

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. August 2007 (23.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/093148 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22C 38/00 (2006.01) **H01M 8/02** (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2007/000166

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Januar 2007 (31.01.2007)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 007 598.6
18. Februar 2006 (18.02.2006) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH** [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **QUADAKKERS**,

Willem, J. [NL/NL]; Zinkenstraat 4A, 6363 EG Wijnandsrade (NL). **NIEWOLAK**, Leszek [PL/DE]; Linnicherstr. 19, 52428 Jülich (DE). **ENNIS, Philip, James** [GB/DE]; Gerhart-Hauptmann-Str. 10, 41844 Wegberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

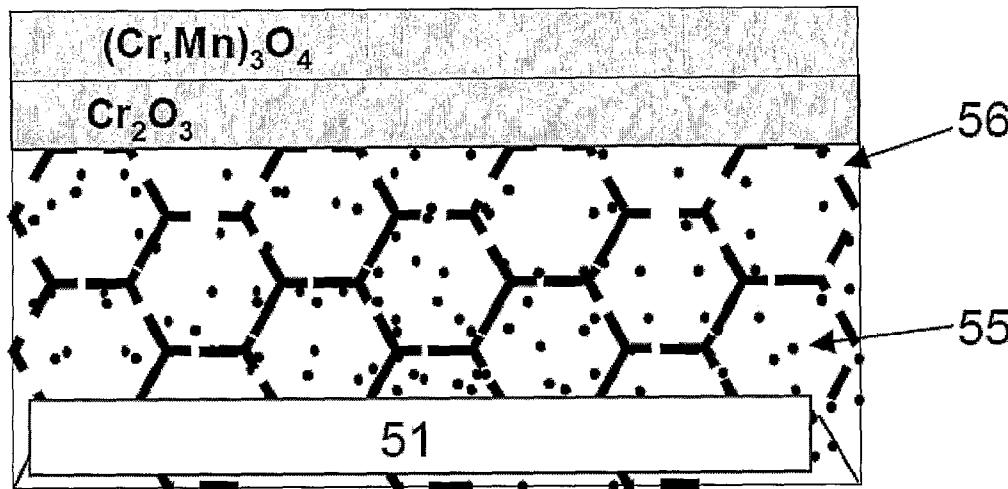
(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CREEP-RESISTANT FERRITIC STEEL

(54) Bezeichnung: KRIECHFESTER FERRITISCHER STAHL



(57) Abstract: The invention relates to a ferritic steel that is particularly creep-resistant at temperatures from 600 to 1000°C and contains precipitations of an intermetallic phase Fe₂ (M, Si) and/or Fe₇ (M, Si), where M is a metal, in particular niobium, molybdenum, tungsten and/or tantalum. The precipitations may be formed during its production, during a heat treatment or during use at high temperature. The metal is partially substituted by silicon. As a result, it is possible to introduce considerably more creep-resistance enhancing precipitations into the steel than on the basis of the prior art, without thereby impairing the oxidation resistance of the material. If the alloy additionally contains chromium, the steel can be made into a chromium-oxide forming steel, which can be used inter alia for the bipolar plate in a stack of high-temperature fuel cells. The bipolar plate can be designed in such a way that its oxidic surface layer has good electrical conductivity and low chromium evaporation.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/093148 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen bei Temperaturen von 600 bis 1000°C besonders kriechfester ferritischer Stahl, der Ausscheidungen einer intermetallischen Phase $Fe_2(M, Si)$ und/oder $Fe_7(M, Si)s$ enthält. Darin ist M ein Metall, insbesondere Niob, Molybdän, Wolfram und/oder Tantal. Die Ausscheidungen können bei seiner Herstellung, bei einer Wärmebehandlung oder bei Hochtemperatureinsatz gebildet werden. Das Metall wird teilweise durch Silizium substituiert. Dadurch wird es möglich, deutlich mehr die Kriechfestigkeit fördernde Ausscheidungen in den Stahl einzubringen als nach dem Stand der Technik, ohne dadurch die Oxidationsbeständigkeit des Werkstoffs zu beeinträchtigen. Enthält die Legierung zusätzlich Chrom, lässt sich der Stahl zu einem Chromoxid bildenden Stahl ausgestalten, der unter anderem für die bipolare Platte in einem Stapel aus Hochtemperaturbrennstoffzellen verwendbar ist. Die bipolare Platte lässt sich so ausgestalten, dass ihre oxidische Oberflächenschicht eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine geringe Chromverdampfung aufweist.

B e s c h r e i b u n g
Kriechfester ferritischer Stahl

Die Erfindung bezieht sich auf einen kriechfesten ferritischen Stahl für hochtemperaturbelastete Bauteile insbesondere für den Einsatz in Hochtemperaturbrennstoffzellen.

Stand der Technik

5 Eine Hochtemperaturbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) wandelt chemische Energie eines Brennstoffs, wie etwa Wasserstoff, Methan oder Kohlenmonoxid, mit Hilfe eines Oxidationsmittels, wie Sauerstoff oder Luft, direkt in elektrische Energie um. Der Brennstoff ist vom Oxidationsmittel durch einen Feststoffelektrolyten, wie etwa Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid, getrennt. Bei einer Betriebstemperatur der Zelle zwischen 600 und 1000 °C leitet der Feststoffelektrolyt Sauerstoffionen von der Sauerstoffseite (Kathodenraum) auf die Brennstoffseite (Anodenraum), wo sie mit dem Brennstoff reagieren. Dabei werden Elektronen frei, die einen externen Verbraucher speisen können.

10

15

Der Feststoffelektrolyt ist mit porösen, katalytisch wirkenden Elektrodenmaterialien beschichtet. Im Allgemeinen besteht die Anode auf der Brennstoffseite aus einem Cermet aus metallischem Nickel und Yttrium-stabilisiertem Zirkonium-oxid. Die Kathode auf der Sauerstoffseite besteht in der Regel aus einem Perowskit auf Lanthan-Basis.

20

25 Da eine einzelne Brennstoffzelle nur eine geringe Spannung in der Größenordnung 1 Volt abgibt, müssen für die meisten technischen Anwendungen mehrere Brennstoffzellen zusammengeschaltet werden. Üblicherweise werden hierzu mehrere Zellen zu einem so genannten Stack gestapelt. Hierbei ist jeweils zwischen zwei Zellen noch eine bipolare Platte nötig, die

auch Interkonnektor genannt wird. Die bipolare Platte leitet den Strom von der einen Zelle in die Nachbarzelle und trennt gleichzeitig den Kathodenraum der einen Zelle gasdicht vom Anodenraum der anderen Zelle. Bei den meisten heute diskutierten 5 SOFC-Flachzellen-Konzepten übernimmt die bipolare Platte zudem noch die Funktion der Gasverteilung in den Zellen und gibt den Zellen ihre mechanische Stabilität (EP 0338 823 A1). Daher ist die bipolare Platte im Gegensatz zum Elektrolyten und zu den Elektroden, die größtenteils 10 100 µm dick sind, in der Regel einige Millimeter dick. In neueren SOFC-Konzepten, insbesondere für mobile Anwendungen in Fahr- oder Flugzeugen, sind die bipolaren Platten aus Gründen der Gewichtersparnis jedoch schon wesentlich dünner (0,3-1 mm) ausgestaltet.

15 Die Anforderungen an eine bipolare Platte sind vielfältig. Sie muss bei hohen Temperaturen unter Beaufschlagung mit Brennstoff auf der einen Seite und mit Sauerstoff auf der anderen Seite eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Zudem ist sie mit den übrigen Komponenten der Zelle, die zum 20 Teil aus Keramiken bestehen, mechanisch fest verbunden. Damit sich bei Temperaturwechseln keine mechanischen Spannungen bilden, die die übrigen Komponenten zerstören können, muss die bipolare Platte einen an die übrigen Komponenten angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten 25 (etwa $10-12*10^{-6}$ K⁻¹) aufweisen. Der jeweils erforderliche exakte Wert des Ausdehnungskoeffizienten hängt dabei vom jeweiligen Zellenkonzept ab. Bei anodensubstratgestützten Zellen sind im Allgemeinen etwas höhere Ausdehnungskoeffizienten erforderlich als bei Zellenkonzepten, die auf einem 30 Elektrolyt-Folienkonzept beruhen.

