

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5419465号
(P5419465)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z

C 2 2 C 38/54 (2006.01)

C 2 2 C 38/54

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 B

H O 1 M 8/12 (2006.01)

H O 1 M 8/12

請求項の数 22 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-554586 (P2008-554586)
 (86) (22) 出願日 平成19年1月31日(2007.1.31)
 (65) 公表番号 特表2009-526908 (P2009-526908A)
 (43) 公表日 平成21年7月23日(2009.7.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2007/000166
 (87) 国際公開番号 W02007/093148
 (87) 国際公開日 平成19年8月23日(2007.8.23)
 審査請求日 平成21年11月27日(2009.11.27)
 (31) 優先権主張番号 102006007598.6
 (32) 優先日 平成18年2月18日(2006.2.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 390035448
 フォルシュングスツェントルム・ユーリッ
 ヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレン
 クテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘ
 ルム-ヨーネン-ストラッセ(番地なし)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (72) 発明者 クアダッカー・ウィレム・イェー
 オランダ王国、6363 エーヘー、ウェ
 ーナンドスラーデ、ジンケンストラート、
 4アー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐クリープ性フェライト鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼の内部を腐食から保護する Cr_2O_3 に基づく酸化物層を $600 \sim 1000$ の温度で表面上に形成するフェライトクロム鋼であって、 $12 \sim 28$ 質量%のクロム、及びイットリウム、ランタン、ジルコニウム、セリウム及びハフニウムを含む群からの少なくとも一種の酸素親和性元素を含み、この際、これらの酸素親和性元素の総濃度は $0.01 \sim 1$ 質量%である、フェライトクロム鋼において、 $600 \sim 1000$ の温度において $Fe_2(M, Si)$ または $Fe_7(M, Si)_6$ のタイプの金属間相の析出物を形成することができ、これらの $Fe_2(M, Si)$ 及び/または $Fe_7(M, Si)_6$ 析出物の割合は $1 \sim 8$ 体積%であり、ここで M は、タングステンであるか、タングステンとニオブ及び/またはタンタルとの組み合わせである、前記フェライトクロム鋼。

【請求項 2】

M が、タングステンとニオブとの組み合わせである、請求項 1 の鋼。

【請求項 3】

$700 \sim 900$ の温度において、 $Fe_2(M, Si)$ または $Fe_7(M, Si)_6$ のタイプの金属間相の形成を可能にする金属 M 及びケイ素の濃度を特徴とする、請求項 1 または 2 の鋼。

【請求項 4】

$Fe_2(M, Si)$ 及び/または $Fe_7(M, Si)_6$ の析出物の割合が $2.5 \sim 5$ 体積%であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの鋼。

10

20

【請求項 5】

$\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 相及び/または $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ の析出物の合計が 2 ~ 15 原子 % のケイ素を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの鋼。

【請求項 6】

ニッケル及びコバルトの濃度の合計が 0 よりも高いが、4 質量 % よりも低いことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの鋼。

【請求項 7】

炭素、窒素、硫黄、ホウ素及びリンの濃度が、それぞれ 0 よりも高いが、0.1 質量 % 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つの鋼。

【請求項 8】

炭素、窒素、硫黄、ホウ素及びリンの濃度が、それぞれ 0.02 質量 % 未満であることを特徴とする、請求項 7 の鋼。

【請求項 9】

クロムを 17 ~ 25 質量 % の割合で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つの鋼。

【請求項 10】

酸素親和性元素の総濃度が 0.05 ~ 0.3 質量 % であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つの鋼。

【請求項 11】

酸素親和性元素を酸化物分散物の形で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つの鋼。

【請求項 12】

合金中の酸化物分散物の濃度が 0.1 ~ 2 質量 % であることを特徴とする、請求項 11 の鋼。

【請求項 13】

合金中の酸化物分散物の濃度が 0.4 ~ 1 質量 % であることを特徴とする、請求項 11 の鋼。

【請求項 14】

500 を超える温度において Cr_2O_3 と一緒に ECr_2O_4 のタイプのスピネル相を鋼の表面に形成する、マンガン、ニッケル、コバルト及び銅からなる群から選択される元素 E を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つの鋼。

【請求項 15】

元素 E を 0.05 ~ 2 質量 % の割合で含むことを特徴とする、請求項 14 の鋼。

【請求項 16】

元素 E を 0.2 ~ 1 質量 % の割合で含むことを特徴とする、請求項 14 の鋼。

【請求項 17】

アルミニウムを 1 質量 % 未満の割合で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 16 のいずれか一つの鋼。

【請求項 18】

アルミニウムを 0.15 質量 % 未満の割合で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 16 のいずれか一つの鋼。

【請求項 19】

0.2 質量 % 未満のチタンの添加を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 18 のいずれか一つの鋼。

【請求項 20】

0.1 質量 % 未満のチタンの添加を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 18 のいずれか一つの鋼。

【請求項 21】

燃料電池スタックでの、請求項 1 ~ 20 のいずれか一つの鋼の使用。

【請求項 22】

10

20

30

40

50

燃料電池スタック用のバイポーラプレートでの、請求項 1 ~ 20 のいずれか一つの鋼の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温に付される部材のための耐クリープ性フェライト鋼、特に高温燃料電池用の部材のための耐クリープ性フェライト鋼に関する。

