

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480025436.0

[51] Int. Cl.

C25F 3/24 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100582319C

[22] 申请日 2004.8.30

[21] 申请号 200480025436.0

[30] 优先权

[32] 2003.9.3 [33] US [31] 10/654,203

[86] 国际申请 PCT/US2004/028243 2004.8.30

[87] 国际公布 WO2005/024098 英 2005.3.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.3

[73] 专利权人 ATI 资产公司

地址 美国俄勒冈州

[72] 发明人 詹姆斯·A·拉科夫斯基

[56] 参考文献

WO03/006149A1 2003.1.23

US2003/0124019A1 2003.7.3

EP1298228A2 2003.4.2

WO02/13300A1 2002.2.14

US2692853 1954.10.26

JP10-280103A 1998.10.20

Stability of Fe - Cr alloy interconnects under
CH₄ - H₂Oatmosphere for SOFCs. Teruhisa
Horita, Yueping Xiong, Katsuhiko Yamaji, et al.
Journal of Power Sources, Vol. 118 No. 1.2. 2003

审查员 童晓晨

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 8 页 说明书 20 页 附图 13 页

[54] 发明名称

抗氧化的铁素体不锈钢

[57] 摘要

用于制造具有抗氧化性表面的铁素体不锈钢制品的方法包括提供含铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量% 铬的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。改进铁素体不锈钢的至少一个表面以便在经受高温下的氧化气氛时，改进的表面产生一种含铬和铁并具有不同于 Fe₂O₃、α-Fe₂O₃ 和 α-Al₂O₃ 赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。例如，通过电化学改进表面，诸如通过电抛光表面可提供改进的表面。

1. 一种制造具有抗氧化性表面的铁素体不锈钢制品的方法，该法包括：
提供一种包含至少 0.2 重量% 铝、至少一种稀土金属和 16~ 低于 30 重量% 铬的铁素体不锈钢，其中稀土金属总重量大于 0.02 重量%；和

电抛光至少一个铁素体不锈钢的表面，以便在经受高温下氧化气氛时，电抛光的表面产生一种包含铬和铁以及具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。

2. 按权利要求 1 所述的方法，其中氧化物鳞皮的晶格参数 a 。和 c 。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶格参数 a 。和 c 。。

3. 按权利要求 1 所述的方法，其中至少一个电抛光的表面在温度 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内的氧化气氛中加热时产生氧化物鳞皮。

4. 按权利要求 1 所述的方法，其中至少一个电抛光的表面在温度 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内的氧化气氛中加热处理至少 100 小时时产生氧化物鳞皮。

5. 按权利要求 1 所述的方法，其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内。

6. 按权利要求 1 所述的方法，其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。 $=4.98\text{\AA}$ 和 c 。 $=13.57\text{\AA}$ 。

7. 按权利要求 1 所述的方法，其中电抛光的表面在温度 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内的氧化气氛中加热处理至少 100 小时时产生氧化物鳞皮，并且其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内。

8. 一种制造具有至少一个抗氧化表面的铁素体不锈钢制品的方法，该方法包括：

提供含有至少 0.2 重量% 铝、至少一种稀土金属和 16~ 低于 30 重量% 铬的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%；和

电抛光铁素体不锈钢至少一个表面，以使电抛光的表面在温度 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内的氧化气氛中加热处理至少 100 小时时产生富铝的氧化物鳞皮，氧化物鳞皮含有铁和铬并具有赤铁矿结构，晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内。

9. 一种制造具有抗氧化表面的铁素体不锈钢的方法，该法包括：

提供含有至少 0.2 重量% 铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量% 的铬的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%；和
电抛光铁素体不锈钢的至少一个表面。

10. 按权利要求 9 所述的方法，其中至少一个电抛光的表面是在温度 750°C ~ 850°C 范围内的氧化气氛中加热处理至少 100 小时时，产生一种含铁和铬并具有赤铁矿结构、晶格参数 a 。在 4.95 ~ 5.04Å 范围内和 c 。在 13.58 ~ 13.75Å 范围内的富铝氧化物鳞皮。

11. 按权利要求 9 所述的方法，其中铁素体不锈钢含有 16 ~ 至多 19 重量%的铬。

12. 按权利要求 9 所述的方法，其中铁素体不锈钢含有 0.2 ~ 至多 1.0 重量%的铝。

13. 按权利要求 9 所述的方法，其中铁素体不锈钢中的稀土金属总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%。

