(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116490631 B
(45)授权公告日 2025.04.25

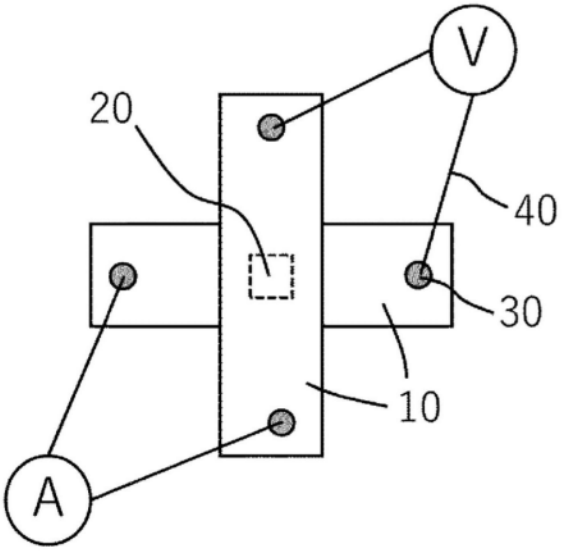
(21)申请号 202180071487.0
(22)申请日 2021.12.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116490631 A
(43)申请公布日 2023.07.25
(30)优先权数据
2021-004148 2021.01.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/045168 2021.12.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/153731 JA 2022.07.21
(73)专利权人 日铁不锈钢株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 秦野正治 松本三月 田井善一 景冈一幸
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 刘航 段承恩
(51)Int.Cl.
C22C 38/00(2006.01)
H01M 8/12(2016.01)
H01M 8/021(2016.01)
C23G 1/08(2006.01)
C22C 38/54(2006.01)
C22C 38/50(2006.01)
(56)对比文件
CN 104379790 A,2015.02.25
CN 109196133 A,2019.01.11
JP 2017125248 A,2017.07.20
审查员 单嘉立
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

固体氧化物型燃料电池用不锈钢材及其制造方法、固体氧化物型燃料电池用构件和固体氧化物型燃料电池

(57)摘要

一种固体氧化物型燃料电池用不锈钢材,按质量基准包含C:0.030%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.050%以下、S:0.0030%以下、Cr:13.0%以上且小于22.0%、Mo:1.50%以下、N:0.030%以下、Al:0.30%以下、Nb:0.40%以下、Ti:0.40%以下、Ni:1.00%以下、Cu:1.00%以下,由下述式(1)表示的高纯度指数小于1.50%,余量包含Fe和杂质。式(1):高纯度指数=10(C+N)+15S+8P+2(Ti+Nb),在式中,各元素符号表示各元素的含量。



CN 116490631 B

1.一种固体氧化物型燃料电池用不锈钢材,按质量基准包含C:0.030%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.050%以下、S:0.0030%以下、Cr:13.0%以上且小于22.0%、Mo:1.50%以下、N:0.030%以下、Al:0.30%以下、Nb:0.40%以下、Ti:0.40%以下、Ni:1.00%以下、Cu:1.00%以下,由下述式(1)表示的高纯度指数小于1.50%,余量为Fe和杂质,

在距表面为10μm的深度的位置,结晶取向{200}相对于结晶取向{110}和{211}的合计的结晶取向比率即{200}/[{110}+{211}]小于0.30,

高纯度指数=10(C+N)+15S+8P+2(Ti+Nb)・・・(1)

式中,各元素符号表示各元素的含量。

2.根据权利要求1所述的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材,按质量基准还包含选自B:0.0050%以下、Sn:0.5%以下、V:0.5%以下、W:0.5%以下、Ca:0.010%以下、Mg:0.010%以下、Zr:0.50%以下、Co:0.5%以下、Ga:0.01%以下、Hf:0.10%以下、REM:0.10%以下之中的1种以上。

3.根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材,在厚度方向中心部的位置,结晶取向{111}±15°的比率超过60%。

4.根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材,被用于选自隔板、互连器和集电体之中的1种以上的构件。

5.一种固体氧化物型燃料电池用不锈钢材的制造方法,将板坯进行热轧后,进行冷轧,所述板坯按质量基准包含C:0.030%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.050%以下、S:0.0030%以下、Cr:13.0%以上且小于22.0%、Mo:1.50%以下、N:0.030%以下、Al:0.30%以下、Nb:0.40%以下、Ti:0.40%以下、Ni:1.00%以下、Cu:1.00%以下,由下述式(1)表示的高纯度指数小于1.50%,余量为Fe和杂质,

所述冷轧包含使用直径为100mm以上的大径辊进行中间轧制的步骤,

高纯度指数=10(C+N)+15S+8P+2(Ti+Nb)・・・(1)

式中,各元素符号表示各元素的含量。

6.根据权利要求5所述的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材的制造方法,所述板坯按质量基准还包含选自B:0.0050%以下、Sn:0.5%以下、V:0.5%以下、W:0.5%以下、Ca:0.010%以下、Mg:0.010%以下、Zr:0.50%以下、Co:0.5%以下、Ga:0.01%以下、Hf:0.10%以下、REM:0.10%以下之中的1种以上。

7.根据权利要求5或6所述的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材的制造方法,对通过所述冷轧而得到的冷轧材料进行酸洗后,进行表面磨削。

