



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103429794 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201280009126.4

(22)申请日 2012.01.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103429794 A

(43)申请公布日 2013.12.04

(30)优先权数据
11154475.5 2011.02.15 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.08.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/051468 2012.01.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/110304 EN 2012.08.23

(73)专利权人 埃托特克德国有限公司
地址 德国柏林

(72)发明人 卢卡斯·贝德尔尼克
弗朗齐歇克·哈斯 纳迪娜·朗
罗兰德·福格尔

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 蔡石蒙 车文

(51)Int.Cl.
G25D 3/56(2006.01)

(56)对比文件

US 6652728 B1,2003.11.25,说明书第10-11栏实施例17,说明书第4栏第49-56行、第5栏第18-36行.

US 5405523 A,1995.04.11,说明书第6-7栏实施例4,说明书第2-5栏发明内容.

US 4541903 A,1985.09.17,全文.

CN 85106516 A,1986.05.10,全文.

RO 108477 B1,1994.05.31,全文.

US 2009205969 A,2009.08.20,全文.

CN 1703535 A,2005.11.30,全文.

US 4581110 A,1986.04.08,全文.

DE 102007060200 A1,2009.06.18,全文.

US 5435898 A,1995.07.25,全文.

CN 1300329 A,2001.06.20,全文.

CN 1443254 A,2003.09.17,全文.

JP 3354767 B2,2002.09.27,全文. (续)

审查员 刘子立

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

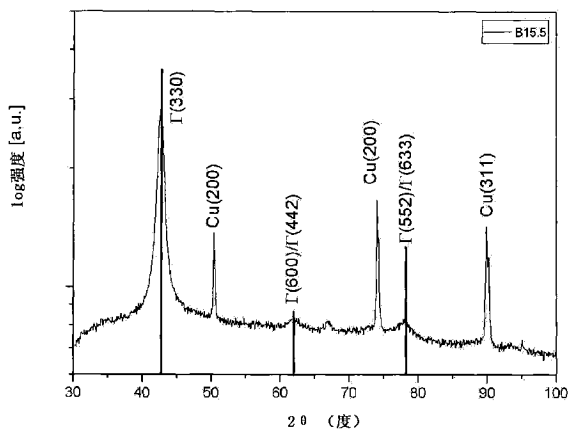
锌-铁合金层材料

(57)摘要

本发明公开了一种锌-铁合金层材料,其具有体心立方晶体结构,该晶体结构具有Γ-相、(330)织构,以及含量为12~20wt%的铁,其从碱性电镀水溶液中沉积出来。所述锌合金层材料为金属基体提供较高的防腐蚀性,具有高硬度和光亮的外观。

CN 103429794 B

Cu基体上的ZnFe(15.5% Fe)的XRD图案



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

王云燕.Zn-Fe合金电镀和Zn-Fe-TiO₂复合电镀工艺及基础理论研究.《中南大学博士学位论文》.2004,第20-36页.

V. Narasimhamurthy等

.Electrodeposition of Zinc-Iron from an Alkaline Sulfate Bath Containing Methanolamine.《Metal Finishing》.1997,第95卷(第9期),第44-47页.

1. 一种锌-铁合金层材料,所述锌-铁合金层材料具有体心立方晶体结构,该晶体结构具有 Γ -相、(330)织构,并且铁含量为12wt%至20wt%,所述锌-铁合金层材料能够从如下的碱性锌-铁合金电镀水溶液获得,所述碱性锌-铁合金电镀水溶液包括:

- 4至6g/l 锌离子
- 1至3g/l 铁离子
- 25至35g/l 氢氧根离子
- 0.5至2.5g/l 季铵聚合物,和
- 选自自由羟基羧酸及羟基羧酸盐组成的组中的至少一种络合剂。

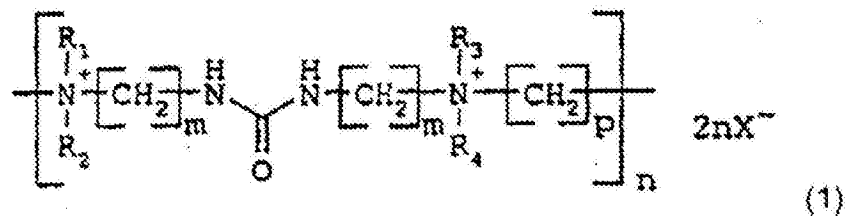
2. 一种用于沉积锌-铁合金层材料的方法,所述锌-铁合金层材料具有体心立方晶体结构,该晶体结构具有 Γ -相、(330)织构并且铁含量为12wt%至20wt%,所述方法包括以下步骤:

(i) 提供金属基体,和

(ii) 使如下的碱性电镀水溶液与所述基体接触并且同时向所述基体施加电流,所述碱性锌-铁合金电镀水溶液包括:

- 4至6g/l 锌离子
- 1至3g/l 铁离子
- 25至35g/l 氢氧根离子
- 0.5至2.5g/l 季铵聚合物,和
- 选自自由羟基羧酸及羟基羧酸盐组成的组中的至少一种络合剂。

3. 根据权利要求2所述的用于沉积锌-铁合金层材料的方法,其中,季铵聚合物是根据通式(1)的1,3-亚脲基季铵聚合物



其中m是2或3,n至少是2, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是相同的并且选自甲基、乙基和羟基乙基,p的范围是3至12,并且 X^- 选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。

4. 根据权利要求2和3中的任一项所述的用于沉积锌-铁合金层材料的方法,其中,所述碱性锌-铁合金电镀水溶液还包括链烷醇胺化合物。

5. 根据权利要求4所述用于沉积锌-铁合金层材料的方法,其中,链烷醇胺化合物选自自由单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N-甲基乙醇胺和N,N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺组成的组。

6. 根据权利要求4所述的用于沉积锌-铁合金层材料的方法,其中所述链烷醇胺化合物的浓度为8至20g/l。

锌-铁合金层材料

发明领域

[0001] 本发明涉及一种硬质锌-铁合金层材料,其具有光亮的外观并且用于提供金属基体的防腐蚀性。

背景技术

[0002] 锌-镍合金层是公知的用于金属基体的防腐层。通过电镀从碱性电镀熔液中沉积出这种合金。例如在US5,405,523、US5,435,898、US6,652,728B1和US6,706,167B1中公开了常见的电镀溶液成分。在从该电镀溶液成分中沉积出的锌-镍合金层中的镍含量的范围为从12wt%至16wt%。锌-镍合金层提供金属基体诸如铁基合金的足够的防腐蚀性,并同时具有光亮的外观和>500HV0.0025的维氏硬度。

[0003] 由于从这种锌-镍合金层中释放出的少量镍离子的毒性,所以需要具有较低毒性但是在耐蚀性、光亮外观和足够硬度方面具有相似的性能的替代性的锌合金层。

[0004] 专利US5,405,523、US5,435,898、US6,652,728B1和US6,706,167B1中公开的电镀溶液成分也能够用于沉积出锌-铁合金。然而,从该电镀溶液成分中沉积出的锌-铁合金具有 $\leq 1\text{wt}\%$ 的铁含量并且不能满足在合金层的耐蚀性和硬度方面的要求。从该电镀溶液成分中沉积出的具有较高铁含量的锌-铁合金显示出,所沉积出的层中的铁分布不均匀并且因此无法为下面的基体提供足够的防腐蚀性。

[0005] 在这种锌-铁合金电镀溶液成分中的铁离子浓度较高的情况下,沉积出不同金属间化合的锌-铁相的混合物。此外,获得的晶粒结构不均匀。这导致沉积物性能诸如耐蚀性、硬度和外观的再现性差。

[0006] Narasimhamurthy, B.S. Sheshadri, Metal Finishing(1997)44描述了一种用于沉积具有15wt%-25wt%的铁含量的锌-铁合金的碱液电镀工艺。但是,该工艺在电流密度低于 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 的情况下,涂层中的铁含量会急剧增加。因此,这种电镀溶液不适合于电镀具有复杂形状的基体。

[0007] 在CN101545125A中公开了一种用于沉积含铁量为17wt%-20wt%的锌-铁合金层的电镀溶液。从该电镀溶液中沉积出的并且相继地涂覆含 Cr^{3+} 离子的钝化层的锌-铁合金层材料提供了对于大多数应用来说不足够的防腐蚀性。在含有17.5wt%铁的锌-铁层材料的情况下,在65小时后,在中性盐喷雾试验中已经观察到5%白锈的形成。此外,在该工艺中,使用高达1g/l的EDTA严重限制了工业应用。

