de Al. La relación de Zn en el total de Zn y Al es preferiblemente 70% o más, más preferiblemente 80% o más.

El total de Zn (elemento a) y Al (elemento a') es 40 a menos que 64,7% en átomos, y el Mg se añade sobre 35 a 59,7% en átomos y el Ca se añade de 0,3 a 15% en átomos.

35 El Ca tiene una capacidad de formación vítrea relativamente grande, por lo tanto el Ca preferiblemente se añade de 2 a 15% en átomos.

Cuando se añade Ca de 2 a 15% en átomos, el total de Zn (elemento a) y Al (elemento a') es preferiblemente 40 a menos que 63% en átomos. En este caso, el Mg está sobre 35 a 55% en átomos.

40 La razón para definir que la concentración de Ca sea baja en el anterior intervalo de composiciones se explicará posteriormente.

La razón de por qué la capacidad de formación vítrea aumenta en el intervalo de composiciones de la presente invención no está necesariamente clara, pero los inventores descubrieron que en el intervalo de composiciones de la presente invención, se forma fácilmente un compuesto intermetálico estable de tres vías.

45 El hecho de que, cuando se forma un compuesto intermetálico estable entre los elementos que forman la aleación y el cambio de entalpía debido a la formación del compuesto intermetálico es grande, la capacidad de formación vítrea es mayor es conocido empíricamente.

Por lo tanto, es completamente concebible que la formación de un compuesto intermetálico de tres vías jugaría algún papel en la mejora de la capacidad de formación vítrea.

50 En una composición con una baja capacidad de formación vítrea fuera del intervalo de composiciones de la presente invención, se forman preferiblemente los compuestos intermetálicos binarios compuestos de combinaciones de dos tipos de elementos a partir del elemento a, elemento B, y elemento C'.

Por lo tanto, los inventores consideraron que hay una buena oportunidad para que una composición que preferencialmente forme un compuesto intermetálico de tres vías mejorara la capacidad de formación vítrea.

Además, los inventores adivinaron que incluso con compuestos intermetálicos binarios, los compuestos intermetálicos compuestos de números extremadamente grandes de átomos y que tienen estructuras cristalinas complicadas, por ejemplo,  $Mg_{51}Zn_{20}$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$ , etc. contribuyen en un cierto grado a la mejora de la capacidad de formación vítrea.

Entre estos grupos de elementos, si en el intervalo de menos que 30% en átomos del total de los contenidos de los grupos de elementos, también es posible añadir un elemento diferente del elemento a, elemento B, y elemento C'. El elemento añadido llega a ser un obstáculo que impide el movimiento de los átomos en la aleación fundida en el momento de fundir la aleación, exhibe un efecto que aumenta la energía de deformación en la aleación en el momento de la solidificación, y mejora la capacidad de formación vítrea algo.

En la compresión convencional, incluso entre los elementos del Grupo A, el Al y el Zn constituyen el diseño de una composición de aleación con una alta capacidad de formación vítrea difícil y constituyen un vidrio metálico masivo o una aleación amorfa basadas en Al o Zn difícil de obtener.

Sin embargo, si se diseña la composición de aleación seleccionando el Zn como el elemento a junto con la regla de la presente invención, es posible formar un vidrio metálico masivo o estructura amorfa incluso con una aleación con una alta concentración de Al o Zn. Esto fue encontrado mediante la investigación de los inventores.

Sin embargo, cuando se aplica la regla de la presente invención a un sistema Al-Mg-(Ca,La,Y) se requiere tener cuidado. En el caso de una aleación compuesta seleccionando el Al como el elemento a, Mg como el elemento b y Ca, La, o Y como el elemento c, se produce un fuerte burbujeo cerca de una temperatura de fusión de 500 a 800°C.

En particular, cuando se incluye La o Y, el burbujeo es fuerte y la viscosidad es alta, por lo tanto el trabajo de fundir y solidificar la aleación se hace difícil.

La causa de este burbujeo no está elucidada, pero se cree que está relacionada con el hecho de que la temperatura de fusión del Al está cercana a los puntos de ignición del Mg o Ca, La, e Y.

Si está fundida, y a continuación se enfría lentamente una aleación basada en Al-Mg-(Ca,La,Y), el tiempo para pasar de 500 a 800°C se torna largo y la cantidad de burbujeo aumenta. Esta aleación se torna en estado semifundido de 500 a 800°C y tiene una viscosidad alta, y el gas formado no se libera al exterior, por lo tanto el volumen aumenta y el resultado es un material espumado de poro cerrado.

Esta aleación se vuelve no uniforme en lo que a la conductividad térmica se refiere debido a los poros formados. Incluso si la capacidad de formación vítrea es alta, se cree que la fracción en volumen de la fase amorfa es pequeña.

Por lo tanto, cuando se usan estas aleaciones para la fabricación de una aleación amorfa, se hace necesaria una gran velocidad de enfriamiento para suprimir la formación de poros. Por ejemplo, para suprimir el burbujeo, la aleación se enfría hasta una forma de cinta.

Si el espesor llega a 50  $\mu\text{m}$  o menos, se obtiene suficientemente la velocidad de enfriamiento y se forma fácilmente una tira amorfa fina. Además, es posible formar una película fina para suprimir el burbujeo, por lo tanto es adecuado el uso de esta aleación como material de chapado.

Además, si se usa la fundición a alta presión, se hace posible fabricar una estructura amorfa masiva sin poros hasta un espesor de aproximadamente 1 mm.

El Zn no tiene ninguna posibilidad de burbujeo. Se cree que esto es debido al hecho de que el Zn tiene un bajo punto de fusión de 410°C y una baja viscosidad entre 500 y 800°C. Además, se cree que el Zn es efectivo para elevar la temperatura de ignición del Mg o el Ca. Por esta razón, en la aleación de la presente invención, no hay ninguna posibilidad de ignición hasta la temperatura de fusión.

Una aleación amorfa de la presente invención en la cual el Zn se selecciona como el elemento a, el Mg se selecciona como el elemento B, y el Ca se selecciona como el elemento C' puede asegurar suficientemente la capacidad de formación vítrea incluso sin usar Y, La, u otro elemento caro de las tierras raras. Por esta razón, la aleación amorfa de la presente invención es preferible económica e industrialmente.

En una aleación basada en Zn, mediante la adición de Mg o Ca, es posible mejorar la capacidad de formación vítrea mientras se eleva la resistencia a la corrosión, por lo tanto la adición de Mg y/o Ca también es adecuada desde este punto.

En una aleación basada en Zn-Mg-Ca de la presente invención, constituyendo el contenido de Zn de 40 a menos que 64,7% en átomos, haciendo el contenido de Mg de 35 a menos que 59,7% en átomos, y constituyendo el

contenido de Ca de 0,3 a 15% en átomos, llega a ser posible obtener una capacidad de formación vítrea mucho mayor.

5 En el caso de un sistema de Zn-Mg-Ca, en el estado de equilibrio del anterior intervalo de composiciones, se forma  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$  (compuesto intermetálico de tres vías) en una fracción en volumen de 80% o más y la capacidad de formación vítrea llega a ser extremadamente alta.

Sin embargo, en una composición fuera del anterior intervalo de composiciones, se forma  $\text{MgZn}_2$  u otro compuesto intermetálico binario o una fase metálica sólida de Mg o Zn en una fracción en volumen de 20% o más y la capacidad de formación vítrea llega a ser algo baja.

10 Cuando se fabrica una aleación amorfa mediante el método de solidificación por enfriamiento rápido, el punto de fusión y la viscosidad de la aleación son preferiblemente bajos. El punto de fusión y la viscosidad están correlacionados. Si se comparan las viscosidades de las aleaciones fundidas mantenidas a la misma temperatura de fusión, en general los que tienen puntos de fusión bajos tienen bajas viscosidades.

15 En el caso de una alta viscosidad, cuando se usa el método del rodillo único para fabricar una tira amorfa fina, se provoca la obturación de la boquilla. Incluso con la fundición a alta presión se provoca un llenado insuficiente u otros defectos.

En el caso de un sistema Zn-Mg-Ca, la composición de la aleación de la presente invención está limitada constituyendo el Zn (elemento a) de 40 a menos que 64,7% en átomos, el Mg sobre 35 a 59,7% en átomos, y el Ca de 0,3 a 15% en átomos, preferiblemente constituyendo el Zn (elemento a) de 40 a menos que 63% en átomos, el Mg sobre 35 a 55% en átomos, y el Ca de 2 a 15% en átomos.

20 Debido a esta limitación, llega a ser posible fabricar una aleación que tiene un punto de fusión bajo, una viscosidad baja incluso a una temperatura de fusión próxima a 550°C, y que tiene una composición ventajosa para la producción de una estructura amorfa.

Además, una aleación basada en Zn-Mg-Ca en el intervalo anterior de composiciones tiene una capacidad de formación vítrea relativamente alta y permite que se obtenga fácilmente una fase amorfa.

25 Además, una aleación en dicho intervalo de composiciones tiene un punto de fusión próximo a 520°C o por debajo de él, el cual es menor que el punto de ignición del Mg (siendo el punto de ignición del Mg en esta composición de alrededor de 570°C debido a la inclusión de Zn y Ca), por lo tanto puede fundirse sin preocupación cerca del punto de ignición. En este punto es por lo tanto ventajosa.

30 En el anterior intervalo de composiciones, en el estado de equilibrio, además de  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$ , se forman  $\text{Zn}_3\text{Mg}_7$  y Mg. Los inventores creen que el hecho de que estos productos formen cristales eutécticos es un factor para mantener el punto de fusión bajo y subir la capacidad de formación vítrea.