8.一种固体氧化物型燃料电池用构件,具备权利要求1~4的任一项所述的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材。

9.一种固体氧化物型燃料电池,具备权利要求8所述的固体氧化物型燃料电池用构件。

固体氧化物型燃料电池用不锈钢材及其制造方法、固体氧化物型燃料电池用构件和固体氧化物型燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及固体氧化物型燃料电池用不锈钢材及其制造方法、以及固体氧化物型燃料电池用构件和固体氧化物型燃料电池。

背景技术

[0002] 以往的固体氧化物型燃料电池(SOFC)为工作温度超过600℃的高温工作型。但是,近年来,提出了在600℃以下的温度区域工作的低温工作型的固体氧化物型燃料电池(例如专利文献1以及2)。在这样的固体氧化物型燃料电池的构成构件中,从成本、耐蚀性等观点出发,一般使用不锈钢材。

[0003] 另外,固体氧化物型燃料电池主要作为定置型电源而进行了开发。但是,近年来,期待着向业务和产业用车辆、汽车、飞机等的各种移动体扩大用途。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2020-53388号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第6696992号公报

发明内容

[0008] 对构成固体氧化物型燃料电池的构件(例如隔板、互连器(interconnector)、集电体等)要求导电性。但是,由于该构件的导电性随着工作温度变低而降低,因此在以往的高温工作型的固体氧化物型燃料电池中所使用的构件中,有时导电性不充分。

[0009] 另外,在向移动体扩大用途的情况下,由于与定置型相比,起动、停止的情况多,因此要求耐热冲击性强。可是,以往的定置型的固体氧化物型燃料电池中所使用的构件,不能说耐热冲击性充分。

[0010] 本发明是为了解决上述那样的课题而完成的,其目的在于提供在600℃以下的温度下的导电性、以及耐热冲击性优异的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材及其制造方法。另外,本发明的目的还在于提供具备具有这样的特征的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材的固体氧化物型燃料电池用构件以及固体氧化物型燃料电池。

[0011] 本发明人对不锈钢材进行了深入研究,结果发现通过控制为特定的组成能够解决上述的问题,以至于完成了本发明。

[0012] 即,本发明为一种固体氧化物型燃料电池用不锈钢材,其按质量基准包含C:0.030%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.050%以下、S:0.0030%以下、Cr:13.0%以上且小于22.0%、Mo:1.50%以下、N:0.030%以下、Al:0.30%以下、Nb:0.40%以下、Ti:0.40%以下、Ni:1.00%以下、Cu:1.00%以下,由下述式(1)表示的高纯度指数小于1.50%,余量包含Fe和杂质。

[0013] 高纯度指数＝10(C+N)+15S+8P+2(Ti+Nb)…(1)

[0014] 式中,各元素符号表示各元素的含量。

[0015] 另外,本发明为一种固体氧化物型燃料电池用不锈钢材的制造方法,其中,将板坯进行热轧后,进行冷轧,所述板坯按质量基准包含C:0.030%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.050%以下、S:0.0030%以下、Cr:13.0%以上且小于22.0%、Mo:1.50%以下、N:0.030%以下、Al:0.30%以下、Nb:0.40%以下、Ti:0.40%以下、Ni:1.00%以下、Cu:1.00%以下,由下述式(1)表示的高纯度指数小于1.50%,余量包含Fe和杂质。

[0016] 高纯度指数=10(C+N)+15S+8P+2(Ti+Nb)…(1)

[0017] 式中,各元素符号表示各元素的含量。

[0018] 另外,本发明为一种固体氧化物型燃料电池用构件,其具备上述固体氧化物型燃料电池用不锈钢材。

[0019] 而且,本发明为一种固体氧化物型燃料电池,其具备上述固体氧化物型燃料电池用构件。

[0020] 根据本发明,能够提供在600℃以下的温度下的导电性、以及耐热冲击性优异的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材及其制造方法。另外,根据本发明,能够提供具备具有这样的特征的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材的固体氧化物型燃料电池用构件以及固体氧化物型燃料电池。

附图说明

[0021] 图1是导电性的测定用试验片的俯视概略图。

具体实施方式

[0022] 以下对本发明的实施方式进行具体说明。本发明并不限定于以下的实施方式,应当理解到:在不脱离本发明的主旨的范围内,基于本领域技术人员的通常知识,对以下的实施方式适当施以变更、改良等而得到的方案也处于本发明的范围内。

[0023] 再者,在本说明书中,关于成分的“%”,只要没有特别说明,就意指质量%。

[0024] 本发明的实施方式涉及的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材(以下简称为“不锈钢材”),具有以下组成:包含C:0.030%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.050%以下、S:0.0030%以下、Cr:13.0%以上且小于22.0%、Mo:1.50%以下、N:0.030%以下、Al:0.30%以下、Nb:0.40%以下、Ti:0.40%以下、Ni:1.00%以下、Cu:1.00%以下,高纯度指数小于1.50%,余量包含Fe和杂质。

[0025] 在此,所谓“杂质”,是在工业性地制造不锈钢材时由于矿石、废料等原料、制造工序的各种因素而混入的成分(例如不可避免的杂质),且意指在对本发明不造成不良影响的范围内允许的成分。另外,所谓“不锈钢材”,是包括不锈钢带、不锈钢板、不锈钢箔等的各种形状在内的概念。