[0008] 在US4,581,110中公开了从碱性电镀溶液中电镀含有0.02%至20%的铁的锌-铁合金的方法,从所述文献中公开的电镀溶液成分中获得的锌-铁合金沉积物显示出,对于含铁量为8.9wt%的锌-铁合金具有最高的耐腐蚀性,而含铁量为17.1wt%和19.5wt%的锌-铁合金沉积物显示出不太良好的耐腐蚀性(表2)。

[0009] 在US4,541,903中公开了在范围为80至 $200\text{A}/\text{dm}^2$ 的不常用的高电流密度下可从酸性电镀溶液中获得的含有10wt%至30wt%的铁的锌-铁合金。在该文献中公开的酸性电镀溶液成分包含5.6至19.5g/l的铁离子。需要如此高含量的铁是为了避免边缘上的焦沉积

(burnt deposits)和降低的阴极沉积效率。

[0010] 在US4,540,472中公开了一种含有10%至20%的铁的附着的锌-铁涂层以及用于对该锌-铁涂层进行沉积的酸性锌-铁电镀溶液成分。合金沉积所需的范围为400至1600安培/平方英尺的电流密度是非常高的。

发明内容

[0011] 发明目的

[0012] 因此本发明的目的是提供一种具有高度均匀的合金成分、耐腐蚀性能、硬度并且外观光亮的锌-铁合金层材料。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种适合于沉积具有高度均匀的合金成分、耐腐蚀性能、硬度并且外观光亮的锌-铁合金层材料的碱性电镀水溶液。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种沉积具有高度均匀的合金成分、耐腐蚀性能、硬度并且外观光亮的锌-铁合金层材料的方法。

[0015] 发明概述

[0016] 如下的锌-铁合金层材料解决了本发明的第一个目的,该锌-铁合金层材料具有 Γ -相的体心立方晶体结构,该晶体结构具有(330)织构,并且铁含量的范围为12wt%至20wt%。

[0017] 一种碱性锌-铁合金电镀水溶液解决了第二个目的,其包括:

[0018] -4至6g/l锌离子

[0019] -1至3g/l铁离子

[0020] -25至35g/l氢氧根离子

[0021] -0.5至2.5g/l季铵聚合物,和

[0022] -选自自由羟基羧酸盐组成的组的至少一种络合剂。

[0023] 通过一种用于沉积锌-铁合金层材料的方法解决了第三个目的,该锌-铁合金层材料具有 Γ -相的体心立方晶体结构,该晶体结构具有(330)织构,并且铁含量的范围为12wt%至20wt%,该方法包括以下步骤:

[0024] (i)提供金属基体,和

[0025] (ii)使上述碱性电镀水溶液与所述基体接触并且同时向所述基体施加电流。

[0026] 仅在672小时后才观察到在涂覆有根据本发明的锌-铁合金层材料的钢基体的按照ISO9227N SS的中性盐喷雾测试中少于1%的白锈的形成,以及含有 Cr^{3+} 离子的钝化层。

[0027] 锌-铁合金层材料具有光亮外观并且具有超过380HV0.0025的维氏硬度。

附图说明

[0028] 图1示出 Γ -ZnFe合金相(330)反射(Cu k alpha)的位置和高度与所沉积出的层中的铁含量的关系图。

[0029] 图2示出根据本发明的方法沉积的铁含量为15.5wt%的锌-铁合金层的X射线衍射测量结果(Cu k alpha)。

具体实施方式

[0030] 锌-铁合金层材料示出具有12wt%至20wt%窄范围的铁。铁的平均浓度为16wt%。观察到的铁浓度和进一步通过对铁含量为12wt%至20wt%的锌-铁合金层进行X射线衍射测量得到的证据表明通过根据本发明的方法获得了唯一的体心立方 Γ -ZnFe合金相。图1示出了通过使用Cu k alpha辐射的X射线衍射测量确定的 Γ -ZnFe合金相的(330)反射的峰位置。平均的(330)反射位置是 42.8° (Cu k alpha)。