14. 按权利要求 9 所述的方法，其中铁素体不锈钢含有至少一种选自铈、镧、钇和铪中的稀土金属。

15. 按权利要求 14 所述的方法，其中铁素体不锈钢中的稀土金属总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%。

16. 按权利要求 9 所述的方法，其中铁素体不锈钢含有，按重量%，18 ~ 至多 22 的铬，0.4 ~ 0.8 的铝和 0.02 ~ 0.2 的 REM。

17. 按权利要求 9 所述的方法，其中铁素体不锈钢进一步含有，按重量%，至多 3 的镍，至多 3 的锰、至多 0.7 的硅、至多 0.07 的氮，至多 0.07 的碳和至多 0.5 的钛。

18. 按权利要求 9 所述的方法，其中铁素体不锈钢含有，按重量%，22 的铬，约 0.6 的铝、铈和镧，其中铈和镧的总重量至多 0.10。

19. 按权利要求 9 所述的方法，其中制品是选自板、片、条、箔、棒、燃料电池互连体、高温生产设备、高温处理设备、煅烧设备、玻璃制造设备、玻璃处理设备和热交换组件。

20. 按权利要求 9 所述的方法，其中制品是燃料电池互连体并且铁素体不锈钢含有 16 ~ 低于 30 重量%的铬，至少 0.2 重量%的铝和至少一种稀土金属，其中稀土金属的总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%。

21. 按权利要求 9 所述的方法，其中电抛光制品的至少一个表面包括：

将制品的至少一个表面放入含电抛光溶液和阴极的槽中；和
使电流在制品和阴极间流过以便从至少一个表面上除去材料，借此降低表面的表面粗糙度。

22. 按权利要求 9 所述的方法，其中电抛光至少一个表面在固体燃料电池内经受操作条件特有的温度和气氛处理时改进至少一个表面的抗氧化性。

23. 按权利要求 9 所述的方法，其中至少一个电抛光表面在 750℃ 的空气中具有抗氧化性其特征为 $\log K_p$ 低于 $-9.1 \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ h}$ 。

24. 按权利要求 9 所述的方法，其中至少一个电抛光表面在 850℃ 空气中具有抗氧化性其特征为 $\log K_p$ 低于 $-8.5 \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ h}$ 。

25. 一种改进铁素体不锈钢制品的高温抗氧化性的方法，该法包括电抛光制品的至少一个表面，其中所述制品含有 16 ~ 低于 30 重量%铬、至少 0.2 重量%铝和至少一种稀土金属其中稀土金属的总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%，其中至少一个电抛光的表面在经受在燃料电池操作过程中固体燃料电池互连体经受的所特有的气氛和温度条件时产生一种具有赤铁矿结构的富铝氧化物层。

26. 按权利要求 25 所述的方法，其中铁素体不锈钢含有 16 ~ 至多 19 重量%的铬。

27. 按权利要求 25 所述的方法，其中铁素体不锈钢含有 0.2 ~ 至多 1.0 重量%的铝。

28. 按权利要求 25 所述的方法，其中铁素体不锈钢包含至少一种选自铈、镧、钇和铪的稀土金属。

29. 按权利要求 25 所述的方法，其中铁素体不锈钢包含，按重量%，18 ~ 至多 22 的铬、0.4 ~ 0.8 的铝和 0.02 ~ 0.2 的稀土金属。

30. 一种制造固体氧化物燃料电池的方法，该法包括：

提供至少一种互连体，其中该互连体包括一种含至少 0.2 重量%铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%，并且其中互连体进一步含有至少一个电抛光的表面，该表面当经受高温下的氧化气氛时，产生一种含铬和铁并具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮；和

由至少一个互连体和包括至少一个阳极、至少一个阴极和至少一种电

解质的另外组件组装固体氧化物燃料电池。

31. 按权利要求 30 所述的方法, 其中氧化物鳞皮的晶格参数 a 。和 c 。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 a 。和 c 。。

32. 按权利要求 30 所述的方法, 其中电抛光的表面在 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围的温度下的氧化气氛中加热时形成氧化物鳞皮。

33. 按权利要求 30 所述的方法, 其中电抛光的表面在 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围的温度下的氧化气氛中加热至少 100 小时时形成氧化物鳞皮。

34. 按权利要求 30 所述的方法, 其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.53 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内。

35. 按权利要求 30 所述的方法, 其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。= $4.98\text{\AA}$ 和 c 。= $13.57\text{\AA}$ 。

36. 一种制造固体氧化物燃料电池的方法, 该法包括:

提供至少一个互连体, 其中该互连体包括一种含至少 0.2 重量% 铝、至少一种稀土金属和 16~ 低于 30 重量% 铬的铁素体不锈钢, 其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%, 并且其中该互连体含有至少一个电抛光的表面;
和

由至少一个互连体和包括至少一个阳极、至少一个阴极和至少一种电解质的另外组件组装固体氧化物燃料电池。

37. 按权利要求 36 所述的方法, 其中至少一个电抛光表面是在温度为 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内的氧化气氛中加热至少 100 小时时, 形成含铁和铬并具有赤铁矿结构, 晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内的富铝氧化物鳞皮。

38. 按权利要求 37 所述的方法, 其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。= $4.98\text{\AA}$ 和 c 。= $13.57\text{\AA}$ 。

39. 按权利要求 36 所述的方法, 其中铁素体不锈钢含有 16~ 至多 19 重量% 的铬。

40. 按权利要求 36 所述的方法, 其中铁素体不锈钢含有 0.2~ 至多 1.0 重量% 的铝。

41. 按权利要求 36 所述的方法, 其中铁素体不锈钢含有, 按重量%, 18~ 至多 22 的铬, 0.4~ 0.8 的铝和 0.02~ 0.2 的稀土金属。

42. 按权利要求 36 所述的方法, 其中固体氧化物燃料电池是平面固体氧化物燃料电池。

43. 一种包含至少 0.2 重量%铝、至少一种稀土金属和 16~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢,其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%,铁素体不锈钢进一步包含至少一个电抛光的表面,其中当经受高温下的氧化气氛时,至少一个电抛光的表面产生一种含铬和铁并具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。

44. 按权利要求 43 所述的铁素体不锈钢,其中氧化物鳞皮的晶格参数 a 。和 c 。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 a 。和 c 。。

45. 按权利要求 43 所述的铁素体不锈钢,其中至少一个电抛光的表面在温度范围在 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 的氧化气氛中加热时产生氧化物鳞皮。

46. 按权利要求 43 所述的铁素体不锈钢,其中至少一个电抛光的表面在温度范围为 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 的氧化气氛中加热至少 100 小时时产生氧化物鳞皮。

47. 按权利要求 43 所述的铁素体不锈钢,其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内。

48. 按权利要求 43 所述的铁素体不锈钢,其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。= $4.98\text{\AA}$ 和 c 。= $13.57\text{\AA}$ 。

49. 按权利要求 43 所述的铁素体不锈钢,其中至少一个电抛光表面在温度范围为 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 的氧化气氛中加热至少 100 小时时形成氧化物鳞皮,并且其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内。

50. 按权利要求 49 所述的铁素体不锈钢,其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。= $4.98\text{\AA}$ 和 c 。= $13.57\text{\AA}$ 。

51. 一种包含至少 0.2 重量%铝、至少一种稀土金属和 16~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢,其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%,并且其中铁素体不锈钢进一步包含至少一个电抛光的表面。

52. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢,其中至少一个电抛光的表面在温度范围 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 的氧化气氛中加热至少 100 小时时形成一种含铁和铬以及具有赤铁矿结构,晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内的富铝氧化物鳞皮。

53. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢,其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a 。= $4.98\text{\AA}$ 和 c 。= $13.57\text{\AA}$ 。

54. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢,含有 16~ 至多 19 重量%的

铬。

55. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 含有 0.2 ~ 1.0 重量%的铝。

56. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 其中铁素体不锈钢中的稀土金属的总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%。

57. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 其中铁素体不锈钢含有选自铈、镧、钇和铈中的至少一种稀土金属。

58. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 其中铁素体不锈钢的稀土金属总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%。

59. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢含有, 按重量%, 18 ~ 至多 22 的铬, 0.4 ~ 0.8 的铝和 0.02 ~ 0.2 的稀土金属。

60. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 进一步含有, 按重量%, 至多 3 的镍, 至多 3 的锰, 至多 0.7 的硅, 至多 0.07 的氮, 至多 0.07 的碳和至多 0.5 的钛。

61. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 含有, 按重量%, 22 的铬和 0.6 的铝、铈和镧, 其中铈和镧的总重量至多 0.10。

62. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 其中至少一个电抛光的表面在经受固体氧化物燃料电池中的操作条件特有的气氛和温度时显示改进的抗氧化性。

63. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 其中至少一个电抛光的表面在 750°C 的空气中具有抗氧化性其特征是 $\log K_p$ 低于 $-9.1 \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ h}$ 。

