[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C22C 38/00
C22C 38/22
C22C 38/32

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96190292.2

[45]授权公告日 2001 年 10 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1073641C

[22]申请日 1996.4.3
[21]申请号 96190292.2
[30]优先权
[32]1995.4.4 [33]JP [31]104899/1995
[86]国际申请 PCT/JP96/00914 1996.4.3
[87]国际公布 WO96/31634 日 1996.10.10
[85]进入国家阶段日期 1996.12.4
[73]专利权人 住友特殊金属株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 泰松齐 植田雅巳
[56]参考文献
JP4-254567A 1992. 9. 9 _
审查员 王怀东

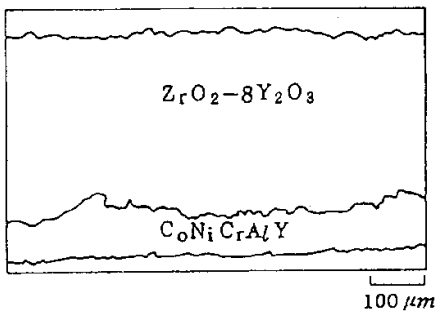
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 徐汝巽

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 抗氧化金属材料

[57]摘要

本发明的目的之一是提供具有适合于用作热障涂层与基底之间的中间 层或用作固体氧化物燃料电池隔离层的特性的金属材料。其次,根据本发 明的金属材料应具备与稳定化氧化锆相近的热膨胀系数值并表现出优良的 高温抗氧化性。该金属材料含有重量百分比 Cr15—40%,W5～15%, M0.01～1%(其中 M 为 Y、Hf、Ce、La、Nd 及 Dy 组成一组元素中的 一种或两种以上),B0.001—0.01%,其余为 Fe。根据本发明的金属材 料在 从室温至 1000℃的温度范围内其平均热膨胀系数在大于 12×10^{-6}/K 小 于 13×10^{-6}/K 的范围,该数值与稳定化氧化锆相近,高温氧化试验 还表明,本发明的金属材料表现出优良的高温抗氧化性。



ISSN1008-4274

01.03.15

权 利 要 求 书

1.一种抗氧化金属材料，含有重量百分比 Cr:15~40%，W:5~15%，由 Y、Hf、Ce、La、Nd 和 Dy 组成一组元素中的一种或两种以上：0.01~1%，其余为 Fe 及不可避免的杂质，在室温至 1000℃的温度范围内其平均热膨胀系数在大于 12×10^{-6}/K 小于 13×10^{-6}/K 的范围。

2.根据权利要求 1 的抗氧化金属材料，它还含有重量百分比 B:0.001-0.01%。

说 明 书

抗氧化金属材料

发明领域

本发明直接涉及其热膨胀系数接近于稳定化氧化锆的金属材料。更具体地说，本发明通过制成包含 Cr-W-M-Fe 系或 Cr-W-M-B-Fe 系的合金，此处 M 可以是由 Y、Hf、Ce、La、Nd 或 Dy 组成的合金元素组中的一种或两种以上元素，涉及在高温下表现出优良的抗氧化性并且热膨胀系数与稳定化氧化锆相当的抗氧化金属材料。该抗氧化金属材料适于用作基底与起抗氧化、耐腐蚀涂层作用的稳定化氧化锆之间的中间层，以及已发展成为第三代燃料电池的固体氧化物燃料电池的固态电解质。

发明背景

最近，能源保护与地球环境问题变得至关重要。因此各种高温运行的机器设备包括发电用的燃气轮机都趋向于要求在更高的温度和更高的压力下工作。由于上述当前工业要求，在苛刻工作条件下金属材料的损伤与劣化已成为一个严重的技术难题。

因此，飞机及地面发电机用燃气轮机的现有型号中，在转子叶片和定子叶片的高强高温合金上施加抗腐蚀涂层是一种普遍采用的做法。但是，对上述涂层，由于高温腐蚀造成的损伤及劣化等的相关问题仍未得到解决。

以热障涂层（thermal barrier coating）(TBC)为例，简要说明涂层的原理及基本结构。图 1 是个示意图，表示的是整个 TBC 结构中温度梯度形成的情况，这里 A 代表陶瓷层，B 是中间层，C 是一种合金，T_g 表示高温燃气温度，T_a 表示冷却空气温度，T_1、T_2、T_3、T_4、T_5 及 T_6 分别表示表面及界面区温度，图 2 是应用于燃烧器的 TBC 的横截面图。