[0031] 出人意料地,通过X射线衍射测量确定的 Γ -ZnFe合金相中出现的唯一的(330)反射表明,根据本发明的锌-铁合金层材料具有强的(330)织构(图2)。所有观察到的其它反射都属于为测量而被涂覆的下面的铜基体。

[0032] 在此使用的术语“织构”是指晶体学领域中的技术人员所理解的含义。晶体织构是由根据本发明的多晶锌-铁层材料中的各个单个晶粒的优选取向造成的。

[0033] (330)面具有在 Γ -ZnFe合金相的体心立方晶体结构中的最高原子密度。在电流密度为0.01至10A/dm²的整个范围内都能观测到所述强的(330)晶体织构,这指的是在具有复杂形状的基体的所有区域上都能观察到。因此,锌-铁合金层材料表现出非常均匀对于下面的基体的防腐蚀性、高硬度以及光亮的外观。

[0034] 在电流密度的范围为0.01至10A/dm²时,获得如下锌-铁合金层,该锌-铁合金层具有 Γ 相的体心立方晶体结构,该晶体结构具有(330)织构,并且铁含量的范围为12wt%至20wt%。

[0035] 因此,即使是在诸如紧固件、固定件、门铰链和锁壳等具有复杂形状的基体上也能够实现均一的性能。

[0036] 到目前为止,通过粉末冶金制备法仅能够获得松散材料形式而不含有益的(330)晶体织构的 Γ -ZnFe合金相。

[0037] 根据本发明的锌-铁合金层材料不仅是通过湿化学沉积方法获得的,而且其具有强的(330)晶体织构,并且根据XRD测量(实例3),锌-铁合金层材料是以纯相的形式,即 Γ -ZnFe合金相获得的。

[0038] 与现有技术已知的锌-铁合金层材料相比,根据本发明的锌-铁合金层材料的不同晶体结构还显示出增强的防腐蚀性。发明人认为CN101545125A中公开的铁含量的范围为17wt%-20wt%的锌-铁合金层材料是不同的锌-铁合金相的混合物。

[0039] 典型的金属基体材料是钢和其它铁基金属。

[0040] 仅在600至1000小时后才观察到在涂覆有根据本发明的锌-铁合金层材料的钢基体的按照ISO9227NSS的中性盐喷雾测试中少于1%的白锈的形成,以及含有Cr³⁺离子的钝化层。

[0041] 该锌-铁合金层材料具有光亮外观并且具有超过380HV0.001的维氏硬度。

[0042] 通过包括以下步骤的方法能够获得以下锌-铁合金层材料,其具有 Γ -相的体心立方晶体结构,该晶体结构具有(330)织构,且铁含量的范围为12wt%至20wt%:

[0043] (i)提供金属基体,

[0044] (ii)使所述碱性电镀水溶液与所述基体接触,该电镀水溶液包括:

[0045] -4至6g/l锌离子

[0046] -1至3g/l铁离子

[0047] -25至35g/l氢氧根离子

[0048] -0.5至2.5g/1季铵聚合物,和

[0049] -选自由羟基羧酸盐组成的组的至少一种络合剂

[0050] 并且同时向所述基体施加电流。

[0051] 该电镀水溶液包括浓度为4至6g/1的锌离子。合适的锌离子源是水溶性的锌盐、锌氧化物和金属锌。水溶性锌盐选自由硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、葡萄糖锌和柠檬酸锌组成的组。

[0052] 优选的锌离子源是ZnO和金属锌。

[0053] 通常在使用碱性电镀溶液时,通过金属Zn的溶解来保持Zn的含量。

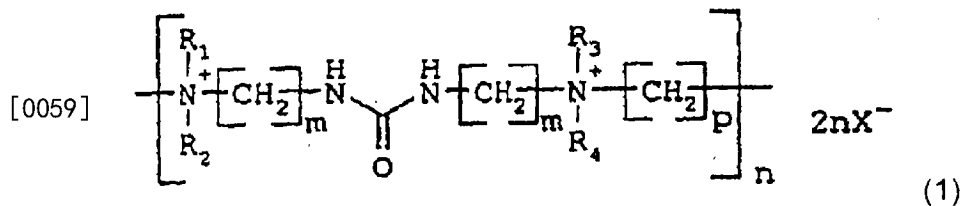
[0054] 该电镀水溶液中的铁离子浓度的范围为1至3g/1,更优选地1.5至2.5g/1。合适的铁离子源是水溶性的铁盐,诸如硫酸亚铁、硫酸铁和氯化铁。只要铁离子源能够溶于碱性电镀溶液中,则铁离子的原料中铁的氧化态并不重要。