Ferritische Chromstähle können dieses Anforderungsprofil im Prinzip erfüllen. Diese Werkstoffe bilden an ihrer Oberfläche eine Oxidschicht auf Cr₂O₃-Basis, die das Innere des Ma-

terials vor Korrosion schützt. Diese Schichten sind jedoch bei den hohen Betriebstemperaturen von Hochtemperaturbrennstoffzellen in der Regel instabil. Sie platzen ab, wobei die Bruchstücke die Gaskanäle der bipolaren Platte verstopfen und den Gasfluss behindern können. Außerdem werden sie mit der Zeit durch weitere Korrosion dicker, was ihre elektrische Leitfähigkeit und damit die Leistungsausbeute des Brennstoffzellenstapels zunehmend verringert. Bei einem hohen Sauerstoffangebot, wie es im Kathodenraum vorliegt, werden zudem flüchtige Chromoxide oder Chromhydroxide gebildet, die auf die Kathode oder auf die Grenzfläche zwischen der Kathode und dem Elektrolyten als Katalysatorgift wirken und die Zellenleistung somit weiter dauerhaft herabsetzen.

Um die Chromoxidschichten zu stabilisieren, offenbart DE 44 10 711 C1 eine bipolare Platte aus einer Chromoxid bildenden Legierung, die im Bereich der Gasleitflächen mit einer Schutzschicht aus Aluminium versehen ist. Die Aluminiumschicht bildet bei Betriebstemperatur an ihrer Oberfläche eine Al_2O_3 -Schicht aus, die die Chromoxidschicht vor Korrosion schützt. Die nachteilige Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit durch Chromoxidschichten im Bereich der Kontaktflächen zwischen Elektroden und bipolarer Platte muss jedoch bei dieser bipolaren Platte unverändert hingenommen werden.

Ferner ist aus EP 04 10 166 A1 ein Bauteil zur Stromführung für Hochtemperaturbrennstoffzellen bekannt. Dieses weist eine nichtoxidierbare metallische Hülle aus Gold, Palladium oder Platin auf, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist und kein Material durch Abdampfen verliert. Jedoch ist eine solche Komponente in der Herstellung sehr teuer, und ihre Stabilität im Langzeitbetrieb ist nicht gewährleistet.

5 In DE 44 22 624 A1 wird ein Verfahren zum Schutz von chromhaltigen Körpern beschrieben, bei dem eine Schutzschicht aus einem oxidischen Chromat aufgebracht wird. Ein Nachteil dieser Beschichtungsverfahren ist jedoch, dass sie die bipolaren Platten deutlich verteuern. Außerdem besitzen die Schichten bei mechanischer Beschädigung während des Betriebs keine Ausheilfähigkeit.

10 In DE 100 25 108 A1 wurden neue Zusammensetzungen für ferritische Interktorwerkstoffe offenbart. Durch die spezielle Kombination von Legierungselementen konnte erreicht werden, dass bei üblichen Betriebstemperaturen auf den Stahloberflächen Oxidschichten gebildet werden, die eine geringe Wachstumsrate, eine exzellente Haftung zum Metallsubstrat, eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine geringe Chromabdampfung aufweisen. Um diese Kombination günstiger Eigenschaften zu erzielen, wurde beispielsweise die maximale Konzentration der Legierungselemente Aluminium und Silizium auf sehr geringe Werte begrenzt. Da diese Elemente bei der konventionellen Stahlherstellung häufig als Desoxidationsmittel zugesetzt werden, können die günstigen Stahleigenschaften meistens nur durch den Einsatz neuer, aufwändiger und somit teurer Herstellungsverfahren erreicht werden.

25 Insbesondere bei Stackkonzepten, die nur geringere Interktorhöhen (etwa 0,3-1 mm), hohe Betriebstemperaturen (etwa oberhalb 800 °C) und häufige Temperaturwechsel (etwa einige hundert oder sogar einige tausend Temperaturwechsel während der Betriebszeit der Zelle) vorsehen, macht sich eine spezielle Eigenschaft von ferritischen Stählen ungünstig bemerkbar. Diese Stähle besitzen bei hohen Temperaturen nur eine geringe Kriechbeständigkeit. Unter mechanischer Spannung, beispielsweise hervorgerufen durch Oxidation, neigen sie daher zu dauerhafter plastischer Verformung. Dadurch

kann der gasdichte Abschluss zwischen zwei Brennstoffzellen, den die bipolare Platte bewirkt, aufbrechen und der Brennstoffzellenstapel komplett ausfallen.

Zur Erhöhung der Kriechbeständigkeit werden üblicherweise Übergangsmetalle, Refraktärmetalle oder Leichtmetalle zulegiert. Nachteilig bewirken Übergangsmetalle häufig eine Austenitisierung des Werkstoffs, was den Ausdehnungskoeffizienten erhöht und die Oxidationsbeständigkeit verschlechtert. Refraktärmetalle reduzieren regelmäßig zusätzlich die Duktilität des Werkstoffs. Leichtmetalle verschlechtern in der Regel, auch wenn Sie nur in sehr geringen Konzentrationen von 0,1 - 0,4 % Massenprozent vorliegen, die schützenden Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit der oxidi-schen Deckschichten auf Cr-Basis. Auf diese Weise kriechfest gemachte Stähle sind daher als Konstruktionswerkstoff für den Interktor einer Hochtemperaturbrennstoffzelle nicht geeignet.

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist daher, einen ferritischen Stahl zur Verfügung zu stellen, der als Konstruktionswerkstoff für den Interktor einer Hochtemperaturbrennstoffzelle geeignet ist und bei Temperaturen oberhalb 600 °C eine bessere Kriechfestigkeit aufweist als die hierfür nach dem Stand der Technik verwendeten Stähle.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine auch bei häufigen Temperaturwechseln dauerhaft gasdichte bipolare Platte aus oben genanntem ferritischen Stahl sowie einen Brennstoffzellenstapel mit verbesserter Lebensdauer bei hohen Temperaturen und häufigen Temperaturwechseln zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch einen Stahl gemäß Hauptanspruch sowie durch die Verwendung des

Stahls in einer bipolaren Platte und in einem Brennstoffzellenstapel gemäß Nebenansprüchen. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich jeweils aus den darauf rückbezogenen Unteransprüchen.

5

Gegenstand der Erfindung

Der ferritische Stahl umfasst Ausscheidungen einer intermetallischen Phase vom Typ $Fe_2(M, Si)$ oder $Fe_7(M, Si)_6$ mit wenigstens einem metallischen Legierungselement M. Diese intermetallische Phase kann sich schon bei der Herstellung des Stahls bilden. Sie kann sich aber auch nach einer späteren Wärmebehandlung oder beim späteren Einsatz des Stahls bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C bilden. Als Legierungselement M ist im Prinzip jedes Metall geeignet, das zusammen mit Eisen die intermetallische Phase vom Typ Fe_2M oder Fe_7M_6 bildet, insbesondere Niob, Molybdän, Wolfram oder Tantal. Auch die Verwendung einer Kombination aus mehreren Metallen M ist möglich.

Es wurde erkannt, dass das Zulegieren derartiger Metalle an sich nach dem Stand der Technik den Stahl über zwei voneinander unabhängige physikalische Wirkungsmechanismen für den Einsatz in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle unbrauchbar macht. Zum Einen weisen Ausscheidungen vom Typ Fe_2M oder Fe_7M_6 eine sehr mangelhafte Oxidationsresistenz auf. Hierdurch bilden sich bei hohen Temperaturen lokal schnell wachsende Oxide. Zum Anderen wird das in der Legierungsmatrix vorhandene Element M in die Cr-Oxidschicht eingebaut und dadurch dessen Wachstumsrate stark erhöht.