TBC 的主要功能是通过在如图 1 所示有温度梯度的金属部件上施加具有低的热导率的陶瓷材料涂层以避免金属部件表面区域的温升。上述 TBC

应用于燃气轮机系统，特别是燃烧装置中，已有十年以上历史。近来，TBC也已常常用于冷却叶片，根据使用实际叶片所做的试验，已经确认TBC系统可表现出温度范围50至100℃的热障效果。

TBC通常包括一个陶瓷热喷涂层以及一个中间热喷涂层；前者主要由ZrO_2构成（一种含有如MgO, Y_2O_3或CaO的稳定化成分的固溶体），其热导率0.005~0.006cal/cm.s.℃远小于Al_2O_3(0.04~0.08cal/cm.s.℃)或TiO_2(0.01~0.02cal/cm.s.℃)。而后者中间层则由Ni-Al合金、Ni-Cr合金或是M-Cr-Al-Y合金(此处M可为Fe、Ni、Co之类)构成，以便缓解其与合金(基体)材料的热膨胀差别，并提高抗腐蚀性。已进行过制备多层结构的研究，其中该中间层由金属和陶瓷材料构成一个混合层，或者构造具有完全梯度成分的层。

作为新型发电系统备受关注的燃料电池，有以磷酸水溶液为电解质的磷酸燃料电池(PAFC)、以碳酸锂或碳酸钾等为电解质的熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)，以及以氧化锆系陶瓷为电解质的固体氧化物燃料电池(SOFC)。上述各种燃料电池的基本能量转换都是基于通过电化学反应在电池中由化学能直接转换为电能。每种燃料电池都表现出其各自的特点。

当前所关注的问题如能源政策和地球环境问题迫切要求将燃料电池尽快投入实际应用；燃料电池作为一种分散型电源，可就近安装于所需地点，也可用作复合发电电源。基于对分散型电源的广泛需求，燃料电池可望产生的巨大潜力已得到确认。

以上述固体氧化物燃料电池为例。参照图3所示固体氧化物燃料电池的分解透视图来简要说明其原理和基本结构。

如图3所示，固体氧化物电池以由燃料电极(阳极)2和空气电极(阴极)3组成的单体电池4构成。而电极中间夹着钇稳定化氧化锆(YSZ)电解质片1的两面。另外，多个单体电池4通过隔离层5形成层状结构而得到可实际应用的电源。H_2和CO输送到隔离层5和燃料电极(阳极)2之间的通道空间6作为燃料源。其次，空气输送到隔离层5和空气电极(阴极)3之间的另一通道空间7。

参照图4说明固体氧化物燃料电池发电的原理。由于作为燃料的城市煤

气的主要成分是甲烷，需要在改性器 8 中将其改变为主要含氢的气体。即通过改性器 8，利用电池反应产生的水蒸汽和反应热将作为燃料的城市煤气反应变成氢和一氧化碳。一部分反应产物以甲烷形式送入燃料电极 2。

在燃料电极 2 上，改性的氢和一氧化碳与从空气电极 3 通过电解质板 1 引入的氧离子发生反应。此时产生水和二氧化碳，同时产生的电子排向外部电路 9。

在空气电极 3 上，由外部电路 9 提供的电子和空间中的氧产生氧离子。氧离子通过电解质板 1 进入燃料电极 2。

随着在燃料电极 2 和空气电极 3 上发生的反应的进行，可向外部电路 9 上的负载如电灯泡提供直流电。

上述反应与被称为水的电解反应的反应过程的逆反应相类似。在水的电解反应中，如一对电极被插入含有电解质的水溶液中并对该系统施加电流，在一个电极表面产生氢气，在另一电极表面产生氧气。

以稳定化氧化锆制作的热喷涂层的存在看来在上述热障涂层(TBC) 结构中是最重要的，对该系统有决定意义。

根据月光计划(该计划涉及一个能源节约计划，由通商产业省推行)的高温燃气轮机发展规划，其目标确定为(i)入口气体温度为 1773K 以及(ii)通过与以高温燃气轮机排放的热能驱动的汽轮机相结合，进行所谓复合发电，综合发电效率可达到 55%。