[0026] 另外,本发明的实施方式涉及的不锈钢材,能够根据需要进一步包含选自B:0.0050%以下、Sn:0.5%以下、V:0.5%以下、W:0.5%以下、Ca:0.010%以下、Mg:0.010%以下、Zr:0.50%以下、Co:0.5%以下、Ga:0.01%以下、Hf:0.10%以下、REM:0.10%以下之中的1种以上。

[0027] <C:0.030%以下>

[0028] C是对不锈钢材的在600℃以下的温度下的导电性给予影响的元素。若C含量过多，则该导电性降低。因此，C含量设为0.030％以下，优选设为0.020％以下，更优选设为0.015％以下。另一方面，C含量的下限没有特别限定，但是，越降低C含量，则精炼工序越需要时间，制造成本有可能上升。因此，C含量优选为0.0002％以上，更优选为0.0005％以上。

[0029] ＜Si:1.00％以下＞

[0030] Si是提高不锈钢材的耐热性、并且对在600℃以下的温度下的Cr氧化皮膜的生成有效的元素。但是，若Si含量过多，则在不锈钢材的界面生成SiO_2的连续氧化物从而导电性降低，并且有可能因硬质化而韧性降低。因此，Si含量设为1.00％以下，优选设为0.80％以下，更优选设为0.60％以下，进一步优选设为0.30％以下。另一方面，Si含量的下限没有特别限定。从得到由Si带来的上述效果的观点出发，Si含量优选为0.05％以上，更优选为0.08％以上。

[0031] ＜Mn:1.00％以下＞

[0032] Mn是提高不锈钢材的韧性、并且通过$(Mn,Cr)_3O_4$型氧化物的生成而对提高氧化皮膜的导电性有效的元素。但是，若Mn含量过多，则耐热性、加工性有可能降低。因此，Mn含量设为1.00％以下，优选设为0.50％以下。另一方面，Mn含量的下限没有特别限定。从得到由Mn带来的上述效果的观点出发，Mn含量优选为0.05％以上，更优选为0.08％以上。

[0033] ＜P:0.050％以下＞

[0034] P是有使不锈钢材的韧性降低之恐的元素。因此，P含量设为0.050％以下，优选设为0.040％以下。另一方面，P含量的下限没有特别限定，但是，越降低P含量，则精炼工序越需要时间，制造成本有可能上升。因此，P含量优选为0.001％以上，更优选为0.010％以上。

[0035] ＜S:0.0030％以下＞

[0036] S是生成硫化物系夹杂物，并通过向电极的蒸发、中毒而有使SOFC的发电效率降低之恐的元素。因此，S含量设为0.0030％以下，优选设为0.0015％以下。另一方面，S含量的下限没有特别限定，但是，越降低S含量，则精炼工序越需要时间，制造成本有可能上升。因此，S含量优选为0.0001％以上，更优选为0.0002％以上。

[0037] 〈Cr:13.0％以上且小于22.0％〉

[0038] Cr是用于在不锈钢材的表面形成钝态皮膜的主要元素，能够通过钝态皮膜来使耐蚀性、耐热性等的特性提高。从形成在600℃以下的温度下的导电性优异的Cr氧化皮膜的观点出发，Cr含量设为13.0％以上，优选设为13.5％以上。另一方面，若Cr含量过多，则韧性、耐热冲击性降低，因此Cr含量小于22.0％，优选为21.0％以下。

[0039] ＜Mo:1.50％以下＞

[0040] Mo是用于强化不锈钢材的钝态皮膜的主要元素，能够通过钝态皮膜来使耐蚀性、耐热性等的特性提高。另外，Mo也是促进不锈钢材的在600℃以下的温度下的Cr氧化皮膜的生成而使导电性提高的元素。通常，在600℃以下的温度下生成的Cr氧化物包含Fe，因此导电性低，但是，通过使Cr氧化物中存在Mo，能够使导电性提高。但是，若Mo含量过多，则有可能因硬质化而使韧性、耐热冲击性降低。因此，Mo含量设为1.50％以下，优选设为1.30％以下，更优选设为1.00％以下。另一方面，Mo含量的下限没有特别限定。从得到由Mo带来的上述效果的观点出发，Mo含量优选为0.05％以上，更优选为0.30％以上。

[0041] ＜N:0.030％以下＞

[0042] N是与Al结合而生成成为异常氧化的起点的AlN,有可能使不锈钢材的韧性降低的元素。因此,N含量设为0.030%以下,优选设为0.025%以下。另一方面,N含量的下限没有特别限定,但是,越降低N含量,则精炼工序越需要时间,制造成本有可能上升。因此,N含量优选为0.001%以上,更优选为0.010%以上。

[0043] <Al:0.30%以下>

[0044] Al是促进不锈钢材的在600℃以下的温度下的Cr氧化皮膜的生成从而对提高导电性有效的元素。但是,若Al含量过多,则变得容易生成成为异常氧化的起点的AlN,并且有可能不锈钢材的韧性、耐热冲击性降低。因此,Al含量设为0.30%以下,优选设为0.25%以下。另一方面,Al含量的下限没有特别限定。从得到由Al带来的上述效果的观点出发,Al含量优选为0.01%以上,更优选为0.03%以上。