Erfindungsgemäß ist nun das Metall M in der intermetallischen Phase teilweise durch Silizium substituiert. Die intermetallische Phase hat dann eine allgemeine chemische Formel vom Typ $Fe_2(M, Si)$ oder vom Typ $Fe_7(M, Si)_6$. Es wurde über-

raschend erkannt, dass hierdurch die Oxidationsbeständigkeit der genannten intermetallischen Phasen bei hohen Temperaturen wesentlich erhöht wird, insbesondere im Kontakt mit den Betriebsatmosphären von Hochtemperaturbrennstoffzellen.

5 Zugleich wird der nachteilige Einbau des Metalls M in die Cr-Oxidschicht unterdrückt.

Es wurde außerdem erkannt, dass das Silizium seine aus dem Stand der Technik bekannte nachteilige Wirkung als leichtmetallisches Legierungselement bei der Substitution des Metalls M regelmäßig nicht entfaltet, da das Silizium in der intermetallischen Phase gelöst ist. Die nachteilige Wirkung nach dem Stand der Technik wurde dadurch verursacht, dass das Silizium bei hohen Temperaturen intern oxidierte.

10 Unter interner Oxidation wird verstanden, dass sich Oxidausscheidungen innerhalb der Legierung unterhalb der oxidschen, externen Deckschicht auf der Legierungsoberfläche bilden.

15 Als Folge der internen Oxidation entstanden durch Volumenzunahme metallische Einschlüsse in der Chromoxid-Deckschicht, und es wurden teilweise durchgehende Si-Oxidschichten unterhalb des Chromoxids gebildet. Diese nachteiligen Wirkungen des Siliziums sind bei der erfindungsgemäßen Substitution des Metalls M durch Silizium solange unterdrückt, wie nur maximal soviel Silizium zugesetzt wird, dass es sich noch 20 vollständig in der intermetallischen Phase lösen kann. Welches Mengenverhältnis zwischen Silizium und Metall M hierfür maximal sinnvoll ist, hängt sowohl von der Wahl des Metalls M als auch von der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes ab. 25 Es kann für den konkreten Anwendungsfall durch den Fachmann in einer zumutbaren Anzahl Versuche ermittelt werden.

30 Durch die erfindungsgemäße Substitution des Metalls M durch Silizium wird es möglich, bei Anwendungen in Hochtemperatur-

brennstoffzellen im Interesse einer höheren Kriechbeständigkeit mehr Ausscheidungen der intermetallischen Phase $Fe_2(M, Si)$ oder $Fe_7(M, Si)_6$ in die ferritische Legierungsmatrix einzubringen als dies nach dem Stand der Technik mit Fe_2M oder Fe_7M_6 möglich war. Diese Ausscheidungen erhöhen signifikant die Kriechbeständigkeit im Vergleich zu einer Legierung, die keine Ausscheidungen vom Typ $Fe_2(M, Si)$ oder vom Typ $Fe_7(M, Si)_6$ aufweist.

Als typisches Beispiel sei hier ein ferritischer Stahl mit 22 Massenprozent Chrom und 0,4 Massenprozent Mangan genannt. Bei 700 °C weist dieser unter einer Belastung von 10 MPa nach 1000 h eine bleibende Kriechdehnung von 1,5 % auf. Durch Zusatz der Elemente M, wie etwa Niob und/oder Wolfram, in einer Menge von nur 1 Massenprozent in Kombination mit einem Silizium-Zusatz von 0,3 Massenprozent reduziert sich die bleibende Kriechdehnung des Stahls bei gleichem Chrom- und Mangan-Gehalt auf 0,06 %, also etwa um einen Faktor 25.

Nach dem Stand der Technik war der maximal zulässige Gehalt an Ausscheidungen vom Typ vom Typ Fe_2M oder vom Typ Fe_7M_6 sehr begrenzt. Die mangelhafte Oxidationsbeständigkeit der Ausscheidungen vom Typ Fe_2M und Fe_7M_6 hatte zur Folge, dass sich beim Einsatz des Stahls in der Hochtemperaturbrennstoffzelle sehr schnell wachsende Oxidschichten bildeten. Dies war insbesondere bei Chromoxid bildenden Stählen von Nachteil, da lokal die Bildung der schützenden oxidischen Deckschichten auf Cr-Basis behindert oder die Wachstumsrate beschleunigt wurde. Dadurch wurde der Werkstoff insgesamt weniger korrosionsbeständig. Für den Gehalt an Fe_2M und/oder Fe_7M_6 in der Legierung musste also immer ein Kompromiss zwischen Erhöhung der Kriechbeständigkeit und Verringerung der Oxidationsbeständigkeit gefunden werden. Die erfindungsgemäß teilweise Substitution des Metalls M durch Silizium hebt die aus diesem Kompromiss folgende Einschränkung der maximal

möglichen Kriechbeständigkeit auf.

Vorteilhaft enthält der Stahl das Metall M sowie Silizium in derartigen Konzentrationen, dass sich bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C eine intermetallische Phase vom Typ $Fe_2(M, Si)$ oder $Fe_7(M, Si)_6$ zu bilden vermag. Dieser Temperaturbereich entspricht der angestrebten Betriebstemperatur moderner Hochtemperaturbrennstoffzellen und ist daher technologisch besonders relevant. Welche Menge an Metall M hierfür erforderlich ist, ergibt sich aus den bekannten Phasendiagrammen. Beispielsweise ist zur Bildung der Phase Fe_2Nb im Temperaturbereich zwischen 700 und 900 °C ein Niobgehalt von mindestens etwa 0,2 Massenprozent Niob in der Legierung erforderlich. Zur Bildung der Phase Fe_2W bei 800 °C ist ein Wolframgehalt von mindestens etwa 3 Massenprozent in der Legierung erforderlich. Liegen Metall M und Silizium in diesen vorteilhaften Konzentrationen vor, kann somit die intermetallische Phase beim ersten Betriebseinsatz des Stahls in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle gebildet werden. Nach wie vor kann sie jedoch auch alternativ direkt bei der Herstellung des Stahls gebildet werden.

Die Legierung sollte zwischen 1 und 8 Volumenprozent, bevorzugt zwischen 2,5 und 5 Volumenprozent Ausscheidungen von $Fe_2(M, Si)$ und/oder $Fe_7(M, Si)_6$ enthalten. Bei Anteilen unterhalb dieses Bereichs ist die Steigerung der Kriechbeständigkeit technologisch nicht signifikant. Anteile oberhalb dieses Bereichs hingegen führen regelmäßig zu einer unerwünschten Versprödung der Legierung.

Die Summe an Ausscheidungen der $Fe_2(M, Si)$ -Phase und/oder $Fe_7(M, Si)_6$ sollte zwischen 2 und 15 Atomprozent Silizium enthalten. Bei einem Siliziumgehalt unterhalb von 2 Atomprozent in der $Fe_2(M, Si)$ - oder $Fe_7(M, Si)_6$ -Phase ist die Oxidationsbeständigkeit der intermetallischen Phase mangelhaft. Bei einem Siliziumgehalt oberhalb von 15 Atomprozent ist die

Löslichkeitsgrenze des Siliziums in der intermetallischen Phase überschritten, so dass graduell die bekannten Nachteile von Silizium als Legierungselement wieder auftreten, da das Silizium intern oxidiert. Ein Siliziumgehalt im zweckmäßigen Bereich zwischen 2 und 15 Atomprozent in der intermetallischen Phase wird beispielsweise bei Verwendung von Niob als einziges Metall M dadurch erreicht, dass das Massenverhältnis von Silizium zu Niob zwischen 0,08 und 1, bevorzugt aber zwischen 0,1 und 0,4 liegt. So bilden sich etwa in einem ferritischen Stahl mit 22 Massenprozent Chrom und einem Zusatz von Niob und Silizium von 0,6 oder 0,25 Massenprozent während des Einsatzes bei 800°C Ausscheidungen vom Typ $Fe_2(Nb, Si)$ mit einem Silizium-Anteil von etwa 7 Atomprozent. Die Summe aller Ausscheidungen bildet im Stahl einen Anteil von etwa 1 Volumenprozent.