目前单纯以汽轮机发电，火力发电效率约为 40%，如果效率提高 10%，据估计在日本每年可节省大约相当于 31 亿美元的燃料。

虽然为达到上述更高工作温度、更高效率的特定目标已经应用了镍基合金，但该合金用在燃气轮机中如不加涂层只有大约一年的寿命，因此涂层保护是必不可少的。

但是，由于在热膨胀系数上稳定化氧化锆(约 10 ~ 12 × 10^{-6}/K)和 Ni 基高温合金(约 18 ~ 20 × 10^{-6}/K)存在很大差别，稳定化氧化锆热喷涂层易于开裂。为了解决这一问题，同时期望获得更好的抗腐蚀性，喷涂一个 Ni-Al 合金、Ni-Cr 合金或是 M-Cr-Al-Y 合金(其中 M 可为 Fe 、Ni 、Co 等)的中间层以缓解上述热膨胀系数的差别。然而这些合金的热膨胀系数约为

16 ~ 18 × 10^{-6}/K，还是比较高，因而其效果并不充分。

隔离层是固体氧化物燃料电池中的另一个重要部件。

燃料电池通常做成图 3 所示的层状结构，以降低其内阻并提高单位体积的有效电极面积。

由于隔离层 5 所用材料的热膨胀系数最好与空气电极 3 、燃料电极 2 以及固态电解质 1 相近，对隔离层 5 还要求有较好的抗腐蚀性和高导电性，(La, 碱土金属)CrO_3 通常用作隔离层 5 的材料。

隔离层 5 的基本功能是当单体电池以层状结构组装时将各单体电池分开，密封作为燃料源的氢气 H_2 和空气，以及支承电解质板 1 。

为了支承电解质板 1 ，如果电解质板 1 的面积做得比燃料电极 2 和空气电极 3 大，可用隔离层 5 容易地形成片层结构，从而也容易支承电解质板 1 。

但是，正如前面所提到的，隔离层 5 是由脆性陶瓷制造的，还存在诸如强度低、成型性差等问题。

作为隔离层材料，必须满足几项重要指标，比如由于隔离层连接在高温氧化性环境下工作的空气电极和在高温还原性气氛下工作的燃料电极，它对氧化和还原都要有很强的抵抗力，并且要有较好的导电性。

虽然 $LaCr_{0.9}Mg_{0.1}O_3$ 、 $CoCr_2O_4$ 或 Ni-Al 合金等几种材料都曾被建议作为隔离层材料，但还有象隔离层材料与燃料电极和固态电解质之间连接性差等技术问题存在。

还没有用于生产和加工用于制造上述(La,碱土金属)CrO_3 的粒径均匀分布的原料粉末的成熟技术。另外，尽管不锈钢和铬镍铁合金等耐热合金与上述陶瓷材料相比有较高的机械强度，但由于其较大的热膨胀系数，会使固态电解质在电池工作温度下(约为 1000 ℃)承受拉应力。其次，上述合金还有另一个问题即由于其表面形成氧化膜而导致电阻较大。

对于金属隔离层来说主要有两个问题：一是因热膨胀系数差别造成的热不匹配性，另外就是耐热钢上的氧化膜增厚。针对与热膨胀系数相关的问题采取了一些措施，例如(i) 采用泡沫结构的 $LaMnO_x$ 作为连接体，(ii) 通过控制合金成分使其热膨胀系数相接近，或(iii)喷涂 $LaCrO_3$ 以避免表面氧化膜的进一步生长。不幸的是，这些措施并不令人满意。

目前，由于其优良特性如高强度和高韧性、高熔点和热绝缘性，以及其它电学性能，以 MgO 、Y_2O_3、CaO 等稳定剂固溶实现稳定化的氧化锆成为一个重要的研究和开发对象，以寻求更好的用途并在选择恰当的稳定剂的基础上建立一套生产工艺。因此稳定化氧化锆在包括钢铁工业、化学工业、电池、喷涂材料、透平机、内燃机、传感器等众多领域中获得了应用。在大多数应用场合，稳定氧化锆都是以邻近或与金属材料相连的方式使用。但是，热膨胀系数与陶瓷相当适合于各种用途的金属材料尚未见诸报道。