【背景技術】

【0002】

高温燃料電池（固体酸化物燃料電池、S O F C）は、燃料、例えば水素、メタンまたは一酸化炭素などの燃料の化学的エネルギーを、酸化剤、例えば酸素または空気などの助けを借りて、電気的エネルギーに直接変換するものである。前記燃料は、固体の電解質、例えばイットリウム安定化ジルコニウム酸化物によって酸化剤から隔離される。600 ~ 1000 の電池の運転温度において、固体の電解質が、酸素側（カソード室）から酸素イオンを燃料側（アノード室）に導通させ、ここで、この酸素イオンが燃料と反応する。この際、電子が遊離され、これを外部の電気消費体に供給することができる。

【0003】

固体電解質は、多孔性触媒電極材料で被覆される。一般的に、燃料側のアノードは、金属ニッケル及びイットリウム安定化ジルコニウム酸化物から作られるサーメットからなる。酸素側のカソードは、通常は、ランタンに基づくペロブスカイトからなる。

【0004】

個々の燃料電池セルは、1ボルトのオーダーの僅かな電圧しか生まないために、大概の工業的な用途においては、複数の燃料電池セルを互いに接続しなければならない。通常このためには、複数のセルを積み重ねて所謂スタックと呼ばれるものにする。この際、二つのセル間にはそれぞれ、インターコネクタとも呼ばれるバイポーラプレートが必要である。このバイポーラプレートは、電流を一つのセルから隣接するセルに導電させると同時に、一つのセルのカソード室を他のセルのアノード室から気密の状態で隔離する。現在議論されるS O F Cプレート型セル設計では殆どの場合に、加えて、バイポーラプレートが、セル中へのガスの分配の機能も担い及びセルにそれらの機械的安定性を与える（欧州特許出願公開第0338 823A1号明細書）。それゆえ、100 μ mのオーダーの厚さの電解質及び電極とは異なり、バイポーラプレートは、通常は、数ミリメートルの範囲の厚さである。しかし、新しい設計のS O F C、特に車両及び飛行機での移動型の用途のためのS O F Cでは、バイポーラプレートは、軽量化の目的で、既にかなり薄目に（0.3 ~ 1mm）に作られている。

【0005】

バイポーラプレートに対する要求は様々である。これらは、高い温度下に、一方の側では燃料がそして他方の側では酸素が供給された状態で、高い耐酸化性を示さなければならない。加えて、これらは、部分的にセラミックから作られるセルの他の部材と機械的に強固に結合される。温度の変動時に、他の部材を破壊する恐れのある機械的応力が生じないように、バイポーラプレートは、他の部材に適合された熱膨張係数（約10 ~ 12 $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ）を有さなければならない。この際、個々の場合に必要な熱膨張係数の正確な値は、各々の電池の設計に依存する。一般的に、アノード基材支持型の電池の場合は、電解質-フィルム設計に基づく電池設計と比べると、若干高い熱膨張係数が必要である。

【0006】

フェライトクロム鋼は、原則的に上記の要求を満たすことができる。これらの材料は、それらの表面上に Cr_2O_3 に基づく酸化物層を形成し、この層が、材料の内部を腐食から保護する。しかし、これらの層は、高温燃料電池の高い運転温度下では通常不安定である。これらは剥がれ落ち、その際、その断片が、バイポーラプレートのガス流路を閉塞させ、そしてガスの流れを阻害する恐れがある。更に、上記の層は、時間が経つにつれて、更なる腐食によって更に厚くなり、それによりそれらの導電性、それゆえ燃料電池スタッ

10

20

30

40

50

クの電気出力が益々低下する。加えて、例えばカソード室での場合のように酸素供給量が多い場合は、揮発性の酸化クロムまたは水酸化クロムが形成する。これらは、カソード上でまたはカソードと電解質との間の界面上で触媒毒として作用し、それによって電池の性能を更に恒久的に低下させる。

【 0 0 0 7 】

酸化クロム層を安定化させるために、独国特許第44 10 711 C1号明細書は、酸化クロムを形成する合金からなるパイポーラプレートを開示している。このプレートは、ガス導通面の領域にアルミニウムからなる保護層が供される。このアルミニウム層は、運転温度において、その表面上に Al_2O_3 層を形成し、これが酸化クロム層を腐食から保護する。しかし、このパイポーラプレートでは、電極とパイポーラプレートとの間の接触面の領域での酸化クロム層が原因の導電性の不利な低下を相変わらず受容しなければならない。

10

【 0 0 0 8 】

更に、欧州特許出願公開第04 10 166A1号明細書からは、高温燃料電池用の導電のための部材が知られている。これは、金、パラジウムまたは白金からなる非酸化性の金属製カバーを有する。この金属製カバーは、高い導電性を有しかつ蒸発による材料損失を起こさない。しかし、この部材は、その製造が非常に高価であり、しかも長期間運転における安定性が保証されない。