Flankierend zu den oben beschriebenen Maßnahmen zur Steigerung der Kriechfestigkeit kann mit den im Folgenden beschriebenen vorteilhaften Maßnahmen auch seine Eignung als Konstruktionswerkstoff für den Interktor einer Hochtemperaturbrennstoffzelle optimiert werden, ohne dass dabei die erfindungsgemäß erzielte höhere Kriechfestigkeit leidet.

Vorteilhaft ist die Summe der Konzentrationen an Nickel und Kobalt in der Legierung größer als 0, jedoch kleiner als 4 Massenprozent, bevorzugt kleiner als 1 Massenprozent. Dadurch wird verhindert, dass die Legierung bei hohen Temperaturen, wie sie etwa in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle herrschen, in ein austenitisches Gefüge übergeht.

Vorteilhaft sind die Konzentrationen von Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor und Phosphor in der Legierung jeweils größer als 0, jedoch kleiner als 0,1 Massenprozent, vorzugsweise kleiner als 0,02 Massenprozent. Diese Elemente gehören zu den üblicherweise in ferritischen Stählen vorhandenen Begleitelementen und Verunreinigungen. Generell bewirken

höhere Zusätze dieser Legierungselemente eine Versprödung des Materials, insbesondere an den Legierungskorngrenzen.

Vorteilhaft enthält die Legierung zwischen 12 und 28 Massen-

prozent, bevorzugt zwischen 17 und 25 Massenprozent, Chrom.

5 Der Stahl wird dann zu einem Chromoxidbildner. Er bildet bei hohen Temperaturen, insbesondere in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle, eine schützende oxidische Deckschicht auf Chrom-Basis. Durch die Deckschicht wird der Stahl insbesondere in den oxidierenden Atmosphären einer Brennstoffzelle 10 vor Korrosion geschützt. Der für die Ausbildung der Deckschicht notwendige Chromgehalt richtet sich nach der Betriebstemperatur, bei der der Stahl eingesetzt wird, und kann durch den Fachmann in einer zumutbaren Anzahl Versuche 15 ermittelt werden. Tendenziell erfordern höhere Betriebstemperaturen höhere Chromgehalte.

Die Deckschicht ist insbesondere in Hochtemperaturbrennstoffzellen vorteilhaft, da sie sich bei normalen Betriebstemperaturen zwischen 600 und 1000 °C spontan bildet. Dadurch heilt sie bei Defekten automatisch wieder aus. Dies 20 ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die Zelle häufigen Temperaturwechseln durch Anfahren und Herunterfahren ausgesetzt ist. Unter derartigen Bedingungen erhöht sich somit die Lebensdauer der Brennstoffzelle.

Über den Chromgehalt kann auch der thermische Ausdehnungskoeffizient des Stahls eingestellt werden. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn aus dem Stahl eine Interktorplatte (bipolare Platte) für einen Brennstoffzellenstapel gefertigt wird. In einem solchen Stapel sind nämlich eine 25 Seite der Platte mit dem Kathodenwerkstoff einer Zelle und die andere Seite der Platte mit dem Anodenwerkstoff der anderen Zelle mechanisch fest verbunden. Unterscheidet sich der Ausdehnungskoeffizient der bipolaren Platte zu stark von der des Kathoden- oder Anodenwerkstoffs, entstehen starke 30

mechanische Spannungen. Diese können ein Aufreißen der Kathode, der Anode oder des zwischen Kathode und Anode einer Zelle befindlichen Festelektrolyten verursachen, was zum Versagen der Zelle führt. Typischerweise beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient eines ferritischen Stahls, der Chrom als einziges, wesentliches Legierungselement enthält, zwischen 800 °C und Raumtemperatur bei einem Chrom-Gehalt von 9 % etwa $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und bei einem Chrom-Gehalt von 22 % etwa $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Vorteilhaft enthält die Legierung im Fall des Chromoxidbildners mindestens ein sauerstoffaffines Element, wie etwa Yttrium, Lanthan, Zirkonium, Cer oder Hafnium. Die Gesamtkonzentration an sauerstoffaffinen Elementen in der Legierung kann zwischen 0,01 und 1 Massenprozent, bevorzugt zwischen 0,05 und 0,3 Massenprozent, liegen. Der Zusatz eines sauerstoffaffinen Elements oder auch einer Kombination mehrerer sauerstoffaffiner Elemente bewirkt eine Reduzierung der Wachstumsrate und eine Verbesserung der Haftung der oxidischen Deckschicht auf Chrombasis. Dies ist vorteilhaft, da hohe Wachstumsraten zu einer schnellen Reduzierung der Wandstärke dünner Komponenten führen. Außerdem wird durch hohe Wachstumsraten die kritische Dicke die zum Abplatzen der Oxidschichten führt, bereits nach kurzen Zeiten erreicht, was die Gasströmung in den engen Gaskanälen einer Hochtemperaturbrennstoffzelle unakzeptabel hemmt.

Die Legierung kann das sauerstoffaffine Element auch in Form einer Oxiddispersion, wie etwa Y_2O_3 , La_2O_3 oder ZrO_2 , enthalten. Die Konzentration der jeweiligen Oxiddispersion in der Legierung sollte dann zwischen 0,1 und 2 Massenprozent, bevorzugt zwischen 0,4 und 1 Massenprozent, betragen. Der Vorteil der Oxiddispersion gegenüber dem Einbringen in metallischer Form ist, dass hierdurch die Hochtemperaturfestigkeit erhöht wird. Stähle die Oxiddispersionen enthalten, können

beispielsweise auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt werden.

Vorteilhaft enthält die Legierung ein Element E, das bei Temperaturen oberhalb 500 °C mit Cr₂O₃ eine Spinellphase vom Typ ECr₂O₄ an der Oberfläche des Stahls bildet. Beispiele für derartige Elemente sind Mangan, Nickel, Kobalt und Kupfer, wobei sich Mangan als besonders geeignet erwiesen hat. Die Konzentration des Elements E in der Legierung sollte zwischen 0,05 bis 2 Massenprozent, bevorzugt 0,2 bis 1 Massenprozent, betragen. Durch die Spinellbildung dampft das Werkstück weniger flüchtige Chromverbindungen ab als es der Fall wäre bei einem Werkstück, das eine reine Chrom-Oxideckschicht bildet. Derartige flüchtige Chrom-Verbindungen sind insbesondere im Inneren einer Hochtemperaturbrennstoffzelle unerwünscht, da sie als Katalysatorgifte die Zellleistung dauerhaft vermindern. Durch die Spinellbildung auf der Chromoxidschicht wird beispielsweise die Abdampfung von flüchtigen Chrom-Verbindungen bei 800°C in feuchter Luft um einen Faktor 5 - 20 reduziert.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung enthält die Legierung weniger als 0,5 Massenprozent, bevorzugt weniger als 0,15 Massenprozent, Aluminium. Dadurch wird verhindert, dass sich im Stahl in der Zone unterhalb der Oxideckschicht auf Chrom-Basis bei hohen Temperaturen Einschlüsse von Aluminiumoxiden, insbesondere an den Legierungskorngrenzen, bilden. Diese Einschlüsse sind zu vermeiden, da sie nachteilig die mechanischen Eigenschaften des Stahls beeinträchtigen und zudem durch Volumenzunahme eine Bildung von Metalleinschlüssen in der Chrom-Oxidschicht bewirken. Diese Metalleinschlüsse beeinträchtigen wiederum die schützenden Eigenschaften der Chrom-Oxidschicht.

Daneben wird durch den geringen Aluminiumgehalt insbesondere die Bildung aluminiumreicher, elektrisch isolierender Oxid-

schichten an der Oberfläche des Stahls verhindert. Derartige Oxidschichten wirken sich besonders nachteilig aus, wenn aus dem Stahl die bipolare Platte für einen Brennstoffzellenstapel gefertigt wird. Der vom Brennstoffzellenstapel erzeugte Strom muss sämtliche bipolaren Platten im Stapel durchqueren. Isolierende Schichten auf diesen Platten erhöhen daher den Innenwiderstand des Stapels und senken die Leistungsausbeute erheblich.