35 En un sistema (Zn+Al)-Mg-Ca (sin embargo, la cantidad de Zn > la cantidad de Al), como se explicó anteriormente, la composición de la aleación de la presente invención también está limitada constituyendo el Zn (elemento a) + Al (elemento a') de 40 a menos que 64,7% en átomos, el Mg sobre 35 a 59,7% en átomos, y el Ca de 0,3 a 15% en átomos, preferiblemente constituyendo el Zn (elemento a) + Al (elemento a') de 40 a menos que 63% en átomos, el Mg sobre 35 a 55% en átomos, y el Ca de 2 a 15% en átomos.

Mediante estas limitaciones, llega a ser posible fabricar una aleación que tiene un bajo punto de fusión, que tiene una baja viscosidad incluso a una temperatura de fusión cercana a 550°C, y que tiene una composición ventajosa para la producción de una estructura amorfa.

40 Además, en la aleación basada en Zn-Mg-Ca y en la aleación basada en (Zn+Al)-Mg-Ca de la presente invención, si se incluye como parte de los elementos del Grupo A al menos uno de Au, Ag, Cu, y Ni en una cantidad de 0,1 a 7% en átomos, se mejora la capacidad de formación vítrea.

45 Con un contenido de menos que 0,1% en átomos con respecto a la composición como un total, no hay ningún efecto de mejora de la capacidad de formación vítrea. Cuando el contenido es 3 a 4% en átomos, la capacidad de formación vítrea se mejora al máximo.

Sin embargo, si el contenido excede de 7% en átomos, los componentes metálicos individuales precipitan o los compuestos intermetálicos binarios que incluyen átomos aditivos precipitan preferencialmente y la capacidad de formación vítrea llega a ser extremadamente baja.

50 La aleación de la presente invención es una aleación con una alta capacidad de formación vítrea, por lo tanto es posible usar el método de enfriamiento rápido en estado líquido para fabricar fácilmente una aleación amorfa.

Por lo tanto, en la presente invención, entre los métodos de producción para aumentar la temperatura de la aleación hasta el punto de fusión o más para conseguir el estado fundido una vez, producir luego finalmente un producto sólido (métodos de fundición en sentido amplio), se definen como métodos de enfriamiento rápido en estado líquido

el método del rodillo único y la fundición a alta presión o el método de fundición usando un molde de fundición de cobre.

5 Los métodos de enfriamiento rápido en estado líquido en el sentido amplio incluyen casi todos los métodos de fundición, pero entre estos, el método del rodillo único y el método de fundición a alta presión son métodos de producción que permiten la producción en masa de productos masivos.

Sin embargo, estos métodos de producción son de velocidad de enfriamiento más lenta comparada con el método del atomizador o el método del pistón yunque, etc., por lo tanto son métodos de producción que requieren una capacidad de formación vítrea relativamente alta.

10 La aleación de la presente invención al menos permite la producción de una tira amorfa fina mediante el método del rodillo único. Desde hace tiempo, con una aleación que permite la producción de una tira amorfa fina por el método del rodillo único, ha sido posible producir un vidrio metálico masivo por fundición a alta presión usando un molde de fundición de cobre.

15 Como una realización de la presente invención, existe un material metálico chapado con una aleación amorfa que contiene una fase amorfa. Como un material metálico chapado con una aleación se está usando ampliamente en automóviles, electrodomésticos, materiales de construcción, ingeniería civil y otros campos un material de acero chapado con una aleación basada en Zn o basada en Al, pero hasta ahora era difícil obtener una aleación de una composición que mejore la capacidad de formación vítrea en aleaciones basadas en Zn o en Al. Por lo tanto, en el chapado con aleaciones nunca hubo ningún chapado que tuviera una fase amorfa.

20 Según la presente invención, en aleaciones basadas en Zn y en aleaciones basadas en Zn-Al es posible obtener una aleación de una composición con una alta capacidad de formación vítrea, por lo tanto es posible producir un material metálico chapado basado en Zn y en Zn-Al con una aleación que incluya una fase amorfa.

25 Como métodos para la fabricación de un material metálico chapado con una aleación amorfa, existen el método de electrodeposición, el método de pulverización a la llama, el método de deposición en estado de vapor, chapado por inmersión en caliente, etc. Sin embargo, la aleación de la invención usa como mínimo tres tipos de elementos, por lo tanto si se considera la precipitación preferencial de elementos etc., es difícil mantener las condiciones del baño para obtener una composición constante predeterminada en todo momento en el método de electrodeposición. Por lo tanto, el método de electrodeposición es un método de chapado con problemas de estabilidad durante la producción.

30 El método de pulverización a la llama y el de deposición en estado de vapor son métodos que intrínsecamente permiten altas velocidades de enfriamiento, pero la operación en continuo es costosa, por lo tanto estos métodos no son adecuados para la producción en masa.

35 En el método de pulverización a la llama o en el método de deposición en estado de vapor, si se aumenta la temperatura del sustrato para mejorar la adhesión de la capa de chapado, la velocidad de enfriamiento llega a ser relativamente más pequeña. Sin embargo, si se usa una aleación de la invención con una alta capacidad de formación vítrea, es posible formar fácilmente una fase amorfa sin que esté restringida por las condiciones de formación de la película.

40 En oposición a estos métodos, el chapado por inmersión en caliente es un método para el que es difícil de obtener una gran velocidad de enfriamiento, pero la productividad es extremadamente alta, por lo tanto es un método óptimo para obtener un material metálico chapado con una aleación amorfa que usa una aleación que permite una alta capacidad de formación vítrea según la presente invención.

Además, la aleación de la presente invención tiene un punto de fusión de 350 a 800°C, por lo tanto puede preferiblemente usarse el chapado por inmersión en caliente.

45 Si se usa el chapado por inmersión en caliente para fabricar el material metálico chapado con una aleación amorfa de la presente invención, puede usarse el método de Sendzimir, el método de flujo, el método de prechapado, o todos los otros métodos el chapado por inmersión en caliente.

Asimismo, entre las aleaciones de la presente invención, cuando se chapa una aleación que tiene una capacidad de formación vítrea algo baja, para obtener una mayor cantidad, en fracción en volumen, preferiblemente 50% o más, de una fase amorfa, tiene que reducirse el espesor del chapado.

50 Con el método de enfriamiento usual, cuanto más próximo a la superficie mayor es la velocidad de enfriamiento, por lo tanto si se hace el espesor del chapado más fino, la fracción en volumen de la fase amorfa aumenta.

Cuando se chapa una aleación que tiene una capacidad de formación vítrea algo baja, justo después del chapado, para enfriar la capa chapada justo después de la evaporación se usa gas nitrógeno a una baja temperatura de -150°C.

Además, la capa de chapado puede sumergirse directamente en nitrógeno líquido para acelerar más la velocidad de enfriamiento.

5 El metal del sustrato del material metálico chapado de la aleación de la presente invención no está particularmente limitado a ningún metal específico, pero cuando se usa el chapado por inmersión en caliente para chapar una aleación de la invención, es necesario un metal con un punto de fusión mayor que el punto de fusión de la aleación de chapado.

Cuando se usa un metal que forma una película de óxido sobre la superficie la cual es extremadamente estable y de mala reactividad con el metal chapado como sustrato (por ejemplo, un sustrato basado en Al-Mg-Ca), en algunos casos tiene que aplicarse el método de prechapado.

10 Cuando se selecciona un material de acero como el sustrato del material metálico chapado con una aleación de la presente invención, el grado del material de acero no está particularmente limitado. Pueden usarse acero aluminio matado, acero de ultra bajo contenido de carbono, acero de alto contenido de carbono, varios aceros de alta resistencia, aceros que contienen Ni, Cr, etc.

15 El método de fabricación del acero, el método de laminado en caliente, el método de decapado, el método de laminado en frío, u otros pretratamientos del material de acero no están particularmente limitados.

Desde los puntos de vista de la facilidad del chapado por inmersión en caliente, coste como material, etc., un material de acero es el más preferido como el sustrato de la presente invención.

20 Cuando se selecciona un material de cobre como el sustrato del material metálico chapado con una aleación de la presente invención, puesto que los puntos de fusión del material de cobre y de la aleación basada en Al están próximos, no es adecuado seleccionar una aleación basada en Al como metal de chapado.

Cuando se chapa una aleación basada en Zn sobre un material de cobre, se forma fácilmente una fase de compuesto intermetálico con el material de cobre, por lo tanto el tiempo de inmersión en el baño de chapado es preferiblemente de 3 segundos o menos.

25 El volumen de la fase amorfa en la capa de chapado puede medirse cortando el material metálico chapado en un plano vertical a la superficie, puliendo y decapando la sección transversal, y observando la sección transversal de la capa de chapado mediante un microscopio óptico.

En las partes de fase amorfa no se observa ninguna estructura incluso con decapado, mientras que en las partes de fase cristalina se observan estructuras debido a los límites, sublímites y depósitos de granos de cristal, etc.

30 Debido a esto, es posible diferenciar claramente entre las partes de fase amorfa y las partes de fase cristal, por lo tanto es posible convertir en la fracción en volumen mediante el método de los segmentos de línea o de análisis de imágenes.

Cuando la estructura es demasiado fina y la medida mediante un microscopio óptico es difícil, se prepara una sección fina a partir de la sección transversal de la capa de chapado y se observa por un microscopio electrónico de transmisión y se mide similarmente.

35 En el caso de un microscopio electrónico de transmisión, es posible confirmar una estructura amorfa a partir del patrón del halo de la imagen de difracción del haz de electrones en la región donde no se observa la estructura.

40 Durante la observación por un microscopio óptico, cuando la estructura no es observada en la superficie completa o incluso cuando hay partes en las que la estructura no es observada y hay sospecha de granos de cristal gruesos exentos de deformación, es preferible obtener secciones finas para usar en el microscopio electrónico y confirmar que la imagen de difracción del haz de electrones no tiene ninguna mancha de difracción y exhibe un patrón del halo y confirma que la estructura es una fase amorfa.

Para la fracción en volumen, tanto para un microscopio óptico como para un microscopio electrónico, es preferible observar 10 ó más campos diferentes, se encuentra la relación de áreas por procesamiento de imágenes mediante un ordenador, y se obtiene la media para convertir en la fracción en volumen.