[0055] 电镀水溶液中包含25至35g/1的氢氧根离子,其能够以NaOH、KOH或者NH₄OH的形式添加。

[0056] 电镀水溶液还包含浓度为0.5至5g/1的季铵聚合物,更优选地1至2g/1。

[0057] 优选的季铵聚合物是1,3-亚脲基季铵聚合物。

[0058] 更优选的季铵聚合物选自根据通式(1)的聚合物



[0060] 其中m是2或3,n至少是2,R₁、R₂、R₃和R₄是相同的并且选自甲基、乙基和羟乙基,p的范围是3至12,并且X⁻选自Cl⁻、Br⁻和I⁻。

[0061] 电镀水溶液包含选自羟基羧酸钠盐和钾盐的至少一种络合剂。该至少一种羟基羧酸盐的浓度范围为5至15g/L,更优选地7g/1至12g/1。合适的络合剂选自由钠和钾的柠檬酸盐、酒石酸盐、葡萄糖酸盐、葡庚糖酸盐和乙醇酸盐组成的组。

[0062] 此外,锌-铁电镀水溶液可选地包含至少一种链烷醇胺化合物。该至少一种可选的链烷醇胺化合物的浓度范围为5至20g/1,更优选地8至12g/1。该至少一种可选的链烷醇胺化合物选自由单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N-甲基乙醇胺和N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺组成的组。根据本发明的电镀水溶液不具有诸如乙二胺四乙酸,(次氨基三乙酸、二乙基三铵五乙酸、1,3-丙烯二胺五乙酸)和它们的盐的强络合剂。

[0063] 用于沉积铁含量为12wt%至20wt%的锌-铁合金的方法包括如下步骤:

[0064] (i)提供金属基体,

[0065] (ii)使所述碱性电镀水溶液与所述基体接触,

[0066] 并且同时向所述基体施加电流。

[0067] 所要电镀的基体通过常规的用于铁基材料的预处理循环(即:浸泡清洗、电净、酸洗和冲洗)进行清洗。

[0068] 将所要涂覆铁含量为12wt%至20wt%的锌-铁合金层材料的基体与上述电镀水溶液接触。沉积期间,直流电从阳极流向阴极基体。施加的电流密度的范围为0.01至10A/dm²,

更优选地1至3A/dm²。沉积期间,电镀水溶液温度保持在15至45℃,更优选地20至30℃的范围内。

[0069] 在本发明的优选实施例中,锌-铁合金层材料涂覆有钝化层。这样的钝化层提高了下面的基体材料的防腐蚀性。优选的钝化层包含Cr³⁺离子,其可从含有2至10g/l Cr³⁺离子,2至20g/l硝酸盐,0.5至2g/l的氟化物和可选的5至10g/l酸性可溶性的硅石和/或0.2g/l的Co²⁺离子的含水成分中沉积出来。钝化液在20至60℃下保持pH的范围为1.5至4.0。

[0070] 在本发明另一优选的实施例中,钝化层涂覆有密封层,该密封层能够进一步提高下面的基体的防腐蚀性和/或用作涂料的助粘剂。

[0071] 实例

[0072] 现在参照下列非限制性的实例来说明本发明。

[0073] 电镀工序:

[0074] 尺寸为70×70×1mm³的钢片浸没在70℃的浸泡清洗剂Uniclean155中30分钟,冲洗,在15%盐酸中酸洗30秒,冲洗,在2A/dm²的电流密度下在22℃的Nonacid701电净液中进行阴极化30秒和阳极化30秒的电解方式的清洗,并且最后进行3个阶段的多级冲洗。接下来,从各个实例所述的电镀溶液中沉积出锌-铁合金层。

[0075] 用水冲洗基体,然后使包含Cr³⁺离子的钝化层从钝化溶液EcoTri[®] HC2或者Tridur[®] Ultra(Atotech Deutschland公司的产品)中沉积在锌-铁合金层上。