Vorteilhaft enthält die Legierung einen geringen Zusatz an Titan von weniger als 0,2 Massenprozent, bevorzugt weniger als 0,1 Massenprozent. Bei derartig niedrigen Konzentrationen bilden sich bei hohen Temperaturen extrem fein verteilte Partikel aus Titan-Oxid unterhalb der Chromoxid-Deckschicht. Dies bewirkt eine Verfestigung des Materials innerhalb dieser Zone, wodurch eine Aufwölbung der Oberfläche durch oxidationsinduzierte Spannungen unterdrückt wird. Bei höheren Titankonzentrationen treten ähnlich nachteilige Effekte auf wie bei zu hohen Aluminiumgehalten.

Im Rahmen der Erfindung wurde erkannt, dass eine bipolare Platte aus dem erfindungsgemäßen Stahl besondere Vorteile für die Verwendung in einem Brennstoffzellenstapel und insbesondere für die Verwendung in einer bipolaren Platte für einen Brennstoffzellenstapel aufweist. Der erfindungsgemäße Stahl lässt sich so maßschneidern, dass die Platte bei typischen Betriebstemperaturen von Hochtemperaturbrennstoffzellen oxidationsbeständig ist, eine gute elektrische Leitfähigkeit (einschließlich der sich auf den Oberflächen bildenden Oxidschichten) aufweist und eine geringe Abdampfrate von flüchtigen Chromverbindungen (Chromoxid beziehungsweise Chrom-oxy-hydroxid) aufweist. Außerdem weist der Stahl einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (ähnlich den der keramischen Komponenten in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle) auf. Er lässt sich durch herkömmliche Verfahren

warm- und kaltverformen sowie mechanisch bearbeiten. Es wurde erkannt, dass sich auf Grund dieser vorteilhaften Eigenschaften die Leistungsausbeute und Lebensdauer eines Brennstoffzellenstapels erheblich steigern lässt, indem er mit 5 bipolaren Platten aus dem erfindungsgemäßen Stahl ausgerüstet wird.

Der hier beschriebene Stahl kann auch auf anderen Gebieten der Technik eingesetzt werden, bei denen eine hohe Oxidations/Korrosionsbeständigkeit und hohe Kriechbeständigkeit in 10 Kombination mit hoher elektrischer Leitfähigkeit der im Betrieb gebildeten Chromoxidschicht, eventuell unter der zusätzlichen Maßgabe einer geringen Chromverdampfung, gefordert wird. Beispielsweise kann er für Elektroden oder für Elektrodenhalter in flüssigen Metallen und Schmelzen eingesetzt werden. Außerdem ist er durch seine spezielle Kombination von Eigenschaften als Konstruktionswerkstoff für Elektrofilter in Rauchgasen sowie als Heizleiterwerkstoff oder Stromabnehmer für keramische Heizleiter z. B. auf Basis Molybdän-Silizid oder Silizium-Carbide einsetzbar. Auch ist das 15 Material in Sauerstoffdetektoren wie z. B. Lambda-Sonden anwendbar. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind dampfführende Leitungen in Kraftwerken. Hier kann der neue Werkstoff die heute eingesetzten ferritischen 9-12%Cr-Stähle ersetzen, insbesondere falls im Interesse eines erhöhten Wirkungsgrades die Betriebstemperaturen von den heute üblichen 500 bis 20 550 °C auf 600 bis 700°C erhöht werden.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und Figuren näher erläutert, ohne dass 30 der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird. Es ist gezeigt:

Figur 1: Oxidschicht 13 auf einer Legierung 11 aus Eisen,

Chrom, Mangan und Lanthan.

Figur 2: Oxidschicht 13 auf einer Legierung 21 aus Eisen, Chrom, Mangan und Lanthan mit Zusatz von Titan.

Figur 3: Oxidschicht 13 auf einer Legierung 31 aus Eisen, 5 Chrom, Mangan und Lanthan mit Zusatz von Titan und Substitution durch Silizium.

Figur 4: Oxidschicht 13 auf einer Legierung 41 aus Eisen, 10 Chrom, Mangan, Lanthan, Niob und Wolfram, mit einer zwischen Oxidschicht 13 und Legierung 41 angeordneten Niob-reichen Oxidschicht 47.

Figur 5: Oxidschicht 13 auf einer Legierung 51 aus Eisen, 15 Chrom, Mangan, Lanthan, Niob und Wolfram mit Substitution durch Silizium.

Figur 6: Ausscheidungen (56) vom Typ $Fe_2(M, Si)$ an Legierungskorngrenzen sowie Ausscheidungen (55) vom Typ $Fe_2(M, Si)$ im Legierungskorn.

Die nachfolgend aufgeführten Zusammensetzungen für eine Interkonnektorlegierung (bipolare Platte) haben sich als besonders vorteilhaft bezüglich ihres Ausdehnungskoeffizienten, ihrer Kriechbeständigkeit, ihrer Oxidationsbeständigkeit sowie der elektrischen Leitfähigkeit der oxidischen Deckschicht herausgestellt. Die Prozentanteile beziehen sich jeweils auf Massenprozent.

1. Eisen-Basis, 21-23 % Chrom, 0,2-0,6 % Mangan, 0,05- 25 0,15 % Lanthan, 0,4-1 % Niob, 0,3-0,6 % Silizium, weniger als 0,1 % Aluminium, 0,001-0,02 % Kohlenstoff.

2. Eisen-Basis, 21-23 % Chrom, 0,2-0,6 % Mangan, 0,05- 30 0,15 % Lanthan, 0,4-1 % Niob, 0,3-0,6 % Silizium, 0,04-0,1 % Titan, weniger als 0,1 % Aluminium, 0,001- 0,04 % Kohlenstoff.

3. Eisen-Basis, 21-23 % Chrom, 0,2-0,6 % Mangan, 0,05- 0,15 % Lanthan, 0,2-0,6 % Niob, 1,5-3,5 % Wolfram, 0,3-

0,6 % Silizium, weniger als 0,05 % Aluminium.

4. Eisen-Basis, 21-23 % Chrom, 0,2-0,6 % Mangan, 0,05-0,15 % Lanthan, 0,2-0,6 % Niob, 1,5-3,5 % Wolfram, 0,3-0,6 % Silizium, 0,04-0,1 % Titan, weniger als 0,08 % Aluminium, 0,001-0,01 % Kohlenstoff.

5

5. Eisen-Basis, 21-23 % Chrom, 0,2-0,6 % Mangan, 0,05-0,15 % Lanthan, 3,0-5,0 % Wolfram, 0,1-0,6 % Silizium, 0,02-0,1 % Titan, weniger als 0,08 % Aluminium, 0,001-0,01 % Kohlenstoff.

10

6. Eisen-Basis, 21-23 % Chrom, 0,2-0,6 % Mangan, 0,05-0,15 % Lanthan, 5,0-7,0 % Wolfram, 0,2-0,8 % Silizium, 0,02-0,1 % Titan, weniger als 0,08 % Aluminium, 0,001-0,01 % Kohlenstoff

15

Die mikrostrukturellen Gegebenheiten der neuen Legierung sowie die Beeinflussung der Oxidwachstumsraten seien hier nochmals an Hand der unter Punkt 4 genannten Legierung erläutert:

20

Figur 1 zeigt eine Oxidschicht 13 auf einer Eisen-Basis-Legierung 11 mit 21-23 % Chrom, 0,2-0,6 % Mangan und 0,05-0,15 % Lanthan mit Legierungskorngrenzen 12. Die Oxidschicht 13 aus Cr_2O_3 und Cr_2MnO_4 bildet sich bei 800°C in Luft.

25

Figur 2 zeigt die Oxidschicht 13 auf einer Legierung 21, der gegenüber der Legierung 11 aus Figur 1 0,02-0,1 % Titan zugesetzt wurden. Dadurch bilden sich unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht feine innere Oxidationsteilchen von Ti-Oxid.