45 Todas las capas de chapado en el intervalo de composiciones de la presente invención exhiben las resistencias a la corrosión de una placa de acero galvanizada por inmersión en caliente o más.

Si la composición de componentes es la misma, un chapado con una aleación amorfa tiene una mejor resistencia a la corrosión comparado con un chapado con una aleación cristalina. La resistencia a la corrosión del chapado se mejora incluyendo una fase amorfa en una fracción en volumen de la capa de chapado de 5% o más.

50 Este efecto de mejora de la resistencia a la corrosión puede confirmarse mediante un ensayo de corrosión cíclico, medidas electroquímicas, etc. Por ejemplo, los inventores evaluaron la resistencia a la corrosión en el entorno real mediante un ensayo de corrosión cíclico (JASO M 609-91, 8 h/ciclo, relación de tiempo húmedo/seco 50%, usando como agua salada sin embargo agua con un contenido de sal del 0,5%) y como resultado esa placa de acero

chapada que contiene 5% o más de una fase amorfa tiene menos pérdidas por corrosión que el chapado con una aleación cristalina de la misma composición de componentes.

Además, durante las medidas electroquímicas (en disolución de NaCl al 0,5%, vs Ag/AgCl), teniendo una fase amorfa en la capa de chapado se da lugar a un potencial de corrosión noble comparado con un chapado con una aleación de la misma composición pero con sólo una fase de cristal. Además, la densidad de corriente de corrosión cerca del potencial de corrosión se hace pequeña.

El efecto de la fase amorfa sobre la resistencia a la corrosión aparece notablemente cuando la fase amorfa está presente en una fracción en volumen de 50% o más.

Se cree que esto es debido al hecho de que no hay ningún límite de grano de cristal que forme puntos de partida de corrosión y también a que el Mg, Ca, u otros componentes que mejoran la resistencia a la corrosión están uniformemente distribuidos sobre la capa de chapado.

En el chapado cristalino, los compuestos intermetálicos de diferentes composiciones, las fases de metal único, las fases de aleación, etc., se forman en la capa de chapado, por lo tanto éstas forman celdas de condensación mediante las cuales se promueve la corrosión.

Sin embargo, en un chapado con una aleación amorfa, originalmente no hay ningún compuesto intermetálico u otra fase de cristal y los elementos componentes se distribuyen uniformemente sobre la capa de chapado, por lo tanto no se produce tal promoción de la corrosión.

El efecto de mejora de la resistencia a la corrosión mediante la fase amorfa es en general notablemente observado en una aleación basada en Zn. Con el Zn, el límite en la disolución sólida de Mg, Ca, u otros elementos aditivos que mejoran la resistencia a la corrosión es pequeño, por lo tanto incluso si se añade en una pequeña cantidad, termina formándose fácilmente un compuesto intermetálico.

Por otra parte, en una aleación basada en Al, originalmente, una aleación basada en Al tiene una mayor resistencia a la corrosión comparada con una aleación basada en Zn. El límite de solubilidad de Mg, Ca, etc., es grande, por lo tanto es difícil que se forme un compuesto intermetálico.

En un chapado con una aleación amorfa, si la capa superficial (capa dentro de 2  $\mu\text{m}$  desde la superficie de la capa de chapado) se hace una fase amorfa completa que no contiene ninguna fase de cristal, la resistencia a la corrosión es notablemente mejorada y, además, se eliminan las proyecciones finas de la superficie debido a la fase de cristal.

Como resultado, es posible obtener un material metálico chapado con una alta superficie de reflexión en la cual se suavizan las proyecciones superficiales de un nivel que se relacione con la reflexión de ondas electromagnéticas. Este material metálico chapado de alta reflectancia es particularmente útil como material que refleja el calor.

Para confirmar la existencia de una fase amorfa de la capa superficial, es adecuado el método de difracción de rayos X que irradia rayos X en la superficie de chapado con un ángulo de incidencia bajo y mide los rayos X difractados mediante un sistema óptico de colimación.

En la presente invención, el "chapado" para el que no se pueden detectar los picos de difracción debidos a la fase de cristal usando rayos Ka-X de cobre en condiciones de un ángulo incidente de 1° se define como el "chapado" de una fase amorfa única de la capa superficial. La reflectancia del calor del material metálico que tiene este "chapado" se convierte en un nivel mayor que en un material metálico chapado con una fase de cristal.

Adviértase que "picos de difracción debidos a una fase de cristal" quiere decir picos de difracción de intensidad de rayos X significativamente mayor que el ruido de fondo y no anchos. Por ejemplo, indica un pico que tiene una altura de pico de un 50% o más de la intensidad de fondo y que tiene una anchura en el valor medio del pico de 1° o menos.

### Ejemplos

La presente invención se explicará con más detalle mientras se muestran ejemplos.

#### Ejemplo 1

Se mezclaron reactivos metálicos de Zn, Mg, y Ca (pureza 99,9% en masa o más) y se fundieron usando un horno de calentamiento por inducción de alta frecuencia en una atmósfera de Ar a 600°C, a continuación el horno se enfrió para obtener una aleación enfriada en horno de composición química Zn: 50% en átomos, Mg: 45% en átomos, Ca: 5% en átomos.

Esta aleación enfriada en horno tuvo un gráfico de difracción de rayos X que se muestra en la FIG. 1. Con esta composición se forma el compuesto intermetálico  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$  como una fase de equilibrio.

La aleación de dicha composición se usó para fabricar una muestra de tira fina por el método del rodillo único. La muestra de tira fina se fabricó usando un aparato tipo rodillo único Nisshin Giken (RQ-1).

5 Se cargó un crisol de cuarzo, que tenía una abertura con forma de rendija (0,6 mm x 20 mm) en su extremo inferior, con la aleación hasta 0,1 kg y se calentó. La aleación se mantuvo a una temperatura de 100°C mayor que el punto de fusión de 346°C (619 K) durante 35 minutos, a continuación la aleación fundida se eyectó sobre un rodillo de Cu (diámetro del rodillo 300 mm) que se hizo girar a una velocidad periférica de 50 m/s mediante una presión de 0,03 MPa.

La distancia entre la abertura y la superficie del rodillo en el momento de la eyección fue 0,2 mm. La muestra de tira fina obtenida tuvo una anchura de 3 a 10 mm, una longitud de 50 a 100 mm, y un espesor de aproximadamente 10 a 20 µm.

10 La muestra de tira fina preparada tuvo un gráfico de difracción de rayos X mediante el método de difracción de rayos X de película fina que se muestra en la FIG. 2. Como se muestra en la FIG. 2, el pico de la fase de cristal desapareció y se observó un patrón del halo distintivo de una fase amorfa.

#### Ejemplo 2

15 Se mezclaron reactivos metálicos de Zn, Al, Mg, y Ca (pureza 99,9% en masa o más) y se fundieron usando un horno de inducción de alta frecuencia en una atmósfera de Ar a 600°C, a continuación el horno se enfrió para obtener una aleación enfriada en el horno de una composición química de Zn: 45% en átomos, Mg: 50% en átomos, y Ca: 5% en átomos.

Esta aleación se usó para fabricar una muestra de tira fina por el método del rodillo único. Para la fabricación de la muestra de tira fina se usó un aparato de un único rodillo (RQ-1) fabricado por Nisshin Giken.

20 Se cargó un crisol de cuarzo, que tenía una abertura con forma de rendija (0,6 mm x 20 mm) en su extremo frontal, con 0,1 kg de la aleación y se calentó. La aleación se mantuvo a una temperatura de 100°C mayor que el punto de fusión 373°C (646 K) durante 5 minutos. La aleación fundida se eyectó a una presión de 0,03 MPa sobre un rodillo de Cu (diámetro del rodillo 300 mm) que se hizo girar a una velocidad periférica de 50 m/s.

25 La distancia entre la abertura y la superficie del rodillo en el momento de la eyección fue 0,2 µm. La muestra de tira fina obtenida tuvo una anchura de 3 a 10 mm, una longitud de 50 a 100 mm, y un espesor de aproximadamente 10 a 20 µm.

En la FIG. 3 se muestra un gráfico de difracción de rayos X de la muestra de tira fina fabricada mediante el método de difracción de rayos X de película fina. Como se muestra en la FIG. 3, el pico de la fase de cristal desapareció y se detectó un patrón del halo distintivo de formación de una fase amorfa.

#### Ejemplo 3

30 Se mezclaron diferentes metales (pureza 99,9% en masa o más) en cantidades predeterminadas y se fundieron usando un horno de calentamiento por inducción de alta frecuencia en una atmósfera de Ar de 600 a 1100°C, a continuación se enfriaron en el horno para obtener aleaciones de las composiciones químicas de Nos. 1 a 48 mostradas en la Tabla 1 y la Tabla 2 (continuación de la Tabla 1).

35 Las composiciones químicas de las diferentes aleaciones se determinaron por espectrometría ICP (plasma inductivamente acoplado) usando una disolución ácida que disolvía las virutas obtenidas a partir de las aleaciones.

Para fabricar muestras amorfas de las aleaciones de las anteriores composiciones químicas se usó el método del rodillo único.

40 Usando el mismo aparato que el usado en el Ejemplo 1, se cargaron crisoles de cuarzo que tenían aberturas con forma de rendija (0,6 mm x 20 mm) en sus extremos frontales con cantidades de 0,1 kg de estas aleaciones. Las aleaciones se mantuvieron a temperaturas de 80 a 200°C mayores que los puntos de fusión ( $T_m$ ) durante varios minutos. Las aleaciones fundidas se eyectaron a presiones de 0,02 a 0,03 MPa sobre rodillos de Cu (diámetro de los rodillos 300 mm) que se hicieron girar a velocidades periféricas de 50 m/s.