[0045] <Nb:0.40%以下>

[0046] Nb与Ti同样地,与C和N优先地结合而生成Nb碳氮化物,因此是对不锈钢材的高纯度化有效的元素。因此,Nb促进在600℃以下的温度下的Cr氧化皮膜的生成,有助于导电性的提高。另外,Nb也是抑制由Cr碳氮化物的生成所致的耐蚀性的降低的元素。但是,若Nb含量过多,则在Nb碳氮化物的生成中未被消耗的固溶Nb的量增加。其结果,有可能因硬质化而使韧性、耐热冲击性降低。因此,Nb含量设为0.40%以下,优选设为0.35%以下。另一方面,Nb含量的下限没有特别限定。从得到由Nb带来的上述效果的观点出发,Nb含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。

[0047] <Ti:0.40%以下>

[0048] Ti与Nb同样地,与C和N优先地结合而生成Ti碳氮化物,因此是对不锈钢材的高纯度化有效的元素。因此,Ti促进在600℃以下的温度下的Cr氧化皮膜的生成,有助于导电性的提高。另外,Ti也是抑制由Cr碳氮化物的生成所致的耐蚀性的降低的元素。但是,若Ti含量过多,则Ti碳氮化物粗大化,其成为起点,韧性、耐热冲击性降低。因此,Ti含量设为0.40%以下,优选设为0.35%以下。另一方面,Ti含量的下限没有特别限定。从得到由Ti带来的上述效果的观点出发,Ti含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。

[0049] <Ni:1.00%以下>

[0050] Ni是提高不锈钢材的耐蚀性且抑制韧性的降低的元素。但是,由于Ni是奥氏体相稳定化元素,因此若Ni含量过多,则热膨胀系数上升,耐热冲击性降低。因此,Ni含量设为1.00%以下,优选设为0.80%以下。另一方面,Ni含量的下限没有特别限定。从得到由Ni带来的上述效果的观点出发,Ni含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。

[0051] <Cu:1.00%以下>

[0052] Cu是使不锈钢材的耐蚀性、导电性提高的元素。但是,由于Cu是奥氏体相稳定化元素,因此若Cu含量过多,则热膨胀系数上升,耐热冲击性降低。因此,Cu含量设为1.00%以下,优选设为0.80%以下。另一方面,Cu含量的下限没有特别限定。从得到由Cu带来的上述效果的观点出发,Cu含量优选设为0.01%以上,更优选设为0.03%以上。

[0053] <高纯度指数:小于1.50%>

[0054] 高纯度指数由下述式(1)表示。

[0055] 高纯度指数=10(C+N)+15S+8P+2(Ti+Nb)…(1)

[0056] 式中,各元素符号表示各元素的含量。

[0057] 若高纯度指数过高,则不锈钢材的表层的Cr量在碳氮化物等的生成中被消耗而变少,损害在600℃以下的温度下的Cr氧化皮膜的生成。其结果,在导电性降低的同时,以碳氮化物为起点,表层容易发生龟裂,招致耐热冲击性的降低。因此,高纯度指数小于1.50%,优选为1.30%以下,更优选为1.00%以下。另一方面,高纯度指数的下限没有特别限定。为了抑制过度的精炼负荷和原料成本的上升,高纯度指数优选为0.30%以上,更优选为0.40%以上。

[0058] <B:0.0050%以下>

[0059] B是通过在晶界优先地浓化而提高晶界强度,对提高二次加工性有效的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若B含量过量,则晶界的硼化物(Cr_2B)粗大化,由此使耐热冲击性降低。因此,B含量设为0.0050%以下,优选设为0.0030%以下。另一方面,B含量的下限没有特别限定。从得到由B带来的上述效果的观点出发,B含量优选为0.0002%以上,更优选为0.0005%以上。

[0060] <Sn:0.5%以下>

[0061] Sn是对不锈钢材的耐蚀性、导电性的提高有效的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若Sn含量过多,则热加工性、韧性降低。因此,Sn含量设为0.5%以下,优选设为0.3%以下。另一方面,Sn含量的下限没有特别限定。从得到由Sn带来的上述效果的观点出发,Sn含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。

[0062] <V:0.5%以下>

[0063] V是不损害不锈钢材的韧性而使强度提高的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若V含量过多,则加工性和韧性有可能降低,并且成本上升。因此,V含量设为0.5%以下,优选设为0.4%以下。另一方面,V含量的下限没有特别限定。从得到由V带来的上述效果的观点出发,V含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。

[0064] <W:0.5%以下>

[0065] W是不损害不锈钢材的韧性而使强度提高的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若W含量过多,则加工性和韧性有可能降低,并且成本上升。因此,W含量设为0.5%以下,优选设为0.4%以下。另一方面,W含量的下限没有特别限定。从得到由W带来的效果的观点出发,W含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。

[0066] <Ca:0.010%以下>

[0067] Ca是固定S从而对不锈钢材的高纯度化有效的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若Ca含量过多,则夹杂物的生成量增加,使导电性、耐热冲击性降低。因此,Ca含量设为0.010%以下,优选设为0.005%以下。另一方面,Ca含量的下限没有特别限定。从得到由Ca带来的上述效果的观点出发,Ca含量优选为0.0005%以上,更优选为0.0010%以上。