【 0 0 0 9 】

独国特許第44 22 624 A1号明細書には、クロム含有ボディの保護のための方法が記載されている。この方法では、酸化物性クロメートからなる保護層を設ける。この被覆法の欠点の一つは、この保護層は、パイポーラプレートのコストを大きく高めることである。更に、前記層は、運転中の機械破損時の自己修復機能を持たない。

20

【 0 0 1 0 】

独国特許第100 25 108 A1号明細書では、フェライト系インターコネクタ材料用の新規の組成物が開示された。合金元素の特殊な組み合わせによって、低成長速度、金属製基材に対する優れた接着性、高い導電性及び低いクロム蒸発量を有する酸化物層を、通常の運転温度において鋼表面上に形成することを達成することができた。前記の有利な性質の組み合わせを達成するために、例えば、合金元素としてのアルミニウム及びケイ素の最大濃度が非常に低い値に制限された。これらの元素は、慣用の鋼製造ではしばしば脱酸化剤として加えられるものであるから、有利な鋼の特性は、大概の場合は、新規で煩雑でそれ故にコストの高い製造方法でしか達成することができない。

30

【 0 0 1 1 】

薄めのインターコネクタ厚（約 0 . 3 ~ 1 mm）、高い運転温度（約 8 0 0 以上）及び頻繁な温度変動（電池の運転時間の最中におおよそ数百回または数千回の温度変動）が予定されるスタックの設計においては特に、フェライト鋼の一つの特殊な性質が不利に目立つようになる。これらの鋼は、高い温度下では、僅かな耐クリープ性しか持たない。それ故、例えば酸化を原因とする機械的応力下に、恒久的な塑性変形を起こす傾向がある。それによって、パイポーラプレートが実現している二つの燃料電池間の気密な隔離が破られ、そして燃料電池スタックが完全に停止する恐れがある。

【 0 0 1 2 】

40

耐クリープ性を高めるためには、通常は、遷移金属、耐熱性金属または軽金属が合金される。遷移金属はしばしば材料のオーステナイト化を不利に引き起こし、これは熱膨張係数を高め、そして酸化安定性を悪化させる。耐熱性金属は、しばしば、追加的に材料の延性を低下させる。軽金属は、概して、0 . 1 ~ 0 . 4 質量%の非常に低濃度で存在する場合でさえ、Crに基づく酸化物性被覆層の保護特性及び導電性を悪化させる。それ故、このようにクリープ耐性にされた鋼は、高温燃料電池のインターコネクタのための構造材料としては適していない。

【課題及び解決手段】

【 0 0 1 3 】

それ故、本発明の課題は、高温燃料電池のインターコネクタ用の構造材料として適して

50

おり、かつ600 を超える温度において、この目的において従来技術に従い使用される鋼と比べてより良好な耐クリープ性を有する、フェライト鋼を提供することである。

【0014】

本発明の更に別の課題の一つは、上記のフェライト鋼からなる頻繁な温度変動においても恒久的に気密なバイポーラプレート、並びに高い温度及び頻繁な温度変動において向上された使用期間を有する燃料電池スタックを提供することである。

【0015】

これらの課題は、本発明に従い、主請求項に記載の鋼、並びに副請求項に記載の、バイポーラプレート及び燃料電池スタックへの前記鋼の使用によって解決される。更に別の有利な形態は、それぞれこれらを引用する下位の請求項に記載されている。

10

【本発明の対象】

【0016】

上記のフェライト鋼は、少なくとも一種の金属合金元素Mを有する $Fe_2(M, Si)$ または $Fe_7(M, Si)_6$ のタイプの金属間相の析出物を含む。この金属間相は、鋼の製造の際に既に形成し得る。しかし、これは、後での熱処理後にまたは600～1000の温度での鋼の後での使用の際にも生じ得る。原則的に、合金元素Mとしては、鉄と一緒に Fe_2M または Fe_7M_6 のタイプの金属間相を形成する全ての金属、特にニオブ、モリブデン、タングステンまたはタンタルが適している。複数種の金属Mからなる組み合わせの使用も可能である。

20

【0017】

それ自体従来技術に従うこの種の金属の合金化は、その鋼を、二つの互いに独立した物理的作用機序を介して高温燃料電池では使用できないものにしてしまうことが確認された。一方では、 Fe_2M または Fe_7M_6 のタイプの析出物は、非常に不十分な耐酸化性を有する。そのことによって、高温下では、局部的に急速に成長する酸化物が形成する。他方では、この合金マトリックス中に存在する元素MはCr酸化層中に組み込まれ、それによってその成長速度が著しく大きくなる。

【0018】

本発明では、金属間相中の金属Mは部分的にケイ素で置換される。それゆえ、金属間相は、 $Fe_2(M, Si)$ のタイプまたは $Fe_7(M, Si)_6$ のタイプの一般化学式を有する。驚くべきことに、それによって、高温下、特に高温燃料電池の運転雰囲気との接触の時の上記の金属間相の耐酸化性は、著しく高められることが判明した。同時に、Cr酸化物層中への金属Mの不利な導入は抑制される。