[0076] 再次用水冲洗钢片,并进行干燥。

[0077] 测试方法

[0078] 为了确定合金的成分,在与各个钢测试样品相同的条件下涂覆由铜基体制备的单独样品。使用XRF光谱测定法来测量铜基体上的合金成分。

[0079] 根据ISO9227NSS进行中性盐喷雾试验,并且根据ISO3000258进行评估。给出各个实例的结果。

[0080] 通过根据ISO14577的仪器化压痕测试,利用Fischerscope H100C测量该锌-铁合金层的硬度。所施加的压力为10至50mN。通过测量到的压痕硬度H_{IT}并通过理论计算公式HV=0.0945H_{IT}计算出维氏硬度。

[0081] 通过光学检测所涂覆的钢片来确定光学外观。所期望的外观表示为“光亮的”,而“技术上的光亮”指的是比“光亮”亮度低。

[0082] X射线衍射(XRD)测量:

[0083] 使用Bruker D8Discover衍射仪用于实例3和实例4的全部测量。XRD的设置如下:

[0084] -阳极:铜-λ=1.5406Å

[0085] -探测器:Vantec-1(位置灵敏探测器,PSD)

[0086] -发散狭缝:Goebel镜(平行光束)-0.6mm狭缝+索勒狭缝

[0087] -PSD角度:3°

[0088] -接收狭缝宽度:14mm

[0089] -抗散射狭缝宽度:10mm

[0090] -θ/θ设置:锁定耦合的2θ扫描,从30°扫描到150°,步长0.04°和1秒。

[0091] 对比实例1

- [0092] 采用US6,652,728B1的实例17中公开的电镀溶液成分,在钢片上沉积锌-铁合金层。
- [0093] 锌-铁合金中的铁含量为0.6wt%。
- [0094] 在240小时盐喷雾试验后观察到白锈形成。
- [0095] 镀层的硬度范围为150至220HV0.0025。
- [0096] 镀层具有技术上的光亮外观。
- [0097] 对比实例2
- [0098] 使用电镀溶液在钢片上沉积锌-铁合金层,所述电镀溶液包含7g/l锌离子、1.5g/l铁离子、70g/l NaOH,25ml/l络合剂和1.2g/l根据通式(1)的聚合物,其中R₁、R₂、R₃和R₄为甲基,m=3,并且p=4。
- [0099] 锌-铁合金中的铁含量为9wt%。
- [0100] 镀层的硬度为300HV0.001。
- [0101] 在X射线衍射图案(图1)中,在 $2\theta=42.8^\circ$ 处没有观察到 Γ -ZnFe相的特征性的(330)反射。
- [0102] 在312小时盐喷雾试验后观察到形成1%的白锈。
- [0103] 镀层具有光亮外观。
- [0104] 对比实例3
- [0105] 使用电镀溶液在钢片上沉积锌-铁合金层,所述电镀溶液包含6g/l锌离子、4g/l铁离子、70g/l NaOH,25ml/l络合剂和1.2g/l根据通式(1)的聚合物,其中R₁、R₂、R₃和R₄为甲基,m=3,并且p=4。
- [0106] 锌-铁合金中的铁含量为21wt%。
- [0107] 镀层的硬度为450HV0.001。
- [0108] 在 $2\theta=42.8^\circ$ 处观察到 Γ -ZnFe相的特征性的(330)反射的相对强度的急剧下降(图1)。X射线衍射图案中,在 $2\theta=35^\circ$ 、 73.2° 和 128° 处观察到新的反射,表明得到的锌-铁合金层中含有不同的晶相。
- [0109] 在480小时盐喷雾试验后观察到形成1%的白锈。
- [0110] 镀层具有光亮外观。
- [0111] 实例1
- [0112] 使用电镀溶液在钢片上沉积锌-铁合金层,所述电镀溶液包含6g/l锌离子、2g/l铁离子、70g/l NaOH,25ml/l络合剂和1.2g/l根据通式(1)的聚合物,其中R₁、R₂、R₃和R₄为甲基,m=3,并且p=4。
- [0113] 锌-铁合金中的铁含量为16wt%。
- [0114] 镀层的硬度为440HV0.001。
- [0115] 在672小时盐喷雾试验后观察到形成1%的白锈。
- [0116] 镀层具有光亮外观。
- [0117] 实例2
- [0118] 在由铜制成的试样保持器上沉积铁含量的范围为8wt%至24wt%的不同的锌-铁合金层材料。
- [0119] 通过X射线衍射(XRD)测量研究铜试样保持器上沉积的锌-铁合金层材料。