[0068] <Mg:0.010%以下>

[0069] Mg是对不锈钢材的精炼有效的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若Mg含量过多,则夹杂物的生成量增加,使导电性、耐热冲击性降低。因此,Mg含量设为0.010%以下,优选设为0.005%以下。另一方面,Mg含量的下限没有特别限定。从得到由Mg带来的上述效果的观点出发,Mg含量优选为0.0001%以上,更优选为0.0005%以上。

[0070] <Zr:0.50%以下>

[0071] Zr是固定C从而对不锈钢材的高纯度化有效的元素,根据需要在不锈钢材中包含。

但是,若Zr含量过多,则不锈钢材的加工性降低。因此,Zr含量设为0.50%以下,优选设为0.40%以下。另一方面,Zr含量的下限没有特别限定。从得到由Zr带来的上述效果的观点出发,Zr含量优选为0.001%以上,更优选为0.005%以上。

[0072] ＜Co:0.5%以下＞

[0073] Co是不损害不锈钢材的韧性而使强度提高的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若Co含量过多,则加工性和韧性有可能降低,并且成本上升。因此,Co含量设为0.5%以下,优选设为0.4%以下。另一方面,Co含量的下限没有特别限定。从得到由Co带来的上述效果的观点出发,Co含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。

[0074] ＜Ga:0.01%以下＞

[0075] Ga是提高不锈钢材的热加工性的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若Ga含量过多,则使制造性降低。因此,Ga含量设为0.01%以下,优选设为0.005%以下。另一方面,Ga含量的下限没有特别限定。从得到由Ga带来的上述效果的观点出发,Ga含量优选为0.0001%以上,更优选为0.0005%以上。

[0076] ＜Hf:0.10%以下＞

[0077] Hf是固定C从而对不锈钢材的高纯度化有效的元素,根据需要在不锈钢材中包含。但是,若Hf含量过多,则不锈钢材的加工性降低。因此,Hf含量设为0.10%以下,优选设为0.08%以下。另一方面,Hf含量的下限没有特别限定。从得到由Hf带来的上述效果的观点出发,Hf含量优选为0.001%,更优选为0.005%。

[0078] ＜REM:0.10%以下＞

[0079] REM(稀土元素)针对S和P优先地结合而生成化合物,因此能够抑制由S和P所致的导电性、耐热冲击性的降低。REM根据需要在不锈钢材中包含。但是,若REM含量过多,则不锈钢材硬质化,韧性、加工性有可能降低。因此,REM含量设为0.10%以下,优选设为0.08%以下。另一方面,REM含量的下限没有特别限定。从得到由REM带来的上述效果的观点出发,REM含量优选为0.001%以上,更优选为0.005%以上。

[0080] 再者,REM是指钪(Sc)、钇(Y)这2种元素和从镧(La)到镥(Lu)的15种元素(镧系元素)的总称。它们可以单独使用,也可以以混合物的形式使用。另外,在REM之中,优选La以及Y。

[0081] 本发明的实施方式涉及的不锈钢材,在距表面为10μm的深度的位置,结晶取向{200}相对于结晶取向{110}和{211}的合计的结晶取向比率({200}/[{110}+{211}])优选为小于0.30,更优选为0.25以下。再者,该结晶取向比率的下限没有特别限定,但优选为0.05以上,更优选为0.10以上。

[0082] 不锈钢材的耐热冲击性的降低起因于:因不锈钢材的表层的织构和不锈钢材的母相的织构的差异,表层容易发生龟裂。特别是当在不锈钢材的表层塑性变形能力小的结晶取向{200}多时,变得容易发生龟裂。因此,通过将结晶取向比率({200}/[{110}+{211}])控制为小于0.30,来降低成为龟裂的起点的结晶取向{200}的比率,抑制龟裂的发生,由此能够使耐热冲击性提高。

[0083] 另外,不锈钢材在600℃以下的温度下的导电性依赖于在不锈钢材的表层生成的Cr氧化皮膜($(Cr,Fe)_2O_3$)的Cr浓度的提高。可是,通过将结晶取向比率({200}/[{110}+{211}])控制为小于0.30,Cr氧化皮膜的取向性改善,能够提高表层的($(Cr,Fe)_2O_3$)的Cr浓

度,因此能够使在600℃以下的温度下的导电性提高。

[0084] 在此,在本说明书中,结晶取向通过不锈钢材的表面的X射线衍射而求出。具体而言,将不锈钢材切断,使用X射线衍射装置(株式会社リガク制RINT 2500)在其表面进行结晶取向的测定。例如,使用铜管球,将从其发出的CuKα的特性X射线(波长(λ)=1.5444埃)用于衍射。在该情况下,在2θ法中,{110}在44.79°处被检测到,{200}在65.20°处被检测到,{211}在82.58°处被检测到,因此算出这些晶面的X射线强度比。

[0085] 本发明的实施方式涉及的不锈钢材,在厚度方向中心部的位置(在将不锈钢材的厚度设为t的情况下为t/2的位置),结晶取向{111}±15°的比率优选为超过60%,更优选为65%~99%。再者,该比率的上限值优选为98%,更优选为95%。

[0086] 通过如上述那样控制厚度方向中心部的位置的结晶取向,变得表层难以发生龟裂,因此能够使耐热冲击性提高。另外,通过如上述那样控制该结晶取向,变得容易使表层的氧化皮膜高Cr化,因此能够使耐热冲击性以及在600℃以下的温度下的导电性提高。