30

【0019】

更に、ケイ素は金属間相中に溶解するために、これは、通常、軽金属合金元素として従来技術から知られるその不利な作用を、金属Mの置換の際には示さないことが判明した。この従来技術による不利な作用は、ケイ素が高温下で内部酸化することによって引き起こされた。

【0020】

内部酸化とは、合金表面上の酸化物外側被覆層の下で合金内部に酸化物析出物が形成することと理解される。

40

【0021】

内部酸化の結果、体積の増加によってクロム酸化物被覆層中に金属封入物が発生し、そして部分的に連続したSi酸化物相が前記酸化クロムの下に形成した。ケイ素のこれらの不利な作用は、本発明による金属Mのケイ素による置換においては、最大でも、ケイ素がなお金属間相中に完全に溶解得る程度でのみケイ素が加えられる限りは抑制される。このためのケイ素及び金属Mとの間でどのような量比が最大に有意義かは、金属Mの選択と基本材料の組成の両方に依存する。これは、具体的な使用場面では、当業者は妥当な数の試験により求めることができる。

【0022】

より高い耐クリープ性という利益の故に高温燃料電池で使用した際に、本発明によるケ

50

イ素による金属Mの置換によって、 Fe_2M または Fe_7M_6 を用いて従来技術に従い可能なものよりも、金属間相 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ または $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ のより多い析出をフェライト合金マトリックス中にもたらしることができる。これらの析出物は、 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ または $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ のタイプの析出物を持たない合金と比較すると、耐クリープ性をかなり向上させる。

【0023】

ここで、典型的な例としては、22質量%のクロム及び0.4質量%のマンガンを含むフェライト鋼が挙げられる。これは、700の温度では、10MPaの荷重下、1000時間後に、1.5%の永久クリープひずみを示す。0.3質量%の量のケイ素の添加と組み合わせて元素M、例えばニオブ及び/またはタングステンを僅か1質量%の量で加えることによって、前記鋼の永久クリープひずみが、同じクロム及びマンガン含有率において0.06%に減少、すなわち約25倍減少する。

【0024】

従来技術では、 Fe_2M または Fe_7M_6 のタイプの析出物の最大許容含有量は非常に限られていた。 Fe_2M 及び Fe_7M_6 のタイプの析出物の不十分な耐酸化性は、該鋼を高温燃料電池に使用した場合に、非常に急速に成長する酸化物相が形成したという結果をもたらした。これは、特に、酸化クロムを形成する鋼の場合において欠点となった。なぜならば、局部的に、Crに基づく酸化物被覆保護層の形成が妨害されるかまたは成長速度が加速されたからである。それによって、材料の耐腐食性が全体的に低くなった。それゆえ、合金中の Fe_2M 及び/または Fe_7M_6 の含有率に関しては、常に耐クリープ性の向上と耐酸化性の低下との間で妥協点を見出さなければならない。本発明による金属Mのケイ素による部分的な置換は、上記の妥協点から生じる可能な最大耐クリープ性の制限を除去する。

【0025】

有利には、該鋼は、 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ または $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ のタイプの金属間相が700 ~ 900の温度において形成し得るような濃度で金属M及びケイ素を含む。この温度範囲は、現代の高温燃料電池の目標の運転温度に相当し、それゆえ、技術的に非常に重要である。このためにどの程度の量の金属Mが必要かは、公知の相図から明らかである。例えば、700 ~ 900の温度範囲において Fe_2Nb 相を形成させるためには、合金中に少なくともニオブ約0.2質量%のニオブ含有率が必要である。800で Fe_2W 相を形成するためには、合金中に少なくとも約3質量%のタングステン含有率が必要である。金属M及びケイ素がこの有利な濃度で存在すると、それにより金属間相を、高温燃料電池での鋼の最初の運転時に形成させることができる。しかし、その代わりに、この相は、鋼の製造の際に直接形成することもできる。

【0026】

該合金は、 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 及び/または $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ の析出物を1 ~ 8体積%、好ましくは2.5 ~ 5体積%の割合で含むのがよい。この範囲より下の割合では、耐クリープ性の向上が技術的に有意なものでなくなる。これに対し、前記の範囲を超える割合は、しばしば、不所望な合金の脆弱化を招く。

【0027】

$\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 相及び/または $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ の析出物の合計は、2 ~ 15原子%のケイ素を含むのがよい。 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ または $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 相中2原子%より少ないケイ素含有率の場合には、金属間相の耐酸化性が不十分である。15原子%を超えるケイ素含有率では、金属間相に対するケイ素の溶解度限界を超え、ケイ素が内部で酸化するので、合金元素としてのケイ素の既知の欠点が再び徐々に現れる。金属間相中で2 ~ 15原子%の有利な範囲のケイ素含有率は、例えばニオブを唯一の金属Mとして使用した場合には、ニオブに対するケイ素の質量比が0.08 ~ 1の間、好ましくは0.1 ~ 0.4の間であることによって達成される。このようにして、例えば、クロムを22質量%の割合で含みかつニオブ及びケイ素を0.6質量%または0.25質量%の割合で添加したフェライト鋼では、800の温度での使用の最中に約7原子%のケイ素含有率を