64. 按权利要求 51 所述的铁素体不锈钢, 其中至少一个电抛光的表面在 850°C 的空气中具有抗氧化性其特征是 $\log K_p$ 低于 $-8.5 \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ h}$ 。

65. 一种铁素体不锈钢含有 16 ~ 低于 30 重量%铬, 至少 0.2 重量%的铝和至少一种稀土金属, 其中稀土金属的总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%, 铁素体不锈钢进一步含有至少一种在温度 750°C ~ 850°C 范围内的空气中加热时所产生的富铝氧化物层的抗氧化的电抛光表面。

66. 一种包括含至少 0.2 重量%铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢的生产制品, 其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%, 铁素体不锈钢进一步含有至少一个电抛光的表面, 其中当经受高温下氧化气氛时, 电抛光的表面产生一种含铬和铁并具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。

67. 按权利要求 66 所述的制品, 其中氧化物鳞皮的晶格参数 a 。和 c 。

不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 a。和 c。。

68. 按权利要求 66 所述的生产制品, 其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c。在 $13.58 \sim 15.75\text{\AA}$ 范围内。

69. 按权利要求 66 所述的生产制品, 其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 a。 $=4.98\text{\AA}$ 和 c。 $=13.57\text{\AA}$ 。

70. 一种生产制品包括含至少 0.2 重量%铝、至少一种稀土金属和 16~低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢, 其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%, 并进一步包含至少一个电抛光的表面。

71. 按权利要求 70 所述的生产制品, 其中铁素体不锈钢含有 16~低于 30 重量%铬, 至少 0.2 重量%的铝和至少一种稀土金属, 其中稀土金属的总重量大于 0.02~至多 1.0 重量%。

72. 按权利要求 70 所述的生产制品, 其中铁素体不锈钢含有, 按重量%, 18~至多 22 的铬, 0.4~0.8 的铝和 0.02~0.2 的稀土金属。

73. 按权利要求 70 所述的生产制品, 其中至少一个电抛光的表面是在 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 下的氧化气氛中加热至少 100 小时形成一种含铁和铬并具有赤铁矿结构, 晶格参数 a。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内的富铝氧化物鳞皮。

74. 按权利要求 66 和 70 中任一项所述的生产制品, 其中生产制品选自燃料电池、固体氧化物燃料电池、平面固体氧化物燃料电池、燃料电池互连体、高温生产设备、高温处理设备、煅烧设备、玻璃制造设备、玻璃处理设备和热交换组件。

75. 一种燃料电池包括:

阳极;

阴极;

阳极和阴极间的固体电解质; 以及含 16~低于 30 重量%铬、至少 0.2 重量%铝和至少一种稀土金属的铁素体不锈钢的互连体, 其中稀土金属的总重量大于 0.02~至多 1.0 重量%, 铁素体不锈钢进一步包含至少一个电抛光的表面, 其中当经受高温氧化气氛时, 电抛光的表面产生一种含铬和铁并具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。

76. 按权利要求 75 所述的燃料电池, 其中氧化物鳞皮的晶格参数 a。和 c。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 a。和 c。。

77. 一种燃料电池包括:

阳极;

阴极;

阳极和阴极间的固体电解质;和含至少 0.2 重量%铝、至少一种稀土金属和 16~低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢的互连体,其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%,并且其中铁素体不锈钢进一步包括至少一个电抛光的表面。

78. 按权利要求 77 所述的燃料电池,其中铁素体不锈钢于 750°C ~ 850°C 下的氧化气氛中加热至少 100 小时产生一种含铁和铬并具有赤铁矿结构,晶格参数 a_0 在 4.95 ~ 5.04 Å 范围内和 c_0 在 13.58 ~ 13.75 Å 范围内的富铝氧化物鳞皮。

79. 按权利要求 78 所述的燃料电池,其中氧化物鳞皮的特征在于晶格参数 $a_0 = 4.98 \text{ Å}$ 和 $c_0 = 13.57 \text{ Å}$ 。

80. 按权利要求 77 所述的燃料电池,其中铁素体不锈钢含有 16~低于 30 重量%铬,至少 0.2 重量%的铝和至少一种稀土金属,其中稀土金属的总重量大于 0.02~至多 1.0 重量%。

81. 按权利要求 77 所述的燃料电池,其中铁素体不锈钢含有,按重量%, 18~至多 22 的铬, 0.4~0.8 的铝和 0.02~0.2 的稀土金属。

82. 按权利要求 77 所述的燃料电池,其中燃料电池选自固体氧化物燃料电池和平面固体氧化物燃料电池。

83. 按权利要求 77 所述的燃料电池,其中燃料电池是包含许多电池的燃料电池组,各电池包括阳极,阴极,电解质和互连体,互连体以串联电连接许多电池。

抗氧化的铁素体不锈钢

发明者

James A.Rakowski, 3741 Wapello Street, Pittsburgh, Pennsylvania 15212.