45 Las distancias entre las aberturas y las superficies de los rodillos en el momento de la eyección fueron 0,2 mm. Las tiras amorfas finas obtenidas tuvieron anchuras de 3 a 10 mm, longitudes de 50 a 100 mm, y espesores de aproximadamente 10 a 20 µm. Se fabricaron muestras de tiras finas a partir de éstas.

Tabla 1

No.	A										B				C			Tg (K)	Tg/Tm	Fracción amorfa por fundición a alta presión	Tierra rara (se usaron La, Y)	Clase
	Ag	Al	Au	Cu	Ni	Si	Zn	Li	Mg	Sn	Ca	La	Y	Tm (K)	Tg	Tm						
1				65					25		10			1041	645		Δ(69%)	-				
2				50					45		5			1019	622		Δ(66%)	-				
3		80						10			10			942	537		○(79%)	-				
4		82						10			8			928	529		○(80%)	-				
5		80						12			8			924	527		○(80%)	-				
6		80							12			8		1045	585		○(75%)	Si				
7		75							12			8		1039	613		○(88%)	Si				
8		79	1				5		12			8		1030	587		○(79%)	Si				
9	1	79							12			8		1028	566		○(80%)	Si				
10		75		3	2				12			8		1025	605		⊙(87%)	Si				
11		80							10		10			944	538		○(79%)	-				
12		75							18		7			843	481		○(80%)	-				
13		75							20			5		798	487		⊙(90%)	Si				
14		70							20		10			955	563		⊙(90%)	-				
15		70							25		5			766	460		⊙(93%)	-				
16		65							25		10			946	568		⊙(94%)	-				
17		60							30		10			949	560		○(89%)	-				
18		50							45		5			775	457		○(88%)	-				
19		45							50		5			780	460		○(88%)	-				
20		40							55		5			781	461		○(88%)	-				
21								80	13		7			809	396		Δ(0.49)	-				
22								75	17	1	7			812	398		Δ(0.49)	-				
23								70	23		7			745	380		Δ(0.51)	-				
24								65	23		7			736	383		□(0.52)	-				
25	1							69	23		7			742	386		□(0.52)	-				

Muestras N. 1 - 27 y 43 - 48: de referencia  
Muestras No. 28 - 42: presente invención

Tabla 2 (continuación de la Tabla 1)

No.	A						B				C			T <sub>m</sub> (K)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>g</sub> /T <sub>m</sub>	Fracción amorfa por fundición a alta presión	Tierra rara (se usaron La, Y)	C i e
	Ag	Al	Au	Cu	Ni	Si	Zn	Li	Mg	Sn	Ca	La	Y						
26										7			742	386	□(0.52)	-	-		
27	1									10			739	384	□(0.52)	-	-		
28										5			736	390	□(0.53)	-	-		
29										5			663	345	□(0.52)	-	-		
30										3			618	340	Δ(0.55)	-	-	E	
31										5			619	340	Δ(0.55)	-	-	J.	
32											5		623	343	◇(0.55)	-	-	d	
33											5		769	415	◇(0.54)	-	-	e	
34										10			652	359	◇(0.55)	-	-	i	
35										5			646	355	◇(0.55)	-	-	a	
36										10			645	355	◇(0.55)	-	-	i	
37										5			644	354	◇(0.55)	-	-	n	
38										5			671	362	◇(0.54)	-	-	v.	
39										5			667	367	◇(0.55)	-	-		
40										5			665	352	□(0.53)	-	-		
41										5			665	352	□(0.53)	-	-		
42										5			663	345	□(0.52)	-	-		
43										25			746	366	x(0.47)	-	-		
44										5			783	-	-	-	-	E	
45										25			745	358	x(0.48)	-	-	J.	
46		60								20			1078	474	x(0.44)	-	-		
47										25	10		998	-	-	-	-	C.	
48										45	5		896	-	-	-	-		

Las muestras de tiras finas obtenidas se usaron para obtener gráficos de difracción de rayos X por el método de difracción de rayos X. En las aleaciones de la composición de la presente invención, esto es, Nos. 1 a 42, no se detectaron los picos de difracción debidos a las fases de cristal. Sólo se detectaron los patrones del halo debidos a las fases amorfas.

5 Por otra parte, en las Nos. 43 a 48 no incluidas en el intervalo de composiciones de la aleación de la presente invención, se detectaron picos de difracción anchos que mostraron que permanecían las fases de cristal. Incluso si se fabrican muestras de tiras finas por el método del rodillo único, se aprendió que las capacidades de formación de fases amorfas fueron bajas, permaneciendo las fases de cristal.

10 Estas muestras de tiras finas se enterraron en una resina, se lustraron con papel de lija, se pulimentaron, y a continuación se decaparon. Para medir las áreas de las fases de cristal de las secciones transversales de las muestras de tiras finas se usó un microscopio óptico.

En las Nos. 43, 45, y 46, se detectaron las fases amorfas pero las fracciones en volumen amorfas fueron menos que 50%. Además, las Nos. 44, 47, y 48 fueron completamente cristalinas.

15 Se tomaron aproximadamente cantidades de 5 mg de piezas cortadas de las muestras de tiras finas, se analizaron mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC), y se midieron las relaciones  $T_g/T_m$ . La velocidad de aumento de la temperatura fue 40°C/min.

En la Tabla 1 y la Tabla 2, las muestras con una relación  $T_g/T_m$  de menos que 0,49 se indican como "x", con una relación de 0,49 a 0,52 como "Δ", con una relación de 0,52 a 0,54 como "□", con una relación de 0,54 a 0,56 como "◇", con una relación de 0,56 a 0,58 como "O", y con una relación de 0,58 o más como "⊙".

20 Entre las aleaciones preparadas, las aleaciones con una relación  $T_g/T_m$  de 0,56 o más (Nos. 1 a 20) se usaron para fabricar piezas solidificadas por enfriamiento rápido usando un molde de fundición de cobre y fundición a alta presión. Éstas se fabricaron manteniendo las aleaciones a temperaturas de 30 a 100°C mayores que el punto de fusión durante varios minutos y eyección a presiones de 0,07 MPa. Las piezas solidificadas por enfriamiento rápido obtenidas tuvieron un tamaño de 30 x 30 mm y un espesor de 2 mm.

25 Estas piezas solidificadas se usaron en el análisis de difracción por rayos X en forma de placa, y pudo confirmarse que las capas superficiales de las piezas solidificadas fueron completamente amorfas.

Las piezas solidificadas fabricadas de 2 mm de espesor se cortaron en sus partes centrales, se lustraron con papel de lija, se pulimentaron, y a continuación se decaparon. Para medir las áreas de las fases de cristal de las secciones transversales de las piezas solidificadas se usó un microscopio óptico.

30 Entre las aleaciones con bajas capacidades de formación de fases amorfas, se detectaron algunas con fase cristalina en los centros de las secciones transversales de las piezas solidificadas.

En las aleaciones basadas en Al, algunas con una relación  $T_g/T_m$  de 0,6 ó más dieron fases amorfas únicas casi completas. En algunas con una relación de menos que 0,58, cuando las relaciones  $T_g/T_m$  se hicieron más pequeñas, las relaciones de la fase de cristal en el área transversal se hicieron mayores.

35 Si las relaciones  $T_g/T_m$  difieren en 0,01, las fracciones amorfas en volumen en el área transversal difieren en alrededor de 3 a 5%.

En la Tabla 1 y en la Tabla 2, las muestras con una fracción en volumen de 50 a 70% se indican como "Δ", con 70 a 90% como "O", y con 90% o más como "⊙".

40 Las aleaciones de los ejemplos de la invención fueron todas de mayor capacidad de formación vítrea comparadas con las aleaciones de los ejemplos comparativos. Además, en las aleaciones basadas en Zn o Al de la presente invención, utilizando Mg y Ca se hizo posible conseguir capacidades de formación de fase amorfa y formar aleaciones amorfas sin tener en cuenta a los elementos de las tierras raras. No usando ningún elemento de las tierras raras fue posible disminuir los costes de las aleaciones.

45 Asimismo, entre éstas, las aleaciones que contienen Zn o Al en cantidades de 20 a 85% en átomos, Mg en cantidades de 10 a 79,7% en átomos, y Ca en cantidades de 0,3 a 15% en átomos tienen mayores relaciones  $T_g/T_m$  y capacidades de formación de fases amorfas más superiores comparadas con las aleaciones basadas en Zn-Mg-Ca o las aleaciones basadas en Al-Mg-Ca fuera de estos intervalos de composición.

50 Las aleaciones a las cuales se añaden Au, Ag, Cu, Ni, etc., en cantidades de 0,1 a 7% en átomos tienen además relaciones  $T_g/T_m$  mayores y tienen capacidades de formación de fases amorfas más superiores comparadas con las aleaciones a las cuales no se añaden.

Ejemplo 4

Las aleaciones de las composiciones mostradas por los Nos. 3 a 5 y los Nos. 11 a 42 de la Tabla 1 y la Tabla 2 y los Nos. 51 a 61 de la Tabla 3 y la Tabla 4 (continuación de la Tabla 3) se chaparon por inmersión en caliente sobre materiales metálicos.

5 Los materiales metálicos usados para el chapado de sustratos fueron placas de acero laminado en frío de un espesor de placa de 0,8 mm, placas de cobre de un espesor de placa de 0,5 mm, aceros de ángulos iguales de un espesor de 10 mm y una longitud de un lado de 10 cm, y placas de acero laminadas en caliente de un espesor de placa de 10 mm.

10 Para su uso como sustratos de chapado, la placa de acero y la placa de cobre laminadas en frío se cortaron en probetas de 10 cm x 10 cm, el acero de ángulos iguales se cortó en probetas de 10 cm en dirección longitudinal, y la placa de acero laminada en caliente se cortó en cuadrados de 10 cm x 10 cm.