10

20

30

40

50

有する $\text{Fe}_2(\text{Nb}, \text{Si})$ のタイプの析出物が形成する。全析出物の合計は、鋼中約 1 体積 % の割合となる。

【 0 0 2 8 】

耐クリープ性の向上させるための上記の方法に加えて、以下に記載の有利な方法を用いることで、本発明により達成される高い耐クリープ性を損なうことなく、高温燃料電池のインターコネクタ製造用の材料としてのそれらの適性も最適化することができる。

【 0 0 2 9 】

有利には、合金中でのニッケル及びコバルトの濃度の合計は、0 より高いが、但し 4 質量 % 未満、好ましくは 1 質量 % 未満である。それによって、高い温度下、例えば高温燃料電池での場合のような高い温度下に、合金がオーステナイト構造に変化することが阻止される。

10

【 0 0 3 0 】

有利には、合金中での炭素、窒素、硫黄、ホウ素及びリンの濃度は、それぞれ 0 より高いが、ただし 0 . 1 質量 % 未満、好ましくは 0 . 0 2 質量 % 未満である。これらの元素は、フェライト鋼中に通常存在する同伴元素及び不純物に属する。一般的に、これらの合成元素がより多量に添加されるほど、材料の脆弱性、特に合金の粒界で脆弱性をまねく。

【 0 0 3 1 】

有利には、該合金は、クロムを 1 2 ~ 2 8 質量 %、好ましくは 1 7 ~ 2 5 質量 % の割合で含む。この際、該鋼は、酸化クロムビルダーになる。これは、高い温度下に、特に高温燃料電池での高温度下に、クロムに基づく酸化物性被覆保護層を形成する。この被覆層によって、該鋼は、特に燃料電池の酸化性雰囲気中で腐食から保護される。この被覆層の形成に必要なクロム含有率は、鋼が使用される運転温度に依存し、そして妥当な数の試験において当業者が決定し得る。運転温度が高いほど、高いクロム含有率が必要となる傾向がある。

20

【 0 0 3 2 】

上記被覆層は、特に高温燃料電池に有利である。なぜならば、この層は、6 0 0 ~ 1 0 0 0 の通常の運転温度においてひとりでに生ずるからである。それによって、欠陥が生じた場合には、自動的に再び修復される。このことは、電池が始動及び停止による頻繁な温度変化に曝される時に特に有利である。それによって、このような条件下で、燃料電池の使用期間が長くなる。

30

【 0 0 3 3 】

上記のクロム含有率によって、鋼の熱膨張係数も調節することができる。これは、該鋼から燃料電池スタック用のインターコネクタプレート（バイポーラプレート）を製造する際に特に有利である。というのも、このようなスタックでは、プレート的一方の面はセルのカソード材料と、プレートの他の面は、他のセルのアノード材料と機械的に強く結合されるからである。バイポーラプレートの膨張係数がカソードまたはアノード材料の熱膨張係数とあまりに大きく異なると、大きい機械的応力が生ずる。これは、カソード、アノード、またはセルのカソードとアノードとの間にある固体電解質が引き裂かれる原因となる恐れがあり、これはセルの機能不全を招く。典型的には、唯一の本質的な合金元素としてクロムを含むフェライト鋼の熱膨張係数は、8 0 0 ~ 室温で、9 % のクロム含有率においては約 $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、及び 2 2 % のクロム含有率においては約 $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。

40

【 0 0 3 4 】

有利には、該合金は、酸化クロムビルダーの場合には、少なくとも一種の酸素親和性元素、例えばイットリウム、ランタン、ジルコニウム、セリウムまたはハフニウムを含む。該合金中での酸素親和性元素の総濃度は、0 . 0 1 ~ 1 質量 %、好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 3 質量 % であることができる。一種の酸素親和性元素の添加または複数種の酸素親和性元素の組み合わせの添加は、クロムに基づく酸化物被覆層の成長速度の低下と粘着性の向上をもたらす。このような作用は、成長速度が速いと、薄い部材の壁の強度を急速に低下させるために有利である。更に、成長速度が速いことにより、短時間後には既に、酸化物

50

層の剥離を招く臨界厚に達してしまい、これは、高温燃料電池の狭いガス流路中でのガスの流れを許容不能な程に妨げる。

【0035】

該合金は、前記の酸素親和性元素を、酸化物分散物、例えば Y_2O_3 、 La_2O_3 または ZrO_2 の形で含むことができる。この際、該合金中での各酸化物分散物の濃度は、0.1～2質量%、好ましくは0.4～1質量%であるのがよい。金属の形で導入することに対する上記の酸化物分散物の利点は、それによって耐熱性が向上されることである。酸化物分散物を含む鋼は、例えば粉末冶金法により製造することができる。

【0036】

有利には、該合金は、元素Eを含む。これは、500 を超える温度において Cr_2O_3 と一緒に ECr_2O_4 のタイプのスピネル相を鋼の表面に形成する。このような元素の例は、マンガン、ニッケル、コバルト及び銅であり、この際、マンガンが特に好適であることが判明した。合金中での元素Eの濃度は、0.05～2質量%、好ましくは0.2～1質量%であるのがよい。このスピネルの形成によって、その工作物は、純粋なクロム酸化物被覆層を形成する工作物の場合と比べると、蒸発される揮発性のクロム化合物の量が少ない。このような揮発性クロム化合物は、特に高温燃料電池の内部において望ましくない。なぜならば、これらは、触媒毒として電池の性能を恒久的に低下させるからである。例えば、酸化クロム層の上にスピネルが形成されることによって、含湿空气中800 での揮発性クロム化合物の蒸発が5～20倍低減する。