发明背景

发明领域

本公开涉及一种制造具有至少一个抗氧化表面的铁素体不锈钢的方法。本公开还涉及包含至少一个抗氧化表面的铁素体不锈钢，以及进一步涉及由这种铁素体不锈钢制成的或包含这种铁素体不锈钢制成的生产制品。

发明背景的说明

燃料电池是能量转换装置，其借助于电化学反应结合气体燃料和氧化性气体经离子导电电解质而产生电和热的。燃料电池的首要特性是在没有燃烧的情况下把化学能直接转换成电能，提供的转换效率显著高于往复式发动机、燃气轮机和产生能量的其它常规热机械方法。对于同样的功率输出来说，燃料电池产生的二氧化碳排出物显著低于以矿物燃料为基础的技术。燃料电池还能产生可忽略量的 SO_x 和 NO_x ，它们是酸雨和光化学烟雾的主要组分。

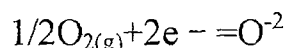
目前正在研制几种燃料电池。这些燃料电池类型的主要差别在于作为电解质所利用的材料，因为其影响操作的温度。在 1960 年 NASA 对阿波罗 (Apollo) 和其它宇宙飞船的动力研制出了含液体电解质的碱性燃料电池，并且 NASA 目前在航天飞机上使用了极大改进的方案。比较起来，固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 全部由固态材料构成，使用最快的氧离子导电陶瓷制品 (典型地是氧化钇稳定的氧化锆或“YSZ”) 作为电解质，并且在约 500°C (932°F) ~ 1000°C (1832°F) 的温度范围下操作以有利于固态的迁移。相对于其它类型的燃料电池，SOFC 的优点包括高能量效率和对电解质处理的问题少 (液体电解质通常是有腐蚀性并且难以处理)。SOFC 还产生优质的废热，这种废热可用于热与能量结合的装置中，使烃燃料的分子内重整 (产生氢和甲烷) 成为可能。

在美国促进 SOFC 研制的组织是美国固态能源转换联合会 (SECA)。

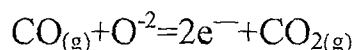
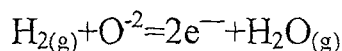
SECA 是由工业集团组成, 它的目标是使用 SECA 成员公司, 和核心技术集团开发的技术建成整合的 SOFC, 由此完成依据作为整体的工业集团的需要所进行的基础研究。SECA 的规划, 由美国地下能源的能源办公室部门(United States Department of Energy'Office of Fossil Energy)组织和管理, 设置研制 SOFC 的一些费用和 SOFC 的性能目标。

单独 SOFC 的“电池”或子单位包括阳极和阴极, 它们由电解质分开。因为电流发生 SOFC 是在温度高达约 1000°C(约 1832°F)下操作, 电极一般是由陶瓷材料构成的, 以避免环境的降解。阳极和阴极层两者借助于相互连接的孔隙网络的建立增强气体透过, 并成为良好导电体(例如, 它们基本上呈显非离子导电率)。在电流产生 SOFC 中, 阳极通常是由导电的镍/YSZ 复合物(陶瓷/金属复合物或“金属陶瓷”)制成的。镍提供连续的导电路径, 而 YSZ 起降低全部复合物热膨胀系数的作用并且防止烧结闭锁的孔隙。镍粒子借助于阳极存在的富氢气体而得到保护免遭氧化, 还原成纯镍。阴极可基于例如锰酸镧(LaMnO_3), 通常是掺杂锶(取代一些镧而产生 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)以改进其导电性。电解质通常是十分致密的 YSZ 薄(相对于阳极和阴极)层。

在 SOFC 电池的操作过程中, 在阴极侧往燃料电池中添加氧化剂(如 O_2 或空气), 借助于下列半电池反应通过接受来自外环路的电子而向电解质供应氧离子, 所述反应为:



氧原子通过固态扩散流经 YSZ 电解质进入电解质/阳极界面。SOFC 可以利用氢(H_2)和/或一氧化碳(CO)作为基本燃料。操作时, 按供应可以使用纯氢, 而烃燃料如甲烷、煤油或汽油必须部分燃烧, 或重整, 成为氢和一氧化碳。借助于高操作温度和蒸汽的注入, 这部分通常在燃料电池内部完成。燃料气体混合物透过阳极进入阳极/电解质的界面, 在那里按下列两种半电池反应与来自离子传导电解质的氧离子起反应, 所述反应为:



这里释放电子, 再次进入外电路。由于氧离子从阴极经电解质迁移至阳极的电荷流, 和通过外电路中的电子传导所形成的电荷流完全平衡。传导力是保持全部电荷平衡所必须的。在接近 1 伏特的电位时外电路中的电子流提供有用的电能。

为了产生适当的电压,燃料电池不能以一个单位进行操作,而是用“互连体”连接和引导阳极与紧靠电池的阴极间的电流,而由若干个单电池串联排列组成“组”。普通组的设计是扁平的或“平面”的 SOFC(PSOFC),以示意形式示于图 1 中。在图 1 的 PSOFC 10 中,单一的能量转换电池 12 包括由电解质 40 隔开的阴极 20 和阳极 30。在组内互连体 50 分开阳极 30 和紧靠能量转换电池 14 的阴极 60 (未全部画出)。PSOFC 10 包括与电池 12 相同的电池重复排列并在各临近单元间放置有互连体。

SOFC 互连体的设计是关键的,因为互连体能起若干种功能作用,包括隔开和包含反应物气体并为电流提供低电阻的通道,致使电池能以串联进行电连接。通常,互连体材料必须经得住电池内的苛刻高温环境条件;必须是导电的(包括在材料上形成的任何氧化物或其它表面膜或结垢腐蚀物);以及必须具有足够类似于电池内的陶瓷电极热膨胀系数(CTE)的 CTE,以保证燃料电池组所必要的结构的完整性和气密性。

初始 PSOFC 的设计使用一种掺杂的铬酸镧(LaCrO_3)陶瓷材料作为互连体材料。 LaCrO_3 陶瓷制品在 SOFCs 的操作高温下不降解,并具有与燃料电池的其它陶瓷构件基本匹配的热膨胀系数。然而, LaCrO_3 陶瓷制品性脆,难以制造,而且特别贵。对于提出的这些缺点,建议在 PSOFCs 中使用金属的互连体。这些包括由镍基合金,如 AL 600TM 合金、和一些奥氏体不锈钢,如 300 系列,制成的互连体,其设计原型是 304 型合金。还建议在 PSOFC 的互连体中使用铁素体不锈钢,如 ALFA-IITM 合金、E-BRITE[®] 合金和 AL 453TM 合金。表 1 提供上述镍基和不锈钢合金的标称组成,上述所有的都可从 Allegheny Ludlum 公司(Pittsburgh, Pennsylvania)中得到。

表 1

合金	组成(重量%)						
	Ni	Cr	Fe	Al	Si	Mn	其它
AL453 TM 合金	最大 0.3	22	平衡量	0.6	0.3	0.3	最大 0.06Ce+La
E-BRITE [®] 合金	最大 0.15	26	平衡量	0.1	0.2	0.05	1Mo
ALFA-II TM 合金	最大 0.3	13	平衡量	3	0.3	0.4	0.4Ti
AL600 TM 合金	平衡量	15.5	8	-	0.2	0.25	-
304 型合金	8	18	平衡量	-	-	-	-

铁素体不锈钢具有某些能使其作为 PSOFC 互连体应用所吸引的性能,包括低价、良好的可加工性和其 CTE 与陶瓷制品的相容。然而,金属互连体通常在 PSOFC 操作的高温下倾向于形成具有低导电率的表面氧化物层。该层随时间增厚,并且互连体和作为整体的 PSOFC 组的电阻升高。某些合金,当在高温下接触氧气时,形成氧化物表面,其以特慢速度变厚(例如,ALFA-II®合金的 Al_2O_3 鳞皮)或是高导电(例如,纯的或分散-增强的镍的 NiO 鳞皮)。然而,控制这两种看上去是不同的因素(氧化物形成的阻力和速度)的基本机理却基本上相同(氧化物的电缺陷结构),导致缓慢生长和缓慢导电的极少量的氧化物。