15 Las Nos. 56 a 61 son ejemplos comparativos, esto es, todas cristalinas, placa de acero chapada con Al-Mg al 20% en átomos-Ca al 10% en átomos (No. 56), placa de acero chapada con Zn-Mg al 45% en átomos-Ca al 5% en átomos (No. 57), placa de acero chapada con Zn-Al al 11% en átomos (No. 58), placa de acero galvanizado (No. 59), placa de acero chapada con Al-Zn al 25% en átomos (No. 60), y placa de acero chapada con Al-Si al 10% en átomos (No. 61).





Las placas de acero y de cobre laminadas en frío se desengrasaron, a continuación se chaparon mediante un aparato de chapado por inmersión en caliente tipo discontinuo fabricado por Rhesca. La placa de acero laminada en frío se recoció a un punto de rocío de  $-60^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2\text{-H}_2$  al 5% a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 60 segundos.

5 Después del recocido, la placa se enfrió hasta la temperatura del baño y se sumergió en el baño de chapado. La temperatura de la placa de cobre se elevó en  $\text{N}_2\text{-H}_2$  al 5% a la temperatura del baño e inmediatamente se sumergió en el baño de chapado.

10 La temperatura de los baños de chapado se normalizó en el punto de fusión de la aleación de chapado  $+ 50^{\circ}\text{C}$  según la composición de la aleación de chapado. Para ajustar las masas de revestimiento se usó una limpieza con aire, a continuación se programó la temperatura de inicio del enfriamiento en el punto de fusión  $+ 1$  a  $+10^{\circ}\text{C}$  y las placas se enfriaron con nitrógeno a una baja temperatura de  $-150^{\circ}\text{C}$ . Las fracciones amorfas en volumen cambiaron según las composiciones de chapado y las masas de revestimiento.

Además, los materiales metálicos chapados de los ejemplos comparativos compuestos de aleaciones de las composiciones de la presente invención, pero compuestas de fases de cristal (No. 56, No. 57) se limpiaron con aire y a continuación se enfriaron con aire.

15 Las placas de acero de ángulos iguales y de acero laminado en caliente se desengrasaron, se decaparon con ácido sulfúrico y a continuación se chaparon por inmersión en caliente usando un horno de crisol por el método de flujo. Justo después del chapado, éstas se enfriaron con nitrógeno líquido.

20 Para el chapado basado en Al por inmersión en caliente, primero se realizó un chapado en un baño de chapado de Zn-Al al 0,2% mediante el método de flujo usual, a continuación para el segundo chapado se usó un baño de chapado de la composición diana.

En este caso, la cantidad de deposición se convierte en el total de las cantidades de deposición del primer y segundo chapado, pero parte del primer chapado se disuelve en el momento del segundo chapado, por lo tanto la cantidad de deposición se hizo el total la cantidad del chapado finalmente presente sobre el sustrato.

25 Dichos materiales metálicos chapados con una aleación se usaron para el ensayo de evaluación explicado más adelante. La cantidad de deposición del chapado se midió mediante la pérdida de masa tras disolver la capa de chapado en un ácido. Los componentes de la aleación en el chapado se analizaron por espectrometría ICP (plasma inductivamente acoplado) usando disoluciones ácidas que disuelven las virutas obtenidas de las aleaciones.

30 Sin embargo, en el chapado por inmersión en caliente, la capa de aleación crece fácilmente, por lo tanto la capa de chapado se disolvió separadamente mediante un tiempo de decapado de 80% del tiempo de decapado requerido para la medida de la cantidad de deposición para preparar una muestra para el análisis de la composición de la capa superficial chapada.

Como resultado, en la composición de aleación y en la composición de chapado usadas, el error estuvo dentro de 0,5% en átomos. Pudo confirmarse que no hubo ninguna desviación de la composición.

35 Para la fracción amorfa en volumen de la capa de chapado, se tomaron dos secciones finas para usarlas en el microscopio electrónico de transmisión en cada una de las posiciones del espesor de la capa de chapado de la pieza de ensayo dividida en cinco partes iguales, para medir las relaciones de área de las regiones amorfas en cada uno de los campos se usó el análisis de imágenes, y como la fracción amorfa en volumen se usó el valor medio de las relaciones de área de las regiones amorfas en todos los campos.

40 Si se chapa con la misma cantidad de deposición, si la relación  $T_g/T_m$  es diferente en 0,01, la fracción amorfa en volumen difiere en de 3 a 5%.

En la Tabla 3 y la Tabla 4, una muestra con una fracción amorfa en volumen de la capa de chapado de menos que 50% se indica como "x", una de 50 a 70% se indica como "Δ", una de 70 a 90% se indica como "O", y una de 90% o más es "⊙".

45 El modo de formación de la fase amorfa en la capa superficial de la capa de chapado se juzgó obteniendo un gráfico de difracción de rayos X a un ángulo de incidencia de  $1^{\circ}$  mediante un aparato de difracción de rayos X de película fina de un sistema óptico paralelo usando rayos Ka-X de Cu y observando la presencia de un pico de difracción debido a una fase de cristal.

50 En la FIG. 4 se muestra un gráfico de difracción de rayos X de la capa superficial de la capa de chapado de la placa de acero chapado No. 35. Como se muestra en la FIG. 4, debido a la fase amorfa de la capa superficial de la capa de chapado, el pico de la fase de cristal desaparece y se detecta un patrón del halo distintivo de la fase amorfa.

Un pico que tiene una altura de pico de 50% o más de la intensidad de fondo y que tiene una anchura en el valor medio de ese pico de  $1^{\circ}$  o menos se define como el pico de difracción debido a la fase cristal. Se juzgó que una muestra sin ningún pico de difracción detectado de la fase de cristal tenía una capa superficial la cual es

completamente amorfa y se indicó mediante "O", mientras que se juzgó que una muestra con un pico de difracción detectado debido a la fase de cristal tenía una fase de cristal presente en la capa superficial y se indicó mediante "x".

El ensayo de corrosión se realizó basado en el ensayo de pulverización con sal (SST) descrito en la norma JIS-Z-2371.

- 5 Se evaluó la pérdida por corrosión después de realizar el ensayo con una concentración de sal en agua de 10 g/litro durante 3000 horas. Una muestra con una pérdida por corrosión de menos que 2 g/m<sup>2</sup> se indicó como "O", con 2 a 5 g/m<sup>2</sup> se indicó como "O", y con 5 g/m<sup>2</sup> o más se indicó como "x".

Además, se midió la reflectancia del calor de todas las muestras chapadas. Las reflectancias del calor de las capas de chapado se midieron usando un aparato para medir la reflectancia del calor.

- 10 Este aparato de medida está compuesto de un proyector de luz que usa como fuente de luz una lámpara de simulación solar (150W, 17V fabricada por Philips Japón), una esfera que integra la región del infrarrojo (diámetro de 51 cm, superficie interna de difusión del metal fabricada por Labshere), y como sensor un radiómetro prototipo que usa una termopila (MIR-1000Q fabricado por Mitsubishi Yuka).

- 15 Una "esfera que integra el infrarrojo" es un dispositivo compuesto de una esfera chapada con oro en su superficie interna para hacer una superficie de difusión de alta reflectancia y equipada con un puerto de entrada de luz y un puerto de observación interior.

- 20 La luz pseudo-solar emitida desde una lámpara se condensó mediante un espejo cóncavo y se emitió hacia una muestra de la esfera integrante. La reflexión en la superficie de la muestra se produce en todas las direcciones, pero se condensa en el radiómetro por difusión múltiple en el interior de la esfera integrante. El voltaje de salida del radiómetro es proporcional a la intensidad de toda la luz reflejada.

Se mide el voltaje DC de salida  $V_o$  del radiómetro en el momento que no se emite luz. En primer lugar, la luz se iluminó sobre un espejo en el que se había depositado oro en estado de vapor ( $\phi$  65 mm) considerándose que la reflectancia del calor era 1 y se midió el voltaje de salida del radiómetro. A continuación, se midió el voltaje  $V_s$  cuando se hizo incidir luz en una muestra de chapado ( $\phi$  65 mm).

- 25 Usando los valores de las medidas  $V_o$ ,  $V_m$ , y  $V_s$ , se encontró la reflectancia del calor  $r$  a partir de la ecuación  $r = (V_s - V_o)/(V_m - V_o)$ . Cada muestra se midió 10 ó más veces y la media se usó como la reflectancia del calor de esa muestra. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 3 y en la Tabla 4.

Además, cada muestra se trató térmicamente en una atmósfera de Ar a 200°C durante 24 horas, a continuación se midió otra vez la reflectancia del calor. Los resultados también se muestran en la Tabla 3 y en la Tabla 4.

- 30 La resistencia a la corrosión del material metálico chapado debido a la aleación de la composición de la presente invención fue en todos los casos mejor comparada con la de los materiales metálicos comparativos. Además, el material metálico basado en Zn de la presente invención tiene una reflectancia del calor mayor comparada con el material metálico comparativo basado en Zn, además el material metálico basado en Al de la presente invención tiene una mayor reflectancia del calor que un material metálico comparativo basado en Al.

- 35 En particular, el material metálico basado en Al de la presente invención puede mantener una alta reflectancia del calor incluso después de un tratamiento térmico.

#### Ejemplo 5

- 40 Se usaron las aleaciones Nos. 27 a 31, 35, y 37 y se chaparon por inmersión en caliente. Después del chapado por inmersión en caliente, se enfriaron con nitrógeno líquido para fabricar placas de acero chapadas con diferentes fracciones en volumen de fase amorfa. Cuando se fabrican placas de acero chapadas con un material en fase cristalina, son suficientes el chapado por inmersión en caliente y a continuación el enfriamiento con aire.

La fracción en volumen de la fase amorfa puede ajustarse sumergiendo las placas de acero en el baño de chapado, levantando a continuación las placas de acero y ajustando la temperatura de la placa de acero en el punto cuando se comienza el enfriamiento con gas nitrógeno líquido.