【0037】

本発明の更に別の有利な態様の一つでは、該合金は、アルミニウムを0.5質量%未満、好ましくは0.15質量%未満の割合で含む。それによって、高温下において鋼中でクロムに基づく酸化物被覆層の下領域において、酸化アルミニウムの封入物が特に合金の粒界のところに形成するのが防がれる。これらの封入物は、鋼の機械的特性を不利に損なわせ、それに加えて体積の増加によって、クロム酸化物層中に金属封入物の形成を引き起こすために、避けるべきである。更に、これらの金属封入物は、クロム酸化物層の保護特性を損なわせる。

【0038】

そのほか、少量のアルミニウムが含まれることによって、特に、アルミニウムを豊富に含む電気絶縁性酸化物層が鋼の表面に形成することが防がれる。このような酸化物層は、この鋼から燃料電池スタック用のバイポーラプレートを作製する際に特に不利に作用する。燃料電池スタックから生産される電流は全て、このスタックのバイポーラプレートを横断しなければならない。それゆえ、これらのプレート上の絶縁性の層は、スタックの内部抵抗を高めて、電力の収量を大幅に減少させる。

【0039】

有利には、該合金は、0.2質量%未満、好ましくは0.1質量%未満の割合でチタンが少量添加されている。このような低濃度では、高い温度下において、チタン酸化物からなる極めて微細に分散した粒子が酸化クロム被覆層の下に形成する。これは、この領域内部での材料の強化をもたらす、それによって、酸化により誘発される応力による表面のゆがみが抑制される。チタン濃度が上記の濃度を超えると、高いアルミニウム含有率の場合と同じような不利な作用が生ずる。

【0040】

本発明の枠内において、本発明の鋼からなるバイポーラプレートは、燃料電池スタックでの使用に、特に燃料電池スタック用のバイポーラプレートでの使用に格別な利点を有することが判明した。本発明による鋼は、高温燃料電池の典型的な運転温度においてプレートが耐酸化性であり、良好な導電性を有し（表面上に形成した酸化物層も含む）及び揮発性クロム化合物（酸化クロムまたはクロムオキシヒドロキシド）の蒸発量が少なくなるように仕立てることができる。更に、該鋼は、低い熱膨張係数（高温燃料電池中のセラミック製部材のそれと類似の熱膨張係数）を有する。またこれは、慣用の方法によって熱間または冷間加工、並びに機械的加工することがえきる。本発明の鋼からなるバイポーラプレ

ートを装備することによって、上記の有利な性質に基づいて、燃料電池スタックの電気出力及び使用寿命をかなり向上し得ることが判明した。

【 0 0 4 1 】

本明細書に記載の鋼は、運転中に形成される酸化クロム層の高い導電性と組み合わせて高い耐酸化／腐食性及び高い耐クリープ性が、場合により少量のクロム蒸発量という追加の条件下に、必要な他の技術分野にも使用することができる。例えば、該鋼は、液状金属または熔融物中で電極または電極固定具に使用することができる。更に、該鋼は、その各性質の特殊な組み合わせによって、燃焼ガスの電子フィルターのための構築材料として、並びにセラミック製加熱導管、例えばモリブデン - ケイ化物もしくはケイ素 - 炭化物に基づくセラミック製加熱導管のための加熱導管材料または集電器として使用することができる。また該材料は、酸素検出器、例えばラムダプローブに使用することもできる。更に別の使用分野の一つは、発電所における蒸気導管である。この場合、該新規材料は、より高い効率を目指して、現在慣用の 5 0 0 ~ 5 5 0 の運転温度を 6 0 0 ~ 7 0 0 に高める場合において特に、現在使用されているフェライト 9 ~ 1 2 % C r 鋼の代わりに使用することができる。

10

【 詳細な説明 】

【 0 0 4 2 】

以下、本発明の対象を、実施例及び図面に基づいてより詳しく説明するが、本発明の対象はこれらに限定されない。

【 0 0 4 3 】

20

以下に記載のインターコネクタ用合金（パイポーラプレート）のための組成物は、それらの膨張係数、耐クリープ性、耐酸化性、及び酸化物被覆層の導電性に関して特に有利なものであることが判明した。百分率はそれぞれ質量％である。

1. 鉄ベース、クロム 2 1 ~ 2 3 %、マンガン 0 . 2 ~ 0 . 6 %、ランタン 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 %、ニオブ 0 . 4 ~ 1 %、ケイ素 0 . 3 ~ 0 . 6 %、アルミニウム 0 . 1 % 未満、炭素 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 2 %。