发明目的

鉴于现有技术中尚未提出热膨胀系数与稳定化氧化锆相当并有优良抗氧化性的金属材料，故本发明的目的之一是生产具有优良抗氧化性的金属材料，其性能适合于作为热障涂层与基底之间的中间层或作为固体氧化物燃料电池中的隔离层材料。另外，该金属材料具有接近于稳定化氧化锆的热膨胀系数值。

发明公开

为开发具有优良抗氧化性及热膨胀系数与稳定化氧化锆相当的金属材料，我们进行了不懈努力，发现含有一定量 Cr 、W 和 M(其中 M 可以是由 Y 、Hf 、Ce 、La 、Nd 和 Dy 组成的一组元素中的一种或两种以上元素)的 Fe 基合金其热膨胀系数与稳定化氧化锆相近，并有优良的高温抗氧化性。其次，还发现在上述 Cr-W-M-Fe 合金中加入少量 B 元素可避免 W 元素的晶界偏聚。

含有 Cr 、W 、Fe 的合金中，已知有铁素体钢等作为不锈钢用于燃气轮机和锅炉的管道(特公昭 57-45822 号、特公平 3-59135 号、特公平 3-65428 号、特公平 4-54737 号、特公平 5-5891 号，特开平 2-290950 号)。

但是，开发上述专利所公开的合金仅仅是为了提高高温强度。对于热膨胀系数未加考虑。

另外，上述合金的成分(即重量百分比 Cr:7.0~15.0%,W:0.05~3.5%)与本

发明所建议的合金有很大不同。

也就是说，根据本发明，抗氧化金属材料含有如下成分(重量百分比)：Cr:15~40%,W:5~15%,由 Y、Hf、Ce、La、Nd 或 Dy 组成的一组中的一种或两种以上：0.01~1%或 B：0.001~0.01%，Fe：其余，还有不可避免的杂质。另外，本发明金属材料在室温至 1000 ℃具有的平均热膨胀系数为大于 12×10^{-6}/K 并小于 13×10^{-6}/K。

附图简述

本发明的上述及其它目的、特征及优越性可从后文的发明优选实施方案的详细说明中得到更完全的了解，该说明应与其附图一起阅读。

图 1 为完全跨越热障涂层（TBC）系统的温度梯度示意图

图 2 为上述热障涂层(TBC)横截面的微观结构图示

图 3 为固体氧化物燃料电池结构的分解透视图

图 4 为上述固体氧化物燃料电池的工作原理图

优选实施方案

根据本发明，Cr 是表现耐热性的基本合金元素，需含有至少 15%(重量，以下提到合金组成，均以重量计)。但是，如其含量超过 40%，其有利作用即饱和，而会造成热膨胀系数的提高并降低可成型性。因此它应在 15 至 40%的范围内，最好在 15 至 25%范围内。

W 是获得一定值的热膨胀系数的另一基本合金元素，故其含量至少为 5%。但是如超过 15%以上，热膨胀系数就会上升。因此它应在 5 至 15%范围内，最好含有 5 至 10%。

由 Y、Hf、Ce、La、Nd 和 Dy 组成的元素组可通过单个元素合金化或混合元素合金化提高抗氧化性。建议至少含 0.01%，但如超过 1%，会造成热成型性的急剧下降。因此，其最佳含量范围为 0.01 至 1%。

已知 B 元素是避免 W 元素晶界偏聚的有效合金元素。故要求至少含 0.001%。但如含量超过 0.01%，其有利作用达到饱和。因此其最佳含量范围为 0.001 至 0.01%。

Fe 在本发明的金属材料中作为基体元素，该合金体系其余为 Fe 。

本发明金属材料可通过现有的铸造技术制造。所获得的铸锭可进一步进行热加工或冷加工，或者是用其粉末制造可适合于不同用途的最终产品。

本发明金属材料的力学性能及耐热性与常规型号的不锈钢有相同的特征。

本发明金属材料的热膨胀系数值，由于其与稳定化氧化锆热膨胀系数值(10 ~ 12 × 10^{-6}/K)相当，在从室温至 1000 ℃的温度范围内其取值确定在大于 12 × 10^{-6}/K 并小于 13 × 10^{-6}/K 的范围之内。