- 45 Esto es, haciendo que la temperatura de la placa de acero en el punto cuando se comienza el enfriamiento con gas nitrógeno líquido sea 1 a 10°C menor que el punto de fusión del baño de chapado, parte de la capa de chapado es cristalizada y el resto se mantiene en el estado superenfriado.

- 50 Si el enfriamiento se realiza con nitrógeno líquido en este estado semicristalino, la parte en estado superenfriado se convierte en la fase amorfa tal cual. La cantidad de cristalización se hace mayor cuanto menor es la temperatura de comienzo del enfriamiento y mayor es el tiempo de mantenimiento a esa temperatura.

Se fabricaron placas de acero chapadas con diferentes fracciones en volumen de fase amorfa controlando la temperatura de inicio del enfriamiento y manteniendo el tiempo.

Las placas de acero chapadas fabricadas se sometieron a un ensayo de corrosión cíclico El ensayo de corrosión consistió en 21 ciclos del método basado en las normas para los automóviles (JASO M 609-91, 8 horas, relación de tiempo húmedo/seco = 50%).

5 Sin embargo, se usó una disolución acuosa de sal al 0,5% para el agua salina. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante la reducción del espesor por corrosión convertido a partir de la densidad y la pérdida de masa por corrosión después de la corrosión.

Una reducción del espesor por corrosión de menos que 1 μm se evaluó como "◎" (muy bueno), 1 a 2 μm como "○" (bueno), 2 a 4 μm como "◇" (razonable), y 4 μm o más como "x" (mala). La Tabla 5 muestra resistencia a la corrosión de las placas de acero chapadas con aleaciones.

Tabla 5

No.	A							B			C			Tm (K)	Tg (K)	Tg/Tm	Cantidad de deposición g/m <sup>2</sup>	Fracción en volumen de fases amorfas de capa chapada	Resistencia a la corrosión
	Ag	Al	Au	Cu	Ni	Si	Zn	Li	Mg	Sn	Ca	Ia	Y						
27							65		25		10			739	384	□ (0.52)	25	○ (71%)	◎
																	25	x (27%)	○
																	25	x (0%)	x
28							60		35		5			736	390	□ (0.53)	25	○ (76%)	○
																	25	x (25%)	◇
																	25	x (0%)	x
29							55		40		5			663	345	□ (0.52)	25	○ (72%)	◎
																	25	x (18%)	○
																	25	x (0%)	◇
30							50		47		3			618	340	◇ (0.55)	25	△ (64%)	◎
																	25	x (10%)	○
																	25	x (0%)	◇
31							50		45		5			619	340	◇ (0.55)	25	◎ (90%)	◎
																	25	x (25%)	○
																	25	x (0%)	◇
35							45		50		5			646	355	◇ (0.55)	25	◎ (90%)	◎
																	25	x (3%)	○
																	25	x (0%)	◇
37							40		55		5			644	354	◇ (0.55)	25	◎ (90%)	◎
																	25	x (5%)	○
																	25	x (0%)	◇

10 Como se muestra en la Tabla 5, una placa de acero chapado que contiene una fase amorfa en una fracción en volumen de 5% o más en la capa de chapado tiene una resistencia a la corrosión superior a la placa de acero chapado que tiene una capa de chapado cristalina de la misma composición de componentes. Además, una placa de acero chapado que contiene una fase amorfa en una fracción en volumen de 50% o más en la capa de chapado  
 15 tiene una resistencia a la corrosión más superior.

Ejemplo 6

Se sumergieron placas de acero laminadas en frío de espesores de placa de 0,8 m (sustratos) en baños de las composiciones de chapado mostradas en la Tabla 6 para fabricar placas de acero tratadas superficialmente.

20 El Mg, Zn, Ca, y otros elementos componentes necesarios se ajustaron a composiciones predeterminadas, a continuación se usó un horno de inducción de alta frecuencia para fundirlas en una atmósfera de Ar para obtener aleaciones.

25 De cada una de las aleaciones preparadas se tomaron virutas cortadas, a continuación las virutas cortadas se disolvieron en ácido. La disolución se analizó por espectrometría ICP (plasma inductivamente acoplado) para confirmar que la aleación fabricada igualaba la composición mostrada en la Tabla 6. Esta aleación se usó como un baño de chapado.

Las placas de acero laminadas en frío (espesor de placa 0,8 mm) se cortaron en probetas de 10 cm x 10 cm las cuales se chaparon a continuación mediante un aparato de chapado por inmersión en caliente tipo discontinuo fabricado por Rhesca. La temperatura del baño de chapado fue 500°C. Para ajustar las masas de revestimiento se usó la limpieza con aire, a continuación las probetas se sumergieron en agua a 0°C.

La formación de una fase amorfa en la capa superficial de la capa de chapado se juzgó usando un aparato de difracción de rayos X usando los rayos Ka-X de Cu para la medida del gráfico de difracción y juzgar la existencia de un patrón del halo.

5 Para las placas de acero chapadas que se juzgó tenían fases amorfas, para encontrar la fracción en volumen de la fase amorfa cuantitativamente, el material de acero chapado se cortó a lo largo de la sección transversal, a continuación se pulimentó y decapó y la capa de chapado de la superficie se observó mediante un microscopio óptico (X1000).

Las relaciones de áreas de la fase amorfa se encontraron mediante procesamiento de imágenes con un ordenador para 10 ó más campos diferentes y se promediaron para obtener la fracción en volumen.

10 La placa de acero chapado fabricada se sometió a un ensayo de corrosión cíclico. El ensayo de corrosión consistió en 21 ciclos del método basado en las normas para automóviles (JASO M 609-91, 8 horas, relación tiempos húmedo/seco = 50%). Sin embargo, como agua salada se usó agua con un contenido de sal del 0,5%. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante la reducción del espesor por corrosión convertido a partir de la densidad y de la pérdida de masa por corrosión después de la corrosión.

15 Una reducción del espesor por corrosión de menos que 1 μm se evaluó como "◎" (muy buena), 1 a 2 μm como "○" (buena), 2 a 4 μm como "◇" (razonable), y 4 μm o más como "x" (mala). La Tabla 6 muestra la resistencia a la corrosión de las placas de acero chapadas con las aleaciones fabricadas.

La FIG. 5 muestra gráficos de difracción de rayos X de las capas superficiales chapadas de No. 62 a 64 en la Tabla 6. En cada gráfico de difracción se detectó un patrón del halo que muestra la existencia de una fase amorfa.

Tabla 6 (de referencia)

No.	A							B			C			Método de producción	Cantidad de deposición g/π²	Fracción en volumen de fases amorfas de la capa chapada	Resistencia a la corrosión
	Ag	Al	Au	Cu	Ni	Si	Zn	Li	Mg	Sn	Ca	La	Y				
62							30		65		5			Refrigeración con agua	10	◎ (91%)	◎
63		1.0					29		65		5			Refrigeración con agua	10	◎ (90%)	◎
64		2.8					27		65.2		5			Refrigeración con agua	20	◎ (90%)	◎
65		4.4					25		65.6		5			Refrigeración con agua	20	◎ (91%)	◎
66		1					24		70		5			Refrigeración con agua	20	◎ (96%)	◎
67		2					23		70		5			Refrigeración con agua	20	◎ (94%)	◎
68		4					21		70		5			Refrigeración con agua	20	◎ (90%)	◎
69		1					30		68.3		0.7			Refrigeración con agua	10	x (23%)	○
70		1					30		67.5		1.5			Refrigeración con agua	10	x (25%)	○
71		1					32		64.7		2.3			Refrigeración con agua	10	x (16%)	○

20

Ejemplo 7

Se mezclaron reactivos metálicos de Zn, Al, Mg, y Ca (pureza 99,9% en masa o más) y se fundieron usando un horno de inducción de alta frecuencia en una atmósfera de Ar a 600°C, a continuación el horno se enfrió para obtener las aleaciones de las composiciones mostradas en la Tabla 7.

25 Estas aleaciones se volvieron a fundir en la atmósfera, y a continuación se recogieron cantidades de 1 cc de las masas fundidas y se sumergieron en un depósito de agua de 10 litros.

Las fases formadas de las superficies de aleaciones enfriadas rápidamente se identificaron por difracción de rayos X. La FIG. 6 muestra los gráficos de difracción de rayos X. Dependiendo de las diferencias de espesor y de las velocidades de enfriamiento, algunas fases de cristal estaban mezcladas, pero en cada caso se detectó un patrón del halo. Adviértase que en la figura (1) a (10) muestran los gráficos de difracción de rayos X de los Nos. (1) a (10) en la Tabla 7.

30

Tabla 7

No.	A							B			C			Método de producción	Tm (K)	Tg (K)	Tg/Tm
	Ag	Al	Au	Cu	Ni	Si	Zn	Li	Mg	Sn	Ca	La	Y				
(1)		1					30		65		4			Agua de enfriamiento	633	335	□ (0.53)
(2)		3					29		64		4			Agua de enfriamiento	633	335	□ (0.53)
(3)		5					28		63		4			Agua de enfriamiento	633	335	□ (0.53)
(4)		7					27		62		4			Agua de enfriamiento	623	330	□ (0.53)
(5)		1					32		63		4			Agua de enfriamiento	633	335	□ (0.53)
(6)		8					28		60		4			Agua de enfriamiento	643	341	□ (0.53)
(7)		1					35		60		4			Agua de enfriamiento	643	347	◇ (0.54)
(8)		1					40		55		4			Agua de enfriamiento	643	347	◇ (0.54)
(9)		2					39		56		3			Agua de enfriamiento	643	347	◇ (0.54)
(10)		2					46		49		5			Agua de enfriamiento	673	370	◇ (0.55)

Muestras No. (8) y (10): presente invención; muestras No. (1) a (7) y (9) de referencia

Ejemplo 8

5 Se mezclaron reactivos metálicos de Zn, Al, Mg, y Ca (pureza 99,9% en masa o más) y se fundieron usando un horno de inducción de alta frecuencia en una atmósfera de Ar a 600°C, a continuación el horno se enfrió para obtener las aleaciones de las composiciones mostradas en la Tabla 8. Estas aleaciones se usaron como aleaciones de chapado.