[0120] 通过测量所述反射的位置和所述反射的相对强度,相对于沉积物中的铁含量研究在 $2\theta=42.8^\circ$ 时出现的 Γ -ZnFe相的(330)反射。数据汇总在图1中。

[0121] 在铁含量的范围为12wt%至20wt%的沉积物中观察到 Γ -ZnFe相的(330)反射。铁含量约为18wt%的沉积物中观察到(330)反射的最大高度。

[0122] 实例3

[0123] 在由铜制成的试样保持器上沉积铁含量为15.5wt%的锌-铁合金层材料并且对该锌-铁合金层材料进行X射线衍射测量。

[0124] 铁含量为15.5wt%的锌-铁合金层材料的X射线衍射图案以及表示计算出来的 Γ -ZnFe相的反射位置和反射的相对强度的曲线显示在图2中(计算所使用的数据取自于De Wit等,J.Mater.Engineering and Performance,8(1999),531)。铜制的试样保持器的反射也出现在衍射图案中。

[0125] 图2示出通过本发明方法获得的铁含量为15.5wt%的 Γ -ZnFe相层状材料具有(330)结构。

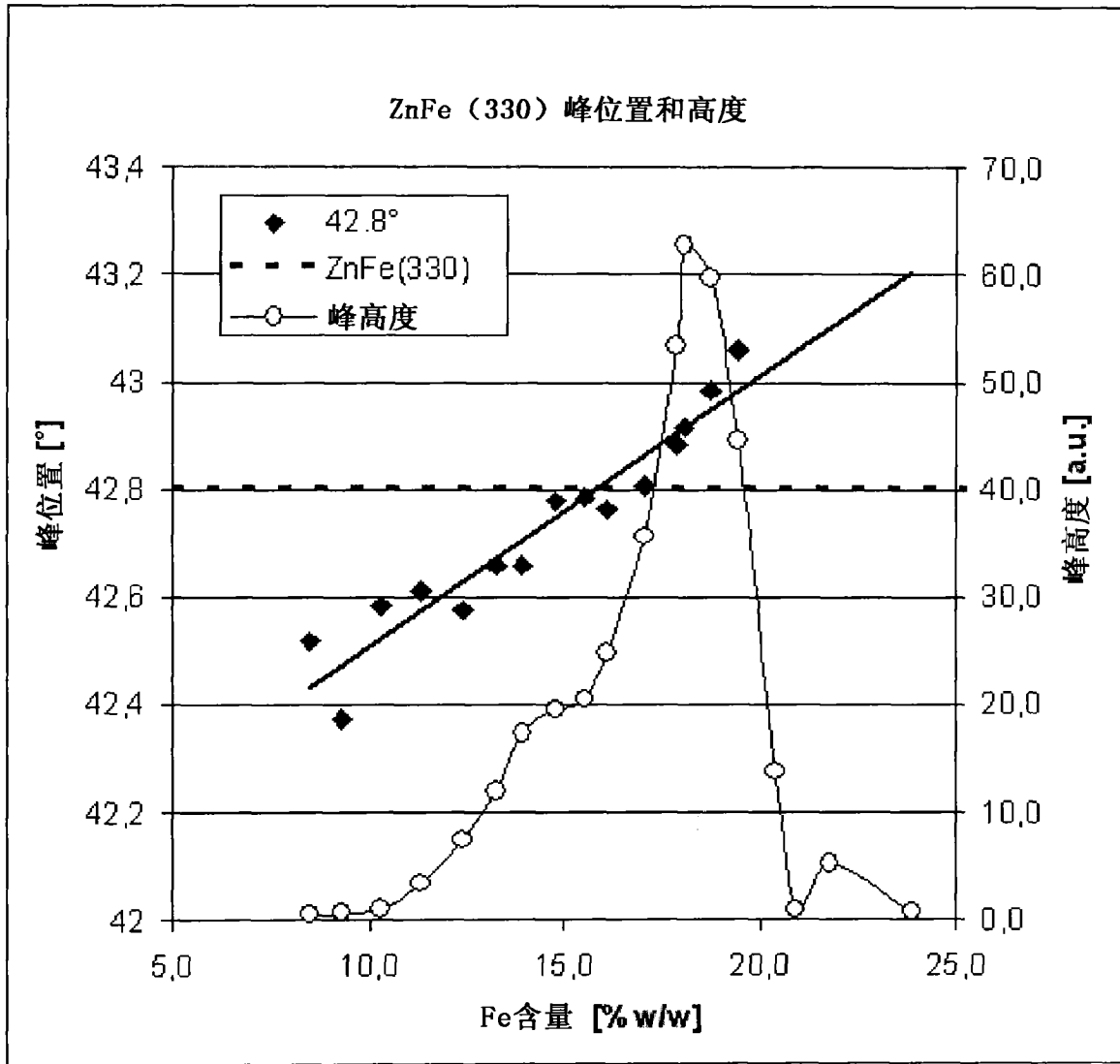


图1

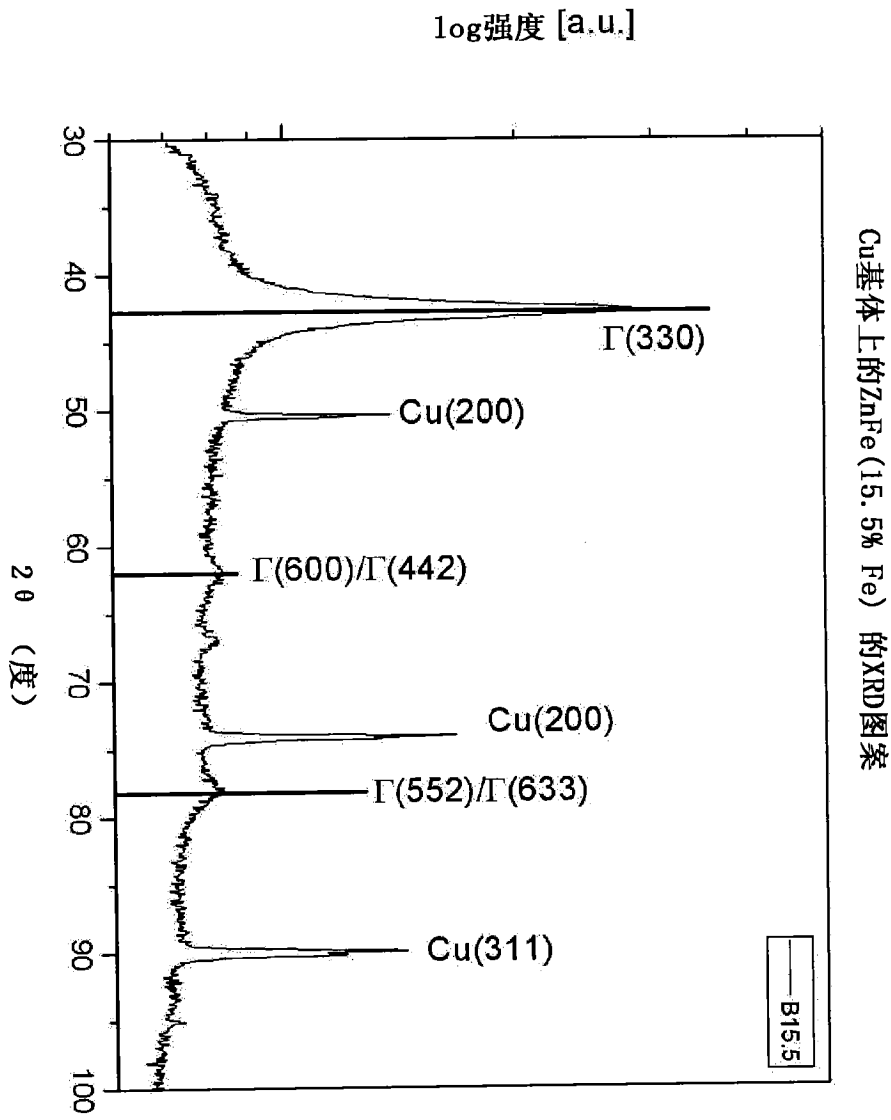


图2