由于本发明金属材料热膨胀系数值与稳定化氧化锆(10 ~ 12 × 10^{-6}/K)相近且表现出优良的抗氧化性，它可用作耐热与耐腐蚀涂层的中间层，或是固体氧化物燃料电池的隔离层材料。因此，根据本发明的金属材料具有适合于与稳定化氧化锆以及热膨胀系数值与稳定化氧化锆相近的材料一起应用的特点。

实施例 1

制备含有表 1 所示化学成分的合金，测量其在室温至 1000 ℃的温度范围内的热膨胀系数及高温氧化增重。这些测量结果与从对比材料获得的结果一起列于表 2 。

从表2可以看出，该金属的材料的热膨胀系数值与稳定化氧化锆(即 10 ~ 12 × 10^{-6}/K)相近。另外，本发明金属材料的优良抗氧化性也得到确认。

为了评价抗氧化性，通过减去氧化试验前的重量获得在空气中 1000 ℃ × 1000 小时因高温氧化造成的增重，所得重量差值(最终增重)再除以暴露的总表面积。

另外，虽然不含 B 的样品 2 、 4 、 5 、 6 、 8 和 9 号略为显示出 W 元素晶界偏聚的迹象，含 B 样品 1 、 3 和 7 号未见 W 的晶界偏聚。

工业应用性

根据本发明，包含 Cr-W-M-Fe 或 Cr-W-B-M-Fe 合金(这里 M 可是 Y 、 Hf 、 Ce 、 La 、 Nd 和 Dy 中的一种或两种以上)并有特定化学组成的金属

材料，与常规不锈钢相比其热膨胀系数更接近于稳定化氧化锆，并表现出优良的高温抗氧化性；因此它最适合于用作稳定化氧化锆制耐热涂层或耐腐蚀涂层与基体之间的中间层，或用作稳定化氧化锆在其中充当固态电解质的固体氧化物燃料电池的隔离层。

对于本发明的优选实施方案及实施例已作了详细说明，必须清楚的是本发明并不局限于该具体实施方案,相反，对于熟知本技术者而言可有多种调整及修改，但并不偏离所附权利要求所规定的本发明的范围与实质。

表 1

表 1

	样品号	成分（重量%，其余 Fe）								
		Cr	W	Y	Hf	Ce	La	Nd	Dy	B
本发明	1	17.6	7.1	–	0.08	–	–	–	–	0.003
	2	17.8	9.8	0.95	–	–	–	–	–	–
	3	17.5	14.9	–	–	–	0.32	–	–	0.009
	4	18.0	5.2	–	–	0.155	0.065	–	–	–
	5	15.1	8.0	–	–	–	–	0.16	–	–
	6	20.0	6.8	–	–	0.008	0.002	–	–	–
	7	24.2	5.1	–	–	–	–	0.30	0.05	0.005
	8	34.5	7.4	–	–	0.018	0.005	–	–	–
	9	39.7	6.5	–	–	–	–	–	0.12	–
对比样	10	17.3	–	–	–	–	–	–	–	–
	11	17.8	7.0	–	–	–	–	–	–	0.001
	12	5.1	6.8	–	–	–	–	–	–	–
	13	10.2	7.1	–	–	–	–	–	–	–
	14	44.8	7.2	–	–	–	–	–	–	–
	15	13.5	16.1	–	–	–	0.17	–	–	–

表 2

表 2

	样品号	热膨胀系数（室温－1000 ℃）	氧化增量 (mg/cm2)	备注
本发明	1	12.1×10-6/K	1.3	无 W 的晶界偏聚
	2	12.8×10-6/K	3.0	
	3	12.9×10-6/K	1.9	无 W 的晶界偏聚
	4	12.4×10-6/K	0.8	
	5	12.2×10-6/K	2.5	
	6	12.4×10-6/K	1.1	
	7	12.7×10-6/K	2.3	无 W 的晶界偏聚
	8	12.5×10-6/K	1.6	
	9	12.9×10-6/K	2.8	
对比样	10	13.8×10-6/K	22.6	AISI430 型
	11	12.0×10-6/K	7.3	
	12	13.6×10-6/K	30.3	
	13	13.3×10-6/K	26.7	
	14	13.2×10-6/K	5.2	
	15	13.5×10-6/K	6.4	