2. 鉄ベース、クロム 2 1 ~ 2 3 %、マンガン 0 . 2 ~ 0 . 6 %、ランタン 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 %、ニオブ 0 . 4 ~ 1 %、ケイ素 0 . 3 ~ 0 . 6 %、チタン 0 . 0 4 ~ 0 . 1 %、アルミニウム 0 . 1 % 未満、炭素 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 4 %。

3. 鉄ベース、クロム 2 1 ~ 2 3 %、マンガン 0 . 2 ~ 0 . 6 %、ランタン 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 %、ニオブ 0 . 2 ~ 0 . 6 %、タングステン 1 . 5 ~ 3 . 5 %、ケイ素 0 . 3 ~ 0 . 6 %、アルミニウム 0 . 0 5 % 未満。

30

4. 鉄ベース、クロム 2 1 ~ 2 3 %、マンガン 0 . 2 ~ 0 . 6 %、ランタン 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 %、ニオブ 0 . 2 ~ 0 . 6 %、タングステン 1 . 5 ~ 3 . 5 %、ケイ素 0 . 3 ~ 0 . 6 %、チタン 0 . 0 4 ~ 0 . 1 %、アルミニウム 0 . 0 8 % 未満、炭素 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 %。

5. 鉄ベース、クロム 2 1 ~ 2 3 %、マンガン 0 . 2 ~ 0 . 6 %、ランタン 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 %、タングステン 3 . 0 ~ 5 . 0 %、ケイ素 0 . 1 ~ 0 . 6 %、チタン 0 . 0 2 ~ 0 . 1 %、アルミニウム 0 . 0 8 % 未満、炭素 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 %。

6. 鉄ベース、クロム 2 1 ~ 2 3 %、マンガン 0 . 2 ~ 0 . 6 %、ランタン 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 %、タングステン 5 . 0 ~ 7 . 0 %、ケイ素 0 . 2 ~ 0 . 8 %、チタン 0 . 0 2 ~ 0 . 1 %、アルミニウム 0 . 0 8 % 未満、炭素 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 %。

40

【 0 0 4 4 】

該新規合金の微細構造の状態及び酸化物成長速度の影響を、上記の 4 番に記載した合金に基づいてもう一度説明する。

【 0 0 4 5 】

図 1 は、合金粒界 1 2 を有する、クロム 2 1 ~ 2 3 %、マンガン 0 . 2 ~ 0 . 6 % 及びランタン 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 % を含む鉄ベース合金 1 1 上の酸化物層 1 3 を示す。C r ₂ O ₃ 及び C r ₂ M n O ₄ からなるこの酸化物層 1 3 は、空气中 8 0 0 において形成する。

【 0 0 4 6 】

50

図 2 は、図 1 の合金 1 1 に対しチタン 0 . 0 2 ~ 0 . 1 % を添加した合金 2 1 上の酸化物層 1 3 を示す。それによって、 Cr_2O_3 層の下に、Ti 酸化物の微細な内部酸化粒子が形成する。

【 0 0 4 7 】

図 3 は、図 2 の合金 2 1 に対して追加的にケイ素 0 . 3 ~ 0 . 6 % を含む合金 3 1 上の酸化物層 1 3 を示す。ケイ素の添加によって、合金と酸化物との間の界面に及びその付近に SiO_2 の析出物が形成する。これらは、金属封入物 3 4 の形成及び酸化速度の上昇を不所望に引き起こす。それによって、酸化物層は、図 1 及び 2 の場合よりも明らかに厚くなる。金属封入物の形成及び酸化速度の上昇は、ケイ素 0 . 3 ~ 0 . 6 % を、チタンを含まない合金 (図 1 と比較されたい) に加えた場合にも同様に生じる。

10

【 0 0 4 8 】

図 4 は、図 1 の合金 1 1 に対してニオブ 0 . 2 ~ 0 . 6 % 及びタングステン 1 . 5 ~ 3 . 5 % を加えた合金 4 1 上の酸化物層 1 3 を示す。酸化物層 1 3 と合金 4 1 との間に、ニオブ富化酸化物層 4 7 が存在する。ニオブ及びタングステンの添加によって、 Fe_2M のタイプの析出物 4 5 が合金粒内に形成する。合金粒界上に Fe_2M のタイプの析出物 4 6 が形成し、それによってこの合金はより高い耐クリープ性を持つ。しかし、欠点は、酸化速度が非常に速くなることである。同じ老化時間の後、合金 4 1 上の酸化物層は、合金 1 1 上のものよりも明らかに厚い。チタン 0 . 0 2 ~ 0 . 1 % で追加的にドーピングすると、図 2 及び 3 に示すように微細な内部酸化粒子が生ずるであろう。

20

【 0 0 4 9 】

図 5 は、図 1 の合金 1 1 に対してニオブ 0 . 2 ~ 0 . 6 % 、タングステン 1 . 5 ~ 3 . 5 % 及びケイ素 0 . 3 ~ 0 . 6 % を加えた合金 5 1 上に酸化物層 1 3 を有する本発明の形態を示す。それによって、 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ のタイプの析出物 5 5 が合金粒中に形成する。合金粒界上には、 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ のタイプの析出物 5 6 が形成する。析出物 5 5 及び 5 6 によって、この合金はより高い耐クリープ性を有する。図 4 の合金 4 1 の場合とは異なり、酸化速度は元素 Nb 及び W を添加したにもかかわらず図 1 の合金 1 1 と比べて速くならない。同じ老化時間の後、図 5 の合金 5 1 上の酸化物層は、図 1 の合金 1 1 上の場合と同じような厚さを有する。チタン 0 . 0 2 ~ 0 . 1 % で追加的にドーピングすると、図 2 及び 3 に示したような微細な内部酸化粒子が生ずるであろう。