30

Figur 3 zeigt die Oxidschicht 13 auf einer Legierung 31, die gegenüber der Legierung 21 aus Figur 2 zusätzlich 0,3-0,6 % Silizium enthält. Durch den Silizium-Zusatz bilden sich an und in der Nähe der Grenzfläche zwischen Legierung und Oxid Ausscheidungen von SiO_2 . Diese bewirken unerwünscht die Bil-

dung metallischer Einschlüsse 34 und eine Erhöhung der Oxidationsrate. Die Oxidschicht ist damit deutlich dicker als in den Figuren 1 und 2. Die Bildung metallischer Einschlüsse und die Erhöhung der Oxidationsrate tritt ebenfalls auf, 5 wenn 0,3-0,6 % Silizium einer titanfreien Legierung (vergleiche Figur 1) zugesetzt wird.

Figur 4 zeigt die Oxidschicht 13 auf einer Legierung 41, der gegenüber der Legierung 11 aus Figur 1 0,2-0,6 % Niob und 10 1,5-3,5 % Wolfram zugesetzt wurden. Zwischen der Oxidschicht 13 und der Legierung 41 befindet sich eine Niob-reiche Oxidschicht 47. Durch die Zusätze von Niob und Wolfram bilden sich im Legierungskorn Ausscheidungen 45 vom Typ Fe_2M . Auf den Legierungskorngrenzen bilden sich Ausscheidungen 46 vom Typ Fe_2M , wodurch die Legierung eine höhere Kriechbeständigkeit erhält. Nachteilig ist jedoch, dass die Oxidationsrate 15 stark erhöht wird. Nach gleicher Auslagerungszeit ist die Oxidschicht auf der Legierung 41 deutlich dicker als auf der Legierung 11. Zusätzliche Dotierung mit 0,02-0,1 % Titan würde feine innere Oxidationsteilchen bewirken wie dargestellt in den Figuren 2 und 3. 20

Figur 5 zeigt die erfindungsgemäße Ausgestaltung mit der Oxidschicht 13 auf einer Legierung 51, der gegenüber der Legierung 11 aus Figur 1 0,2-0,6 % Niob, 1,5-3,5 % Wolfram und 0,3-0,6 % Silizium zugesetzt wurden. Dadurch bilden sich 25 im Legierungskorn Ausscheidungen 55 vom Typ $Fe_2(M, Si)$. Auf den Legierungskorngrenzen bilden sich Ausscheidungen 56 vom Typ $Fe_2(M, Si)$. Durch die Ausscheidungen 55 und 56 erhält die Legierung eine höhere Kriechbeständigkeit. Anders als bei 30 der Legierung 41 aus Figur 4 wird die Oxidationsrate durch die Zusätze der Elemente Nb und W im Vergleich zu Legierung 11 aus Figur 1 nicht erhöht. Nach gleicher Auslagerungszeit weist die Oxidschicht auf der Legierung 51 aus Figur 5 eine ähnliche Dicke wie die auf der Legierung 11 aus Figur 1 auf.

Zusätzliche Dotierung mit 0,02-0,1 % Titan würde feine innere Oxidationsteilchen bewirken, wie sie in den Figuren 2 und 3 dargestellt sind.

Figur 6 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

5 der Ausscheidungen 55 und 56 aus Figur 5.

Patentansprüche

1. Ferritischer Stahl, umfassend Ausscheidungen einer intermetallischen Phase vom Typ $Fe_2(M, Si)$ oder $Fe_7(M, Si)_6$ mit wenigstens einem metallischen Legierungselement M.
2. Stahl nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Niob, Molybdän, Wolfram oder Tantal als Legierungselement M.
3. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 2, gekennzeichnet durch derartige Konzentrationen von Metall M sowie Silizium, dass sich bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C eine intermetallische Phase vom Typ $Fe_2(M, Si)$ oder $Fe_7(M, Si)_6$ zu bilden vermag.
4. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Legierung mit einem Anteil der Ausscheidungen von $Fe_2(M, Si)$ und/oder $Fe_7(M, Si)_6$ zwischen 1 und 8, bevorzugt zwischen 2,5 und 5 Volumenprozent.
5. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe an Ausscheidungen der $Fe_2(M, Si)$ -Phase und/oder $Fe_7(M, Si)_6$ zwischen 2 und 15 Atomprozent Silizium enthält.
6. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine Legierung, in der die Summe der Konzentrationen an Nickel und Kobalt größer als 0, jedoch kleiner als 4 Massenprozent ist.
7. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Legierung, in der die Konzentrationen von Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor und Phosphor größer als 0, jedoch kleiner als 0,1 Massenprozent, vorzugsweise kleiner als 0,02 Massenprozent sind.
8. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet

durch eine Legierung, die zwischen 12 und 28 Massenprozent Chrom, insbesondere zwischen 17 und 25 Massenprozent Chrom, enthält.

9. Stahl nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch eine Legierung, die mindestens ein sauerstoffaffines Element enthält.

5 10. Stahl nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Yttrium, Lanthan, Zirkonium, Cer oder Hafnium als sauerstoffaffines Element.

10 11. Stahl nach einem der Ansprüche 9 bis 10, gekennzeichnet durch eine Legierung mit einer Gesamtkonzentration an sauerstoffaffinen Elementen zwischen 0,01 und 1 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,05 und 0,3 Massenprozent.

15 12. Stahl nach einem der Ansprüche 9 bis 10, gekennzeichnet durch eine Legierung, die das sauerstoffaffine Element in Form einer Oxiddispersion enthält.

20 13. Stahl nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch eine Konzentration der Oxiddispersion in der Legierung zwischen 0,1 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,4 und 1 Massenprozent.

25 14. Stahl nach einem der Ansprüche 8 bis 13, gekennzeichnet durch eine Legierung, die ein Element E enthält, das bei Temperaturen oberhalb 500 °C mit Cr₂O₃ eine Spinellphase vom Typ ECr₂O₄ an der Oberfläche des Stahls bildet.

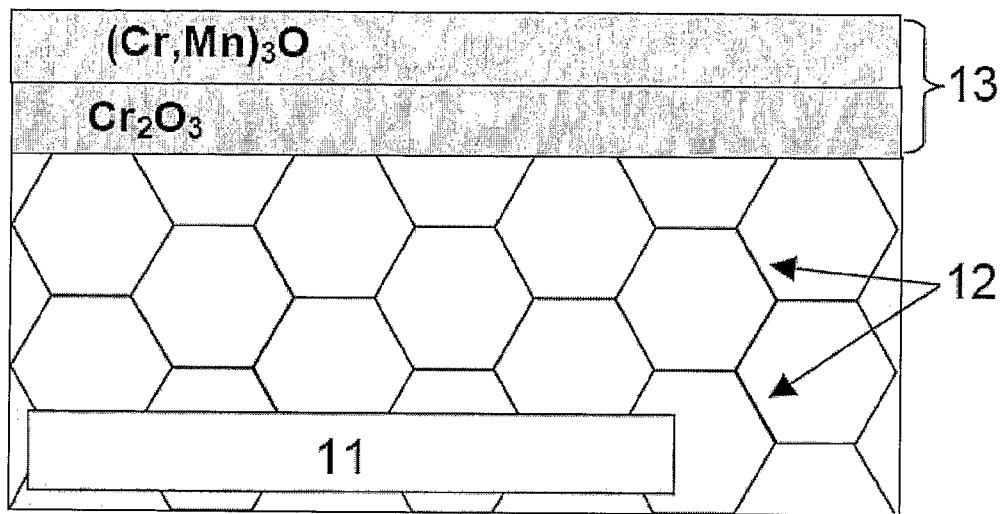
15. Stahl nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch ein Element E aus der Gruppe Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer.