[0087] 在此,在本说明书中,结晶取向{111}±15°的比率能够采用能将每个晶粒的结晶取向进行可视化的EBSP取向解析系统进行测定。具体而言,将不锈钢材切断,从其表面研磨(减薄加工)至t/2,对其表面通过胶体二氧化硅研磨来除去加工应变,进行EBSP取向解析。例如,在取向解析中,优选纳入1mm宽度、2mm长度的区域。{111}±15°的比率,通过在EBSP取向解析系统的结晶取向映射表示中分割为{111}±15°的区域和由其以外的取向构成的区域来求出。

[0088] 本发明的实施方式涉及的不锈钢材的形状没有特别限定,但优选为板状或箔状。在不锈钢材为板状或箔状的情况下,其厚度例如为0.1~5.0mm,优选为0.1~3.0mm,更优选为0.1~1.0mm,进一步优选为0.1~0.5mm。

[0089] 本发明的实施方式涉及的不锈钢材,除了使用具有上述那样的组成的板坯以外,可以按照公知的方法来制造。

[0090] 在此,对本发明的实施方式涉及的不锈钢材的典型的制造方法的一例进行说明。再者,本发明的实施方式涉及的不锈钢材的制造方法并不限定于下述的制造方法。

[0091] 本发明的实施方式涉及的不锈钢材,能够通过将具有上述的组成的钢坯进行热轧后进行冷轧来制造。热轧和冷轧的条件没有特别限定,根据组成适当调整即可。

[0092] 热轧后的冷轧可以包含中间轧制以及精轧。中间轧制优选使用直径为100mm以上的大径辊进行。通过使用这样的大径辊进行中间轧制,除了表层以外,还能够向板厚中心附近容易地导入应变,因此变得容易像上述那样控制结晶取向。精轧优选使用小径辊进行。

[0093] 再者,在比碳钢硬质的不锈钢的情况下,冷轧一般是采用森吉米尔式多辊轧机等的多道次式的小径辊实施。大径辊的冷轧,例如能够使用在碳钢的冷轧中所使用的串列式轧机进行。

[0094] 通过冷轧而得到的冷轧材料,优选在进行酸洗后进行表面磨削。通过设为这样的条件,变得容易将不锈钢材的结晶取向控制在上述的范围。

[0095] 作为表面磨削的方法,没有特别限定,例如能够使用抛光研磨、磨石研磨等。表面磨削的厚度没有特别限定,但可为0.001~0.050mm。

[0096] 再者,在热轧后,可以实施退火、酸洗等的公知的工序。

[0097] 如上述那样制造的本发明的实施方式涉及的不锈钢材,在含氧气氛(例如大气气

氛)下会在表面形成钝态皮膜。该钝态皮膜在600℃以下的温度下的导电性优异。另外,该不锈钢材由于耐热冲击性也优异,因此适合于用于固体氧化物型燃料电池、特别是在600℃以下(例如500～600℃)的温度区域工作的低温工作型的固体氧化物型燃料电池。

[0098] 在本发明的实施方式涉及的不锈钢材被用于固体氧化物型燃料电池的情况下,能够将该不锈钢材用于隔板、集电体(例如空气极集电体以及燃料极集电体)、互连器、汇流条(bus bar)、端部板、燃料极框等的构件。在这些构件中,本发明的实施方式涉及的不锈钢材优选用于选自隔板、互连器和集电体之中的1种以上的构件。

[0099] 本发明的实施方式涉及的固体氧化物型燃料电池用构件,具备本发明的实施方式涉及的不锈钢材。另外,本发明的实施方式涉及的固体氧化物型燃料电池,具备本发明的实施方式涉及的固体氧化物型燃料电池用构件。

[0100] 作为固体氧化物型燃料电池用构件,没有特别限定,可列举上述的各种构件。

[0101] 不锈钢材能够根据各种构件的形状适当进行形状加工。另外,也可以在不锈钢材的表面形成有导电涂层。作为导电涂层,没有特别限定,能够由在该技术领域中公知的材料形成。例如,导电涂层能够使用Ag、Co等的导电性优异的金属来形成。另外,导电涂层可以是单一金属的层,也可以是合金的层,另外,可以是单层结构,也可以是层叠结构。

[0102] 再者,从提高与导电涂层的密合性的观点出发,不锈钢材也可以进行钝态皮膜的改质(粗面化)。例如,钝态皮膜的改质(粗面化)能够采用将不锈钢材在氟硝酸溶液中浸渍等的公知的方法来进行。

[0103] 实施例

[0104] 以下列举实施例来详细说明本发明的内容,但本发明并不限定于这些实施例而被解释。

[0105] 熔炼制出表1中所示的组成的板坯,加热至1200℃之后,进行热轧而制成厚度3.0mm的热轧板。接着,将热轧板进行退火以及酸洗之后进行冷轧。在冷轧中,将热轧板使用直径为100mm的大径辊以40～60%进行中间轧制后,进行中间退火以及酸洗,接着,使用小径辊进行精轧,制成0.1～0.5mm的冷轧板。其后,将冷轧板进行最终退火以及酸洗,通过磨石研磨来表面磨削0.005～0.01mm,由此得到不锈钢材。另外,也制造了在冷轧中采用与精轧所用的小径辊相同的小径辊进行冷轧而得到的不锈钢材,再者,关于在中间轧制中使用的辊径,示于表2。