10 Las placas de acero laminadas en frío (espesor de placa 0,8 mm) se cortaron en muestras de 10 cm x 10 cm, a continuación se chaparon mediante un aparato de chapado por inmersión en caliente tipo discontinuo fabricado por Rhesca. La temperatura del baño de chapado fue 500°C. Para ajustar la cantidad de deposición se usó la limpieza con aire, a continuación las muestras se sumergieron en agua a 0°C.

La fase formada en la capa superficial de la capa de chapado se analizó midiendo el gráfico de difracción de rayos X mediante un aparato de difracción de rayos X usando los rayos Ka-X de Cu. Para confirmar la presencia de la fase amorfa, el material de acero chapado se cortó a lo largo de su sección transversal, a continuación se pulimentó y se decapó y la capa de chapado de la superficie se observó mediante un microscopio óptico (X1000).

15 Para la fracción amorfa en volumen de la capa de chapado se tomaron dos secciones finas para usar en el microscopio electrónico de transmisión en cada una de las posiciones del espesor de la capa de chapado de la pieza de ensayo dividida en cinco partes iguales, para medir las relaciones de áreas de las regiones amorfas en cada uno de los campos se usó el análisis de imágenes mediante un ordenador, y como fracción amorfa en volumen se usó el valor medio de las relaciones de áreas de las regiones amorfas en todos los campos.

20 Las placas fabricadas de acero chapado se sometieron a un ensayo cíclico de corrosión. El ensayo de corrosión consistió en 21 ciclos del método basado en las normas para automóviles (JASO M 609-91, 8 horas, relación tiempos húmedo/seco = 50%). Sin embargo, como agua salada se usó agua con un contenido de sal del 0,5%. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante la reducción del espesor por corrosión convertida a partir de la densidad y de la pérdida de masa por corrosión después de la corrosión.

25 Las muestras con una reducción del espesor por corrosión de menos que 1 μm se evaluaron como "⊙", de 1 a 2 μm como "O", de 2 a 4 μm como "◇" y de 4 μm o más como "x". La Tabla 8 muestra las resistencias a la corrosión de las placas fabricadas de acero chapado con las aleaciones.

LA FIG. 7 muestra un gráfico de difracción de rayos X de la No. (11) en la Tabla 8. De la figura se entenderá que la capa de chapado contiene Mg<sub>51</sub> Zn<sub>20</sub> (formado en el momento del enfriamiento con agua).

Tabla 8 (de referencia)

No.	A							B			C			Tm (K)	Tg (K)	Tg/Tm	Cantidad de deposición g/mt <sup>2</sup>	Fracción en volumen de fases amorfas de capa chapada	Método de producción	Resistencia a la corrosión
	Ag	Al	Au	Cu	Ni	Si	Zn	Li	Mg	Sn	Ca	La	Y							
(11)		5					23		69.8		2.2			623	336	0.54	25	14%	Agua de refrigeración	○
(12)		5					20		73.0		2			623	336	0.54	25	8%	Agua de refrigeración	○

**Aplicabilidad industrial**

- 5 Fabricando una aleación (aleación de la invención) mediante la composición de la presente invención, puede obtenerse un vidrio metálico masivo o aleación amorfa a partir de una composición de aleación mediante la cual no podía obtenerse en el pasado un vidrio metálico masivo o aleación amorfa.
- Hasta ahora, con las aleaciones de bajas capacidades de formación de fases amorfas, incluso si podían obtenerse las fases amorfas, las formas estaban limitadas a polvos o tiras finas, etc. No podía fabricarse un vidrio metálico masivo.
- 10 Usando la aleación de la invención, se hace posible obtener una aleación con una alta capacidad de formación vítrea y se hace posible producir un vidrio metálico masivo por fundición a alta presión de alta productividad y usando un molde de fundición de metales que permite la producción de formas masivas.
- 15 Según la presente invención, como se especificó anteriormente, puede producirse un vidrio metálico masivo. Además, incluso en sistemas de componentes en el pasado considerados difíciles de obtener con una fase, puede producirse una fase amorfa. Por lo tanto, la presente invención expande las aplicaciones de fases amorfas y contribuye ampliamente al desarrollo de la industria.
- 20 Por ejemplo, incluso en el chapado con aleaciones de Al, de Zn, y adicionalmente de Zn+Al para las cuales la formación de una fase amorfa había sido imposible en el pasado por chapado por inmersión en caliente, los componentes de las aleaciones de la presente invención permiten la formación de una capa de chapado con aleaciones amorfas incluso por chapado por inmersión en caliente.
- 25 La aleación de chapado la presente invención tiene, con la misma cantidad de deposición, mejor resistencia a la corrosión que incluso una placa de acero galvanizado por inmersión en caliente. Además, el chapado con aleaciones amorfas tiene con la misma cantidad de deposición, mejor resistencia a la corrosión que incluso un chapado con una aleación cristalina.
- 30 La aleación de chapado de la presente invención puede aplicarse ampliamente a automóviles, edificios/viviendas, etc. Mejora el período de vida de los miembros estructurales y contribuye a la utilización efectiva de recursos, a la reducción de la carga medioambiental, a la reducción de la mano de obra y de los costes de mantenimiento, etc. Por lo tanto, la presente invención contribuye mucho al crecimiento de la industria.
- Además, un chapado con una aleación amorfa tiene una mejor uniformidad superficial y mayores reflectancias de la luz y del calor comparado con un chapado cristalino. Si se usa para tejados y revestimientos, el elevado valor de su reflectancia del calor permite prevenir la subida de la temperatura de la superficie, por lo tanto el aumento de la temperatura interna puede suprimirse y así se contribuye mucho a los ahorros en materiales de aislamiento y en energía.
- 35 El chapado con las aleaciones amorfas de la presente invención puede aplicarse ampliamente además a las placas reflectantes de los calentadores eléctricos, placas reflectantes de iluminación de alta luminosidad, y otros miembros que requieran una alta reflectancia.
- Mediante la mejora de la reflectancia y la provisión de materiales reflectantes menos caros que en el pasado, la presente invención contribuye mucho al crecimiento de la industria.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una aleación con una alta capacidad de formación vítrea, que consiste en Zn y Al en una cantidad de 40 a menos que 64,7% en átomos, Mg en una cantidad de más que 35 a 59,7% en átomos, y Ca en una cantidad de 0,3 a 15% en átomos, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de Au, Ag, Cu, y Ni en una cantidad total de 0,1 a 7% en átomos, donde el contenido de Zn es mayor que el contenido de Al.
2. El uso de una aleación con una alta capacidad de formación vítrea según la reivindicación 1, como una aleación de chapado.
- 10 3. Un material metálico chapado con una aleación que tiene al menos sobre una parte de su superficie una aleación con una alta capacidad de formación vítrea según la reivindicación 1 como capa de chapado, caracterizado dicho material metálico chapado con una aleación porque en dicha capa de chapado una fracción en volumen de 5% o más es una fase amorfa.
4. El material metálico chapado con una aleación según la reivindicación 3, donde en dicha capa de chapado una fracción en volumen de 50% o más es una fase amorfa.
- 15 5. El material metálico chapado con una aleación según la reivindicación 3, donde la capa superficial de dicha capa de chapado está compuesta de una única fase de una fase amorfa.