30

【 0 0 5 0 】

図 6 は、図 5 の析出物 5 5 及び 5 6 の走査電子顕微鏡写真である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 1 】

【図 1】図 1 は、鉄、クロム、マンガン及びランタンからなる合金 1 1 上の酸化物層 1 3 を示す。

【図 2】図 2 は、鉄、クロム、マンガン及びランタンからなり、チタンを添加した合金 2 1 上の酸化物層 1 3 を示す。

【図 3】図 3 は、鉄、クロム、マンガン及びランタンからなり、置換を添加しかつケイ素で置換した合金 3 1 上の酸化物層 1 3 を示す。

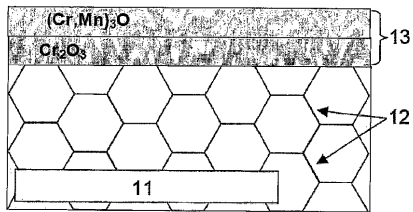
【図 4】図 4 は、鉄、クロム、マンガン、ランタン、ニオブ及びタングステンからなる合金 4 1 上の酸化物層 1 3 を示し、酸化物層 1 3 と合金層 4 1 の間に配置されたニオブ富化酸化物層 4 7 を有する。

40

【図 5】図 5 は、鉄、クロム、マンガン、ランタン、ニオブ及びタングステンからなり、ケイ素置換した合金 5 1 上の酸化物層 1 3 を示す。

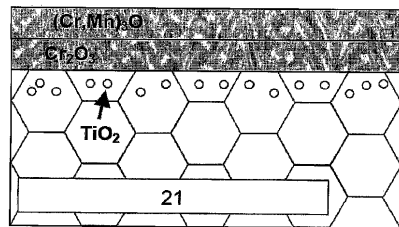
【図 6】図 6 は、合金粒界の所の $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ のタイプの析出物 (5 6) 並びに合金粒中の $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ のタイプの析出物 (5 5) の走査電子顕微鏡写真を示す。

【図 1】



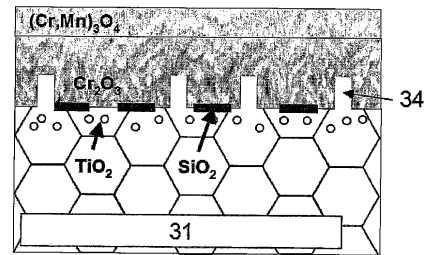
Figur 1

【図 2】



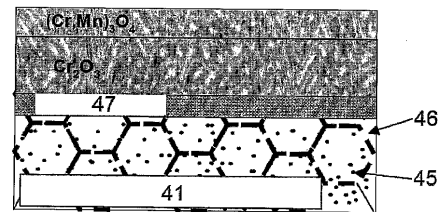
Figur 2

【図 3】



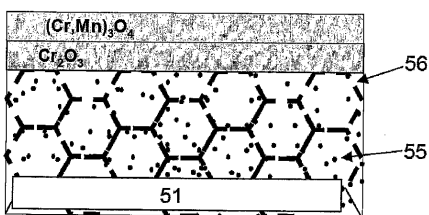
Figur 3

【図 4】



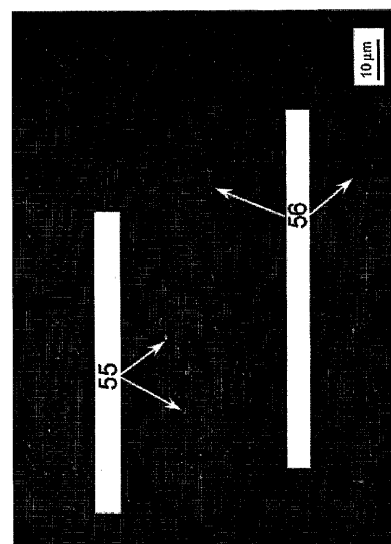
Figur 4

【図 5】



Figur 5

【図 6】



Figur 6

フロントページの続き

(72)発明者 ニェヴォラック・レシェック

ドイツ連邦共和国、5 2 4 2 8 ユーリッヒ、リニヒャーストラーセ、1 9

(72)発明者 エニス・フィリップ・ジェイムズ

ドイツ連邦共和国、4 1 8 4 4 ヴェークベルク、ゲルハルト - ハウプトマン - ストラーセ、1 0

審査官 岸 智之

(56)参考文献 特開2 0 0 4 - 0 9 1 9 2 3 (J P , A)

特開2 0 0 4 - 0 1 8 9 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 C 3 8 / 0 0

C 2 2 C 3 8 / 5 4

H 0 1 M 8 / 0 2

H 0 1 M 8 / 1 2