图1

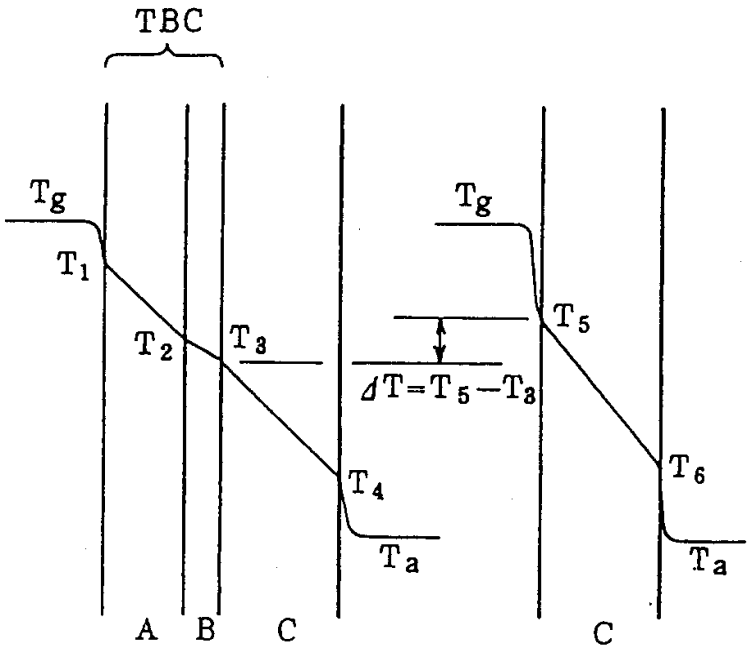


图2

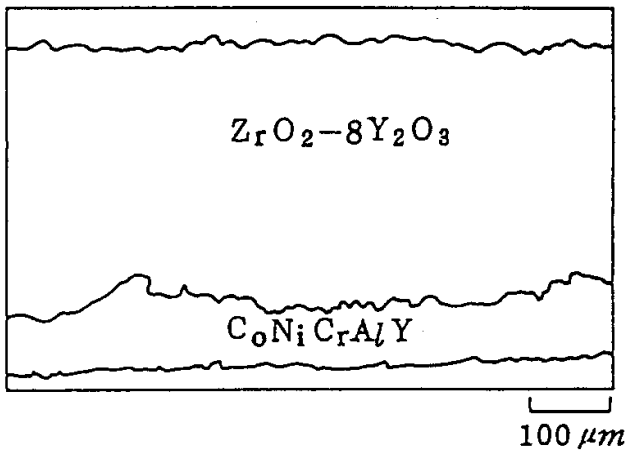


图3

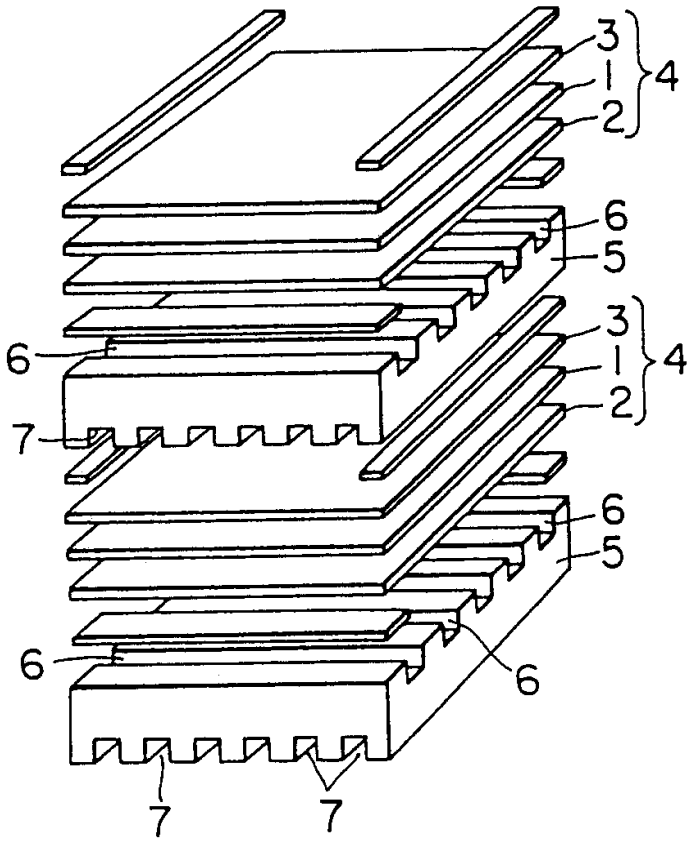