30 16. Stahl nach einem der Ansprüche 14 bis 15, gekennzeichnet durch eine Legierung, die zwischen 0,05 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,2 und 1 Massenprozent, des

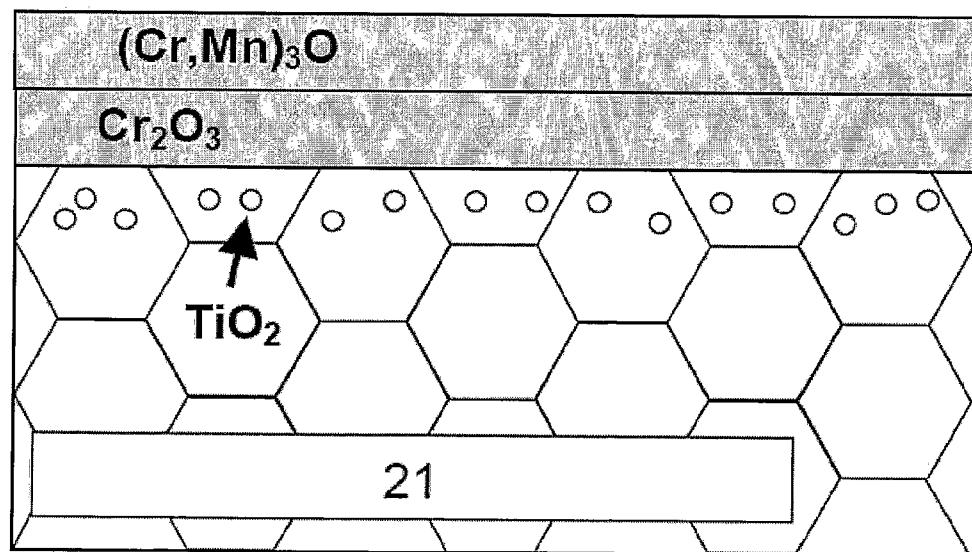
Elements E enthält.

17. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 16, gekennzeichnet durch eine Legierung, die weniger als 1 Massenprozent, insbesondere weniger als 0,15 Massenprozent Aluminium enthält.
18. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 17, gekennzeichnet durch eine Legierung, die einen Zusatz an Titan von weniger als 0,2 Massenprozent, insbesondere weniger als 0,1 Massenprozent, enthält.
19. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in einem Brennstoffzellenstapel.
20. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in einer bipolaren Platte für einen Brennstoffzellenstapel.