Fig.1

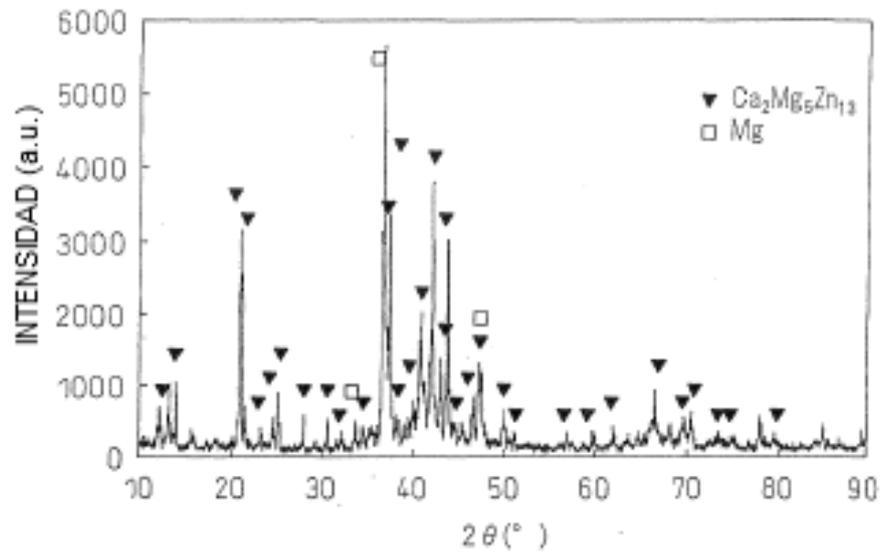


Fig.2

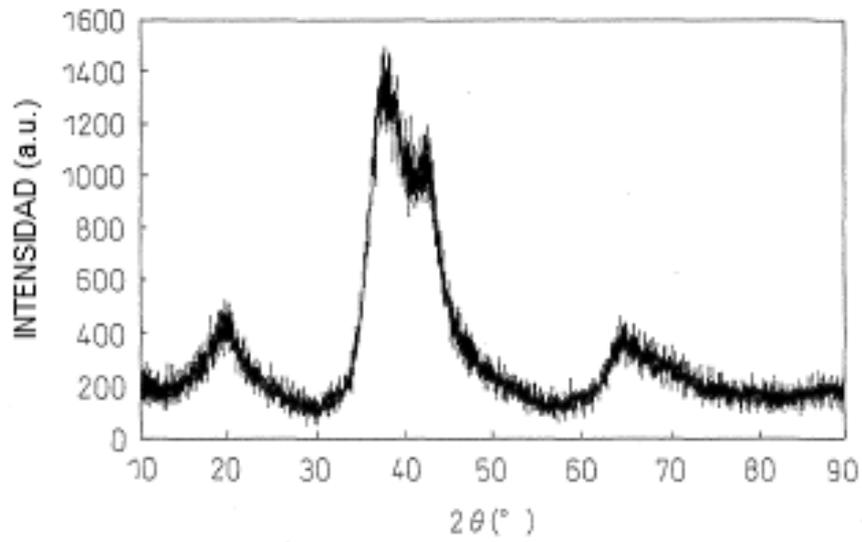


Fig.3

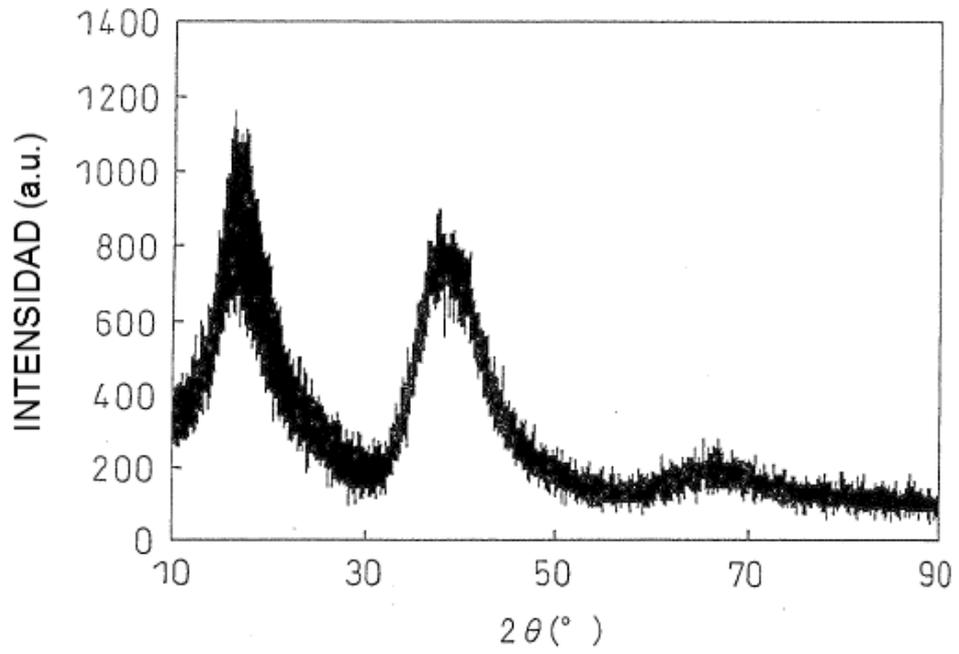


Fig.4

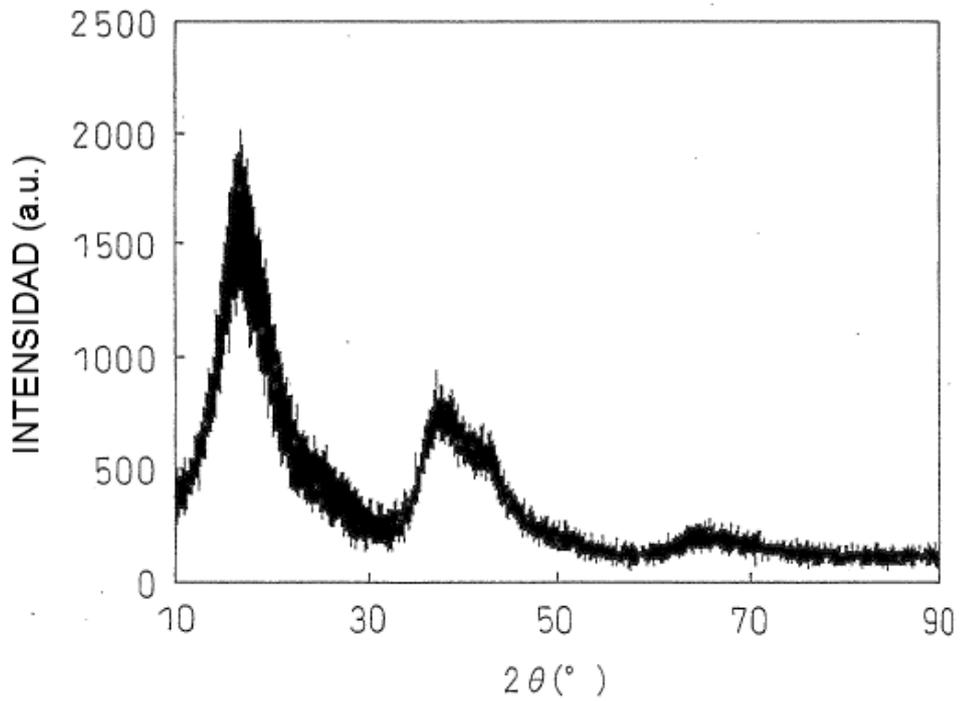


Fig.5

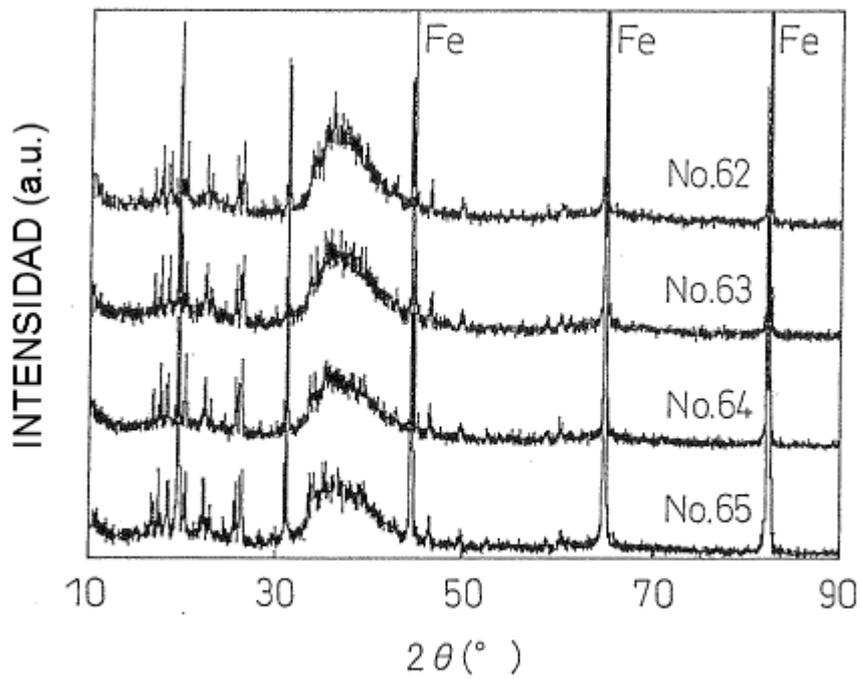


Fig.6

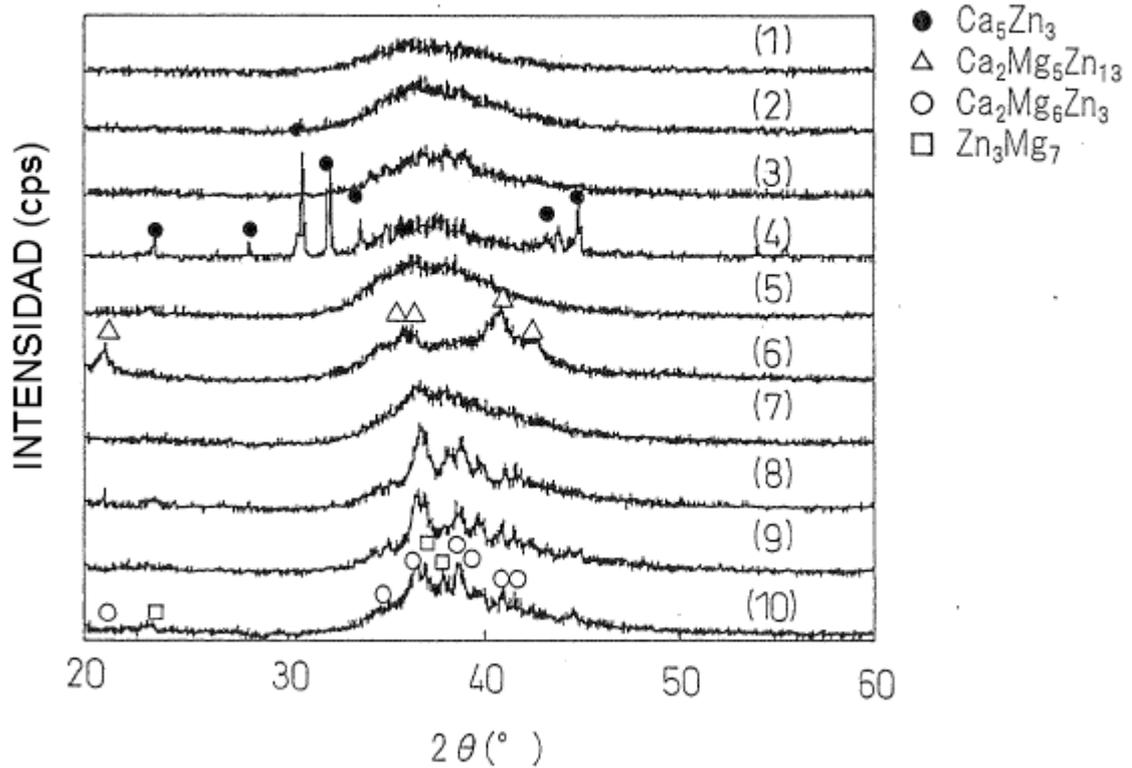


Fig.7