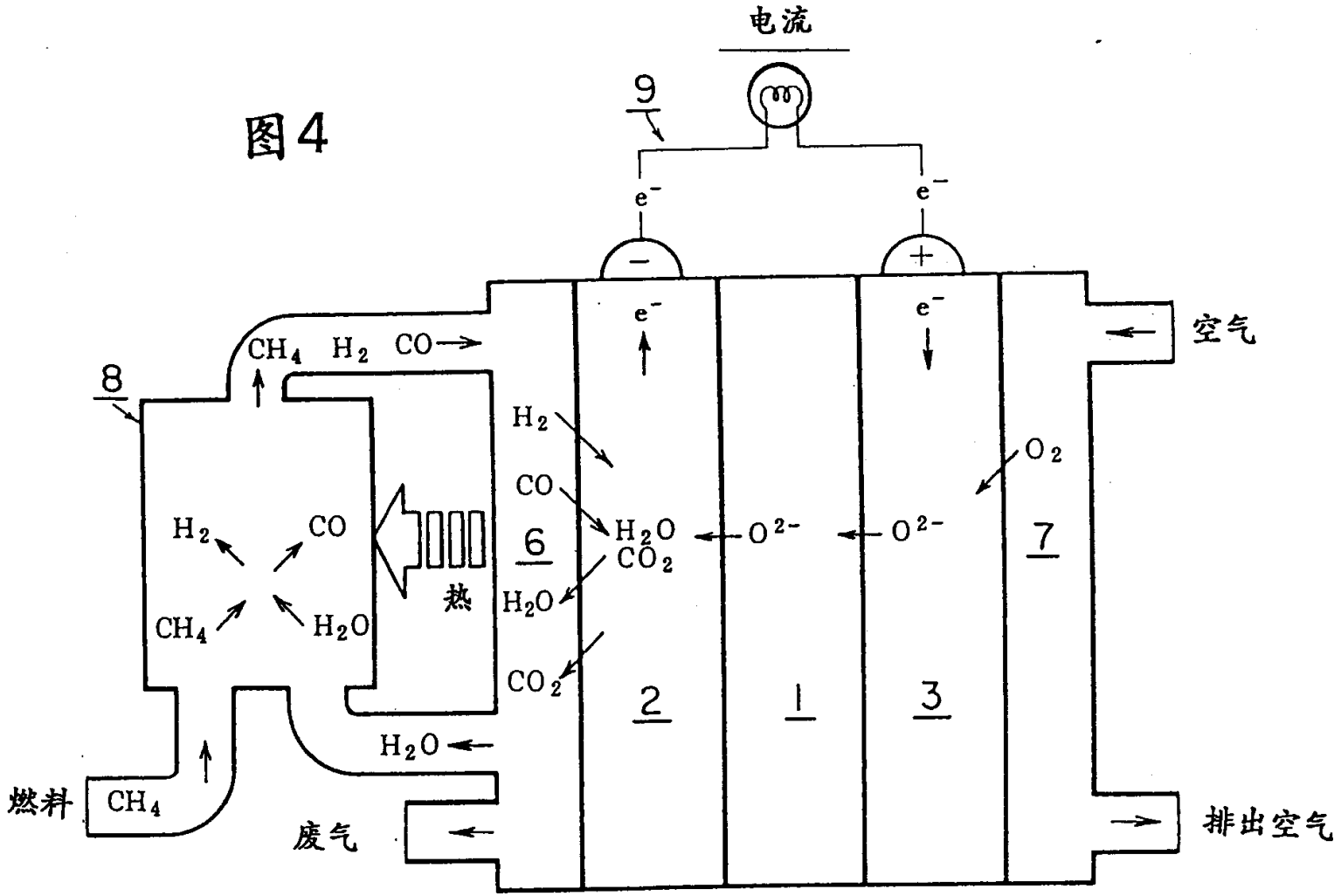


图4


电流
9
e⁻
e⁻
−
+
e⁻
e⁻
空气
8
CH₄ H₂ CO
H₂
CO
O₂
H₂O
CO₂
O²⁻
O²⁻
H₂
CO
CH₄
H₂O
6
热
7
H₂O
CO₂
2
1
3
H₂O
燃料
CH₄
废气
排出空气