铁素体不锈钢作为互连体材料具有吸引力,部分是因为以其常规型式它们产生主要由铬氧化物(Cr_2O_3)组成的鳞皮,它在高温下生长和导电都相当慢。依赖于铬氧化的耐热合金可在高温下的氧化物鳞皮较慢生长和适当的导电性之间提供折中方案。然而,从市场上买到的形成氧化铬的铁素体不锈钢的氧化降解速度会导致燃料组效能在时间过程中解降。或者,可构成互连体的非金属材料,特别是钙钛矿陶瓷制品(如 LaCrO_3),不会显示同样程度的降解,但使 PSOFC 组的费用提高到不经济的程度。

因此,目前需要既经济又能使 PSOFC 在时间过程内经受操作条件时仍能具有合适程度的抗氧化性的新型燃料电池互连体材料。更简略地说,目前需要一种在暴露于高温下的氧化环境中时具有改进的抗氧化性的铁素体不锈钢。

概述

为了满足上述的需求,本公开提供一种具有抗氧化表面的铁素体不锈钢的制造方法。该方法包括提供一种含有铝、至少一种稀土金属和 16~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢,其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。要改进铁素体不锈钢的至少一个表面以便在经受高温下的氧化气氛时,改进的表面能形成一种含铬和铁以及具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。在本方法的一些实施方案中,富铝、抗氧化的氧化物鳞皮的晶格参数 a。和 c。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶格参数。另外,在方法的一些实施方案中,铁素体不锈钢的改

进表面是电化学方法改进的,例如,通过电抛光表面。

本公开也涉及一种含铝、至少一种稀土金属和 16~低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢,其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。铁素体不锈钢的至少一个表面进行改进,以便改进的表面在温度 750°C(1382°F)~850°C(1562°F)范围下的氧化气氛中加热 100 小时或更多时能产生一种富铝的氧化物鳞皮,其中氧化物鳞皮含铁和铬并具有赤铁矿结构、在约 4.95~约 5.04Å 范围内的 a。以及在约 13.58~约 13.75Å 范围内的 c。

本公开进一步涉及用于制造具有抗氧化表面的铁素体不锈钢制品的方法,并且其中所述钢包含铝、至少一种稀土金属和 16~低于 30 重量%的铬,稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。铁素体不锈钢的抗氧化表面是由电化学改进表面而提供,例如,通过电抛光表面。在方法的一个实施方案中,电化学改进的表面在温度 750°C(1382°F)~850°C(1562°F)范围的氧化气氛中加热 100 小时或更多时,产生一种含铁和铬并具有赤铁矿结构、约 4.95~约 5.04Å 范围内的 a。和约 13.58~约 13.75Å 范围内的 c。的富铝氧化物鳞皮。另外,在该法的一些实施方案中,制品是板、片、条、箔、棒、燃料电池互连体、高温生产设备、高温处理设备、煅烧设备、玻璃制造设备、玻璃处理设备以及热交换组件中的一种。铁素体不锈钢的电抛光表面的例子包括将制品表面放置在含电抛光溶液和阳极的槽中,并在钢和阴极之间通过电流,以便从表面除去材料,借此降低表面粗糙度。电抛光的表面,例如,已发现在经受固体氧化物燃料电池内的操作条件特有的温度和气氛时,能呈显抗氧化性的显著改进。

本公开另一方面的目的在于改进含有 16~低于 30 重量%铬,至少 0.2 重量%铝以及至少一种稀土金属的铁素体不锈钢制品的高温抗氧化性的方法,其中稀土金属的总重量大于 0.02~至多 1.0 重量%。该方法包括改进制品的表面,例如通过电化学方法改进表面。电化学改进的一个例子是电抛光的表面。改进的表面经受在燃料电池操作过程中固体燃料电池的互连体所经受特有的气氛和温度的条件时,产生一种具有赤铁矿结构的富铝氧化物层。

本发明另一方面的目的在于制造 SOFC 的方法。该方法包括提供至少一种包括含铝、至少一种稀土金属和 16~低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢的 SOFC 互连体,其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。互连体包括至少一个改进的表面,该表面在经受高温的氧化气氛时,产生含铬和铁的并具有赤

铁矿结构的一种导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮，改进的表面产生一种含铬和铁以及具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。在该法的一些实施方案中，富铝、抗氧化的氧化物鳞皮的晶格参数 a 。和 c 。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 。将互连体和包括至少一种阳极、至少一种阴极和至少一种电解质的另外组件组装成 SOFC。