[0106] 表1

[0107]

钢No.	组成（质量%）														高纯度指数
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	Al	Nb	Ti	Ni	Cu	其他	
A1	0.005	0.04	0.12	0.011	0.0010	16.4	0.01	0.009	0.03	0.00	0.17	0.00	0.00	B:0.0008	0.58
A2	0.011	0.15	0.05	0.025	0.0002	17.6	0.10	0.011	0.04	0.16	0.07	0.18	0.21	Sn:0.2 Ga:0.01	0.88
A3	0.004	0.95	0.25	0.022	0.0007	13.4	0.05	0.007	0.01	0.39	0.00	0.01	0.21	--	1.08
A4	0.013	0.45	0.07	0.026	0.0022	19.4	0.10	0.023	0.02	0.37	0.02	0.25	0.45	V:0.2 W:0.1	1.38
A5	0.009	0.13	0.13	0.042	0.0005	21.8	1.05	0.015	0.07	0.28	0.10	0.09	0.08	Ce:0.0025 Co:0.1	1.34
A6	0.002	0.07	0.06	0.012	0.0001	14.4	0.02	0.005	0.06	0.10	0.03	0.01	0.02	Sn:0.1 B:0.0003	0.43
A7	0.028	0.35	0.93	0.022	0.0002	16.2	0.10	0.008	0.23	0.20	0.20	0.01	0.01	Mg:0.001 Zr:0.01	1.34
A8	0.004	0.15	0.18	0.028	0.0008	18.5	0.65	0.013	0.05	0.18	0.13	0.85	0.03	Y+La:0.02 Hf:0.02	1.03
A9	0.003	0.18	0.11	0.018	0.0002	19.3	1.05	0.016	0.06	0.25	0.07	0.10	0.05	--	0.98
B1	0.031	0.21	0.11	0.023	0.0005	16.2	0.01	0.011	0.05	0.01	0.22	0.01	0.01	--	1.07
B2	0.018	1.10	0.22	0.023	0.0005	16.4	0.01	0.012	0.06	0.01	0.23	0.01	0.01	B:0.0007	0.97
B3	0.007	0.18	0.25	0.023	0.0005	12.8	0.01	0.008	0.06	0.01	0.24	0.01	0.01	--	0.84
B4	0.021	0.23	0.26	0.023	0.0023	16.3	0.01	0.022	0.10	0.12	0.31	0.01	0.01	--	1.51
B5	0.015	0.18	0.15	0.022	0.0003	22.0	1.05	0.013	0.11	0.22	0.18	0.10	0.15	V:0.1 W:0.2	1.26
B6	0.007	0.17	0.24	0.023	0.0006	19.2	1.52	0.015	0.08	0.18	0.22	0.01	0.01	--	1.21
B7	0.008	0.18	0.15	0.022	0.0003	17.4	1.05	0.013	0.31	0.22	0.02	0.10	0.02	Mg:0.002 Zr:0.01	0.87
（备注）下划线表示脱离本发明的范围。余量为Fe及杂质。															

[0108] 接着，对于得到的不锈钢材，测定距表面为10μm的深度的位置的结晶取向{110}、{211}和{200}，求出结晶取向比率（{200}/[{110}+{211}]）。另外，测定了厚度方向中心部的位置的结晶取向{111}±15°的比率。结晶取向的测定在上述的条件下进行。将其结果示于表2。

[0109] 另外，对于得到的不锈钢材进行了导电性和耐热冲击性的评价。评价方法如下。

[0110] (1)导电性

[0111] 通过将不锈钢材在包含5.0质量%的氢氟酸和15质量%的硝酸的水溶液（液温60℃）中浸渍1～5分钟，来进行表面改质后，进行涂覆处理，从而形成了导电涂层。在涂覆处理中，进行调整以使得在进行了表面改质的不锈钢材的表面以2～5μm的厚度形成Co镀层。

[0112] 将形成有导电涂层的不锈钢材（以下称为“带有导电涂层的不锈钢材”）2片在调整成露点为-40℃（H_2O浓度：约0.013%）的干燥空气气氛下、在600℃热暴露1000小时后，使用该2片带有导电涂层的不锈钢材2片来制作如图1所示那样的测定用试验片，采用使用恒电位仪的四端子法进行测定。具体而言，如以下那样进行。

[0113] 首先，在2片带有导电涂层的不锈钢材10的中央部，将导电糊（Ag糊）涂敷成正方形状（单边为10mm，厚度为10μm），使其干燥，形成了导电部20。接着，将2片带有导电涂层的不锈钢材10的导电部20重叠并配置成十字型后，用氧化铝板夹住，载置砝码（200g），在电炉中进行了导电部20的烧接（850℃×30分钟）。接着，使用小型切削器切削表面直至金属母材露出，形成了图1所示的配线安装部30。接着，将银线40（Ø0.3mm）卷绕于配线安装部30，涂敷导电糊，使其在150℃干燥30分钟，由此得到测定用试验片。接着，将该测定用试验片配置于高温电化学测定装置，采用使用恒电位仪的四端子法求出电压-电流曲线。在该测定中，测定温度设为600℃，进行电压扫描直至10mV。另外，由电压-电流曲线的斜率算出电阻值。