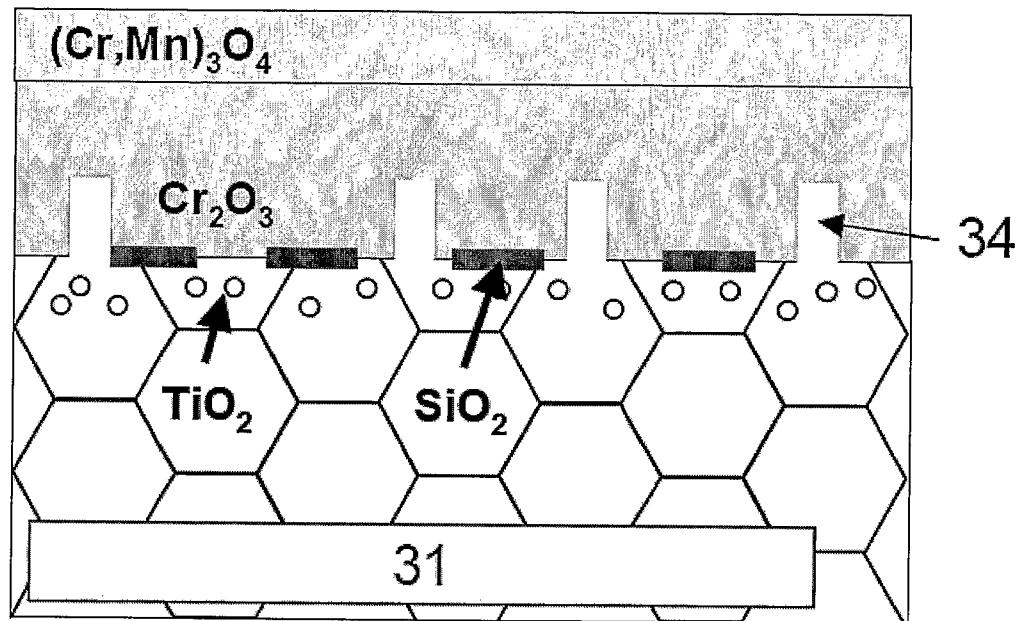
1/4



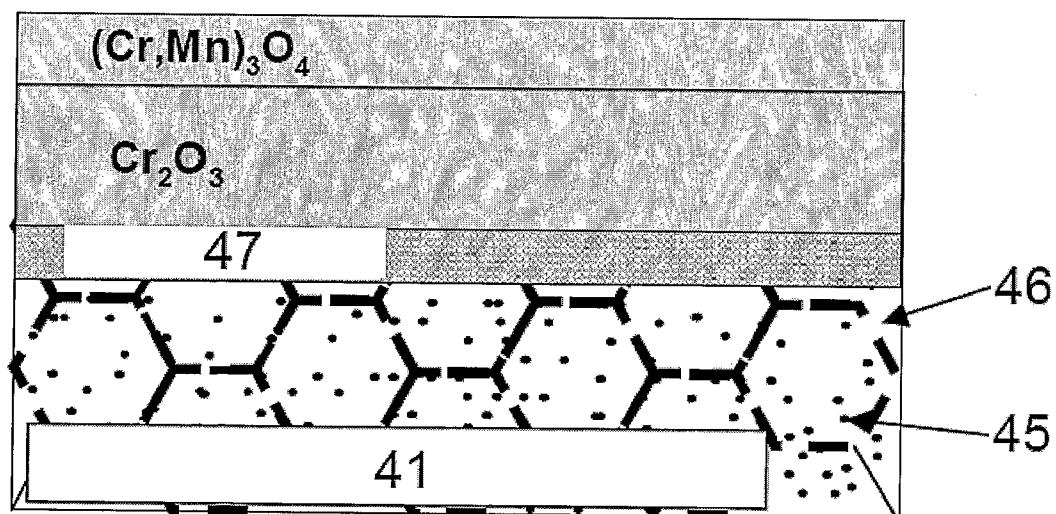
Figur 1



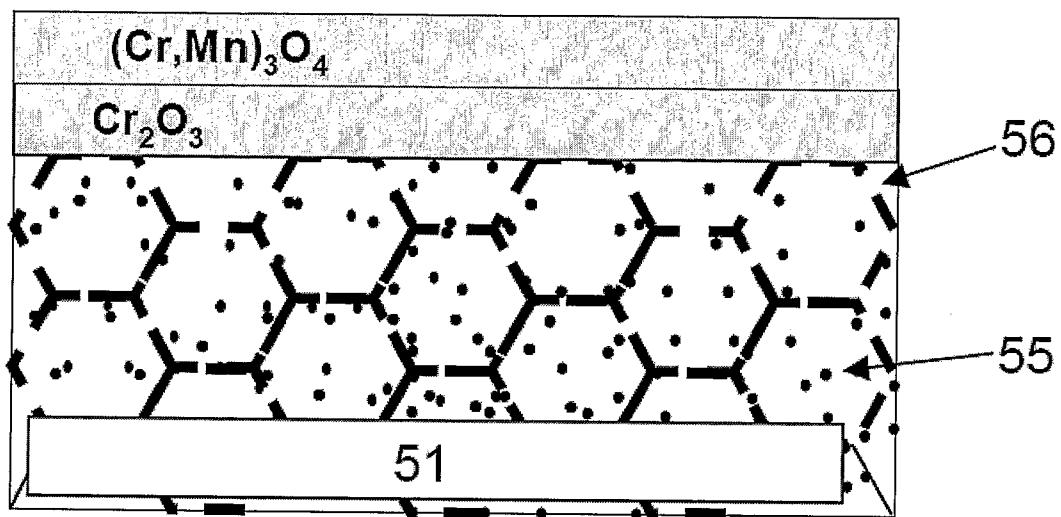
Figur 2



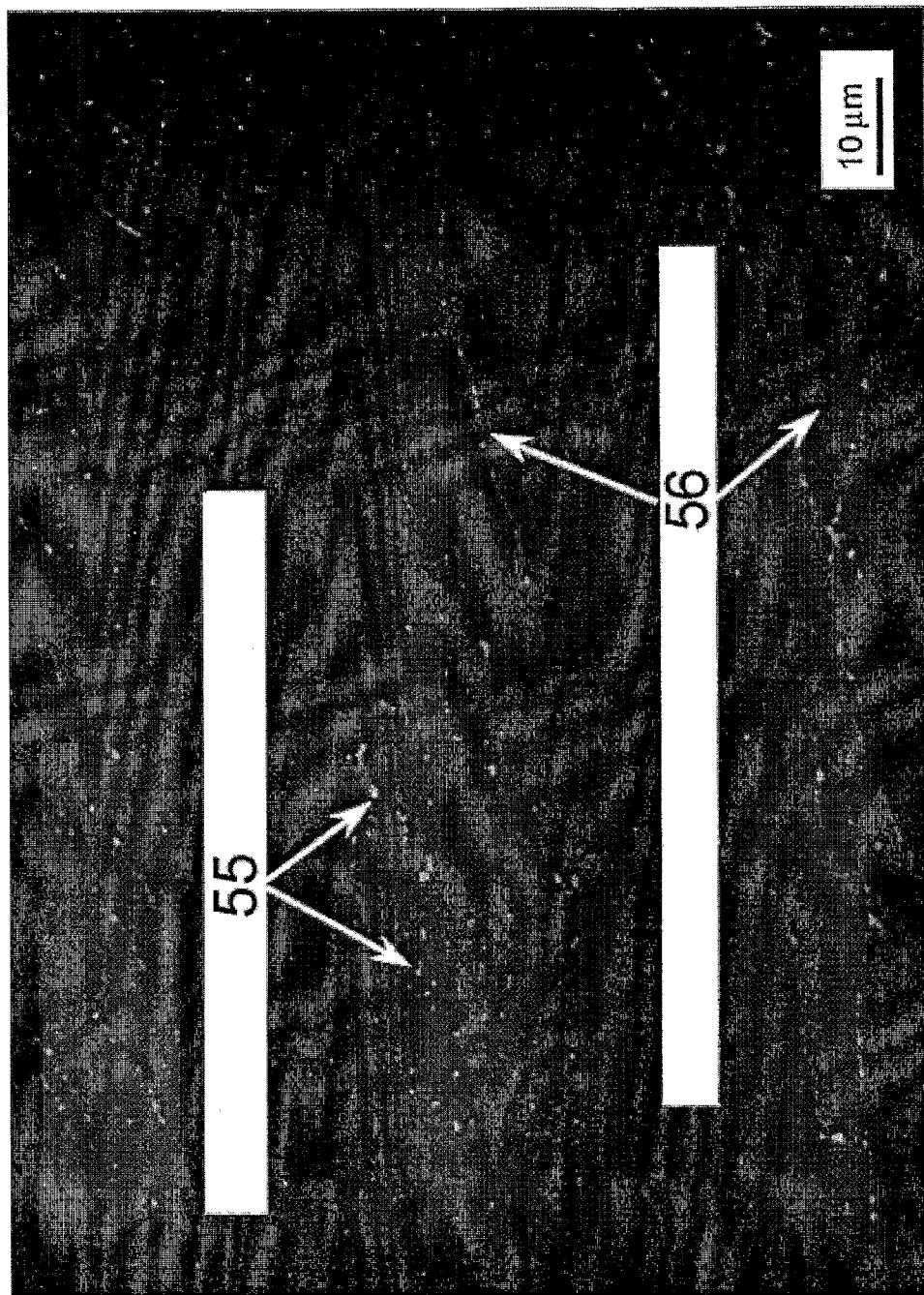
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2007/000166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C22C38/00 C22C38/18 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C22C H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOHN N. JOHNSON: "Influence of Columbium on the 870°C creep properties of 18% chromium ferritic stainless steels" SAE TECHNICAL PAPERS SERIES, no. 810035, 1981, pages 1-13, XP009083580 page 1 - page 8 page 10 tables I,II figure 22 -----	1-5, 7-11, 14-18
X	EP 1 536 031 A1 (JFE STEEL CORP [JP]) 1 June 2005 (2005-06-01)	1-3, 6-11, 14-20
Y	paragraph [0017] - paragraph [0060] examples 1,2 tables 1,2 ----- -/-	12,13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 May 2007	29/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, TX. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Zimmermann, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2007/000166

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 640 722 A (GORMAN MARK D [US]) 3 February 1987 (1987-02-03) column 3, line 56 - column 8, line 21 tables I,IV,VI,VII -----	1,2,6-9, 11,14-17
Y	WO 01/91215 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]; QUADAKKERS WILLEM JOSEPH [NL]; SHEM) 29 November 2001 (2001-11-29) page 7, line 6 - line 13 -----	12,13
A	AUTOREN KOLLEKTIV: "Spurenelemente in Stahlen" 1985, VERLAG STAHLLEISEN MBH, DÜSSELDORF , XP002433212 page 19 - page 22 -----	7
P,A	WO 2006/138070 A (ATI PROPERTIES INC [US]; RAKOWSKI JAMES M [US]; STINNER CHARLES P [US]) 28 December 2006 (2006-12-28) the whole document -----	1-20
A	YANG Z ET AL: "Selection and Evaluation of Heat Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 150, no. 9, September 2003 (2003-09), pages 1188-1201, XP002403195 ISSN: 0013-4651 the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2007/000166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1536031	A1 01-06-2005	CA 2478660 A1 WO 2004015156 A1 US 2005076976 A1		19-02-2004 19-02-2004 14-04-2005
US 4640722	A 03-02-1987	NONE		
WO 0191215	A 29-11-2001	DE 10025108 A1 EP 1287571 A1 JP 2004520479 T US 2003059335 A1		29-11-2001 05-03-2003 08-07-2004 27-03-2003
WO 2006138070	A 28-12-2006	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2007/000166

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C22C38/00 C22C38/18 H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C22C H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JOHN N. JOHNSON: "Influence of Columbium on the 870°C creep properties of 18% chromium ferritic stainless steels" SAE TECHNICAL PAPERS SERIES, Nr. 810035, 1981, Seiten 1-13, XP009083580 Seite 1 - Seite 8 Seite 10 Tabellen I,II Abbildung 22 -----	1-5, 7-11, 14-18
X	EP 1 536 031 A1 (JFE STEEL CORP [JP]) 1. Juni 2005 (2005-06-01)	1-3, 6-11, 14-20
Y	Absatz [0017] - Absatz [0060] Beispiele 1,2 Tabellen 1,2 ----- -/-	12,13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2007

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

29/05/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zimmermann, Frank

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2007/000166

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 640 722 A (GORMAN MARK D [US]) 3. Februar 1987 (1987-02-03) Spalte 3, Zeile 56 – Spalte 8, Zeile 21 Tabellen I,IV,VI,VII -----	1,2,6-9, 11,14-17
Y	WO 01/91215 A (KERNFORSCHUNGSAVLAGE JUELICH [DE]; QUADAKKERS WILLEM JOSEPH [NL]; SHEM) 29. November 2001 (2001-11-29) Seite 7, Zeile 6 – Zeile 13 -----	12,13
A	AUTORENkollektiv: "Spurenelemente in Stählen" 1985, VERLAG STAHLLEISEN MBH, DÜSSELDORF , XP002433212 Seite 19 – Seite 22 -----	7
P, A	WO 2006/138070 A (ATI PROPERTIES INC [US]; RAKOWSKI JAMES M [US]; STINNER CHARLES P [US]) 28. Dezember 2006 (2006-12-28) das ganze Dokument -----	1-20
A	YANG Z ET AL: "Selection and Evaluation of Heat Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 150, Nr. 9, September 2003 (2003-09), Seiten 1188-1201, XP002403195 ISSN: 0013-4651 das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2007/000166

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1536031	A1	01-06-2005	CA	2478660 A1		19-02-2004
			WO	2004015156 A1		19-02-2004
			US	2005076976 A1		14-04-2005
US 4640722	A	03-02-1987	KEINE			
WO 0191215	A	29-11-2001	DE	10025108 A1		29-11-2001
			EP	1287571 A1		05-03-2003
			JP	2004520479 T		08-07-2004
			US	2003059335 A1		27-03-2003
WO 2006138070	A	28-12-2006	KEINE			