在该评价中,将电阻值为20mΩ·cm^{2}以下的情况判断为A(高温导电性特别优异),将电阻值超过20mΩ·cm^{2}且为50mΩ·cm^{2}以下的情况判断为B(高温导电性优异),将电阻值超过50mΩ·cm^{2}的情况判断为C(高温导电性不充分)。

[0114] (2)耐热冲击性

[0115] 通过对上述的带有导电涂层的不锈钢材反复进行加热-冷却的循环来评价了耐热冲击性。具体而言,将上述的进行了镀Co且带有导电涂层的不锈钢材进行切断加工来准备了10mm×25mm的试验片。接着,将试验片收纳于加热至600℃的移动式马弗炉中并在大气中(在马弗炉内)保持25分钟,进行大气解放且5分钟的冷却(马弗炉移动),将上述这样的过程作为1循环,进行了100循环的断续加热试验。将通过断续加热试验,Co镀层没有剥离的情况判断为A(耐热冲击性高),Co镀层剥离了的情况判断为C(耐热冲击性低)。

[0116] 将上述的各评价结果示于表2。

[0117] 表2

[0118]

试验No.	钢No.	中间轧制辊径	结晶取向比率({200}/[{110}+{211}])	结晶取向{111}±15°(%)	导电性	耐热冲击性	区分
1	A1	小径	0.21	65	B	A	本发明例
2	A1	大径	0.12	90	A	A	本发明例
3	A2	小径	0.24	63	B	A	本发明例
4	A2	大径	0.14	85	A	A	本发明例
5	A3	大径	0.22	70	B	A	本发明例
6	A4	大径	0.27	62	B	A	本发明例
7	A5	大径	0.25	63	B	A	本发明例
8	A6	小径	0.19	70	B	A	本发明例
9	A6	大径	0.08	95	A	A	本发明例
10	A7	大径	0.25	70	B	A	本发明例
11	A8	大径	0.23	75	B	A	本发明例
12	A9	小径	0.22	65	B	A	本发明例
13	A9	大径	0.15	85	A	A	本发明例
14	B1	大径	0.30	55	C	C	比较例
15	B2	大径	0.35	60	C	A	比较例
16	B3	大径	0.25	80	C	A	比较例
17	B4	大径	0.30	60	C	C	比较例
18	B5	大径	0.25	70	B	C	比较例
19	B6	大径	0.25	70	B	C	比较例
20	B7	大径	0.22	70	B	C	比较例
(备注)下划线表示脱离本发明的范围。							

[0119] 如表2所示,试验No.1~13(本发明例)的不锈钢材,由于具有规定的组成,因此导电性以及耐热冲击性优异。特别是试验No.2、4、9和13的不锈钢材,由于具有优选的组成、且实施了采用大径辊进行的中间轧制(冷轧),因此结晶取向具有优选的范围,导电性非常良好。

[0120] 与此相对,试验No.14～20(比较例)的不锈钢材,由于组成或高纯度指数在规定的范围外,因此导电性和耐热冲击性中的一者或两者不充分。特别是试验No.16和18～20,通过实施采用大径辊进行的中间轧制(冷轧)而具有适当的结晶取向,但是Cr、Mo或Al量在规定的范围外。因此,试验No.16的导电性不充分,试验No.18～20的耐热冲击性不充分。

[0121] 如由以上的结果可知的那样,根据本发明,能够提供在600℃以下的温度下的导电性、以及耐热冲击性优异的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材及其制造方法。另外,根据本发明,能够提供具备具有这样的特征的固体氧化物型燃料电池用不锈钢材的固体氧化物型燃料电池用构件以及固体氧化物型燃料电池。

[0122] 附图标记说明

[0123] 10 带有导电涂层的不锈钢材

[0124] 20 导电部

[0125] 30 配线安装部

[0126] 40 银线

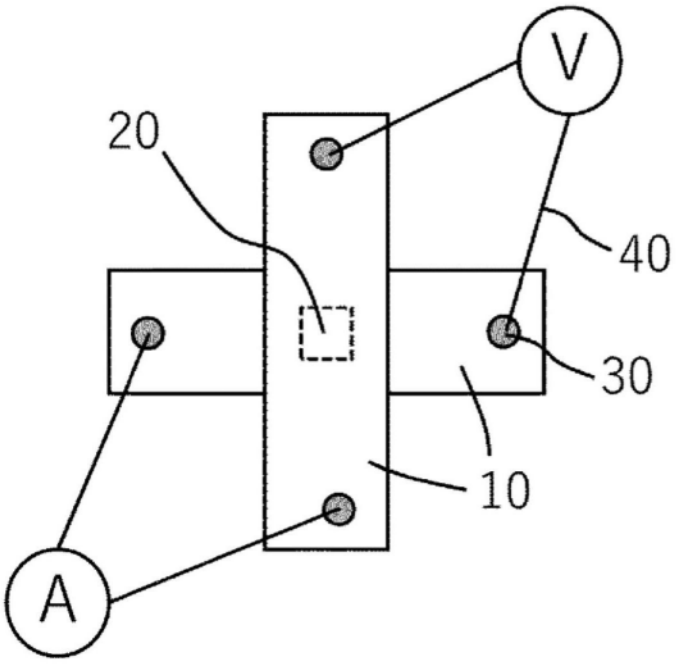


图1