本公开另一方面的目的在于制造固体氧化物燃料电池的方法，其中提供至少一种包括含铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢的互连体，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。互连体包括至少一个电化学改进的表面。该表面可以是电化学改进的。例如，通过电抛光表面。将互连体和包括至少一种阳极、至少一种阴极和至少一种电解质的另外组件装配而形成燃料电池。在该方法的一个实施方案中，电抛光的表面在温度 $750^\circ\text{C}(1382^\circ\text{F}) \sim 850^\circ\text{C}(1562^\circ\text{F})$ 范围内的氧化气氛中加热 100 小时或更多时，产生一种含铁和铬并具有赤铁矿结构的、在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 之间的 a 。和在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 之间的 c 。的富铝氧化物鳞皮。

本公开另外的目的在于一种含铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。铁素体不锈钢进一步含有至少一个改进的表面，该表面经受高温下的氧化气氛时，产生一种含铬和铁以及具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的改进赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化氧化物鳞皮。在一些实施方案中，富铝、抗氧化的氧化物鳞皮的晶格参数 a 。和 c 。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 。另外，在一些实施方案中，氧化物鳞皮的特征在于 a 。在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内。另外，在一些实施方案中，铁素体不锈钢的改进表面是电化学改进的表面，如电抛光的表面。

本公开还有另一方面的目的在于一种含铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%，并且其中铁素体不锈钢进一步包含至少一个电化学改进的表面。在一些实施方案中，至少一个电化学改进的表面是电抛光的表面，并且其中至少一个电抛光的表面是在 $750^\circ\text{C}(1382^\circ\text{F}) \sim 850^\circ\text{C}(1562^\circ\text{F})$ 的氧化气氛中加热 100 小时或更多时，产生一种含铁和铬以及具有赤铁矿结构、在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内的 a 。和在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内的 c 。的富铝氧化物鳞皮。正如在本文中进一步描

述的，在铁素体不锈钢的一些实施方案中，至少一种电化学改进的表面是至少一种在经受固体燃料电池操作条件特有的气氛和温度条件时呈显改进抗氧化性的电抛光表面。

本公开另一方面提供一种含 16 ~ 低于 30 重量%铬、至少 0.2 重量%铝和至少一种稀土金属的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%。铁素体不锈钢进一步包含至少一个在温度 750°C ~ 850°C 范围内的空气中加热时产生的一种富铝氧化物层的抗氧化改进表面。在一些实施方案中，改进的表面是电化学改进的表面，例如，电抛光的表面。

本发明还公开制造一种包括含铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢生产的制品，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。铁素体不锈钢进一步具有至少一个改进的表面，它可以是，例如，电化学改进的表面。当经受高温下的氧化气氛时，改进的表面产生一种含铬和铁以及具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。在一些实施方案中，改进的表面是电抛光的表面。

本公开也提供一种包括含铝、至少一种稀土金属和 16 ~ 低于 30 重量%铬的铁素体不锈钢生产的制品，其中稀土金属总重量大于 0.02 重量%。铁素体不锈钢包括至少一个改进的表面如电化学改进的表面。至少一个化学改进的表面可以是例如至少一种电抛光表面。在一些实施方案中，生产制品选自燃料电池、固体氧化物燃料电池、平面固体氧化物燃料电池、燃料电池互连体、高温生产设备、高温处理设备、煅烧设备、玻璃制造设备、玻璃处理设备和热交换组件。

本公开的另一方面描述一种包含阳极、阴极、阳极和阴极间的固体电解质以及互连体的燃料电池。互连体包括含 16 ~ 低于 30 重量%铬、至少 0.2 重量%铝以及至少一种稀土金属的铁素体不锈钢，其中稀土金属的总重量大于 0.02 ~ 至多 1.0 重量%。铁素体不锈钢进一步含有至少一个改进的表面，当经受高温下的氧化气氛时，产生一种含铬和铁以及具有不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 赤铁矿结构的赤铁矿结构的导电、富铝、抗氧化的氧化物鳞皮。在燃料电池的一些实施方案中，富铝、抗氧化的氧化物鳞皮的晶格参数 a 。和 c 。不同于 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的。另外，在燃料电池的一些实施方案中，铁素体不锈钢的至少一个改进的表面是电化学改进的表面，例如，电抛光的表面。

本公开的另一方面提供一种燃料电池，该电池包含阳极、阴极、阳极和阴极间的固体电解质以及一个包括含铝、至少一种稀土金属和 16~ 低于 30 重量%的铬的铁素体不锈钢的互连体，其中稀土金属的总重量大于 0.02 重量%。铁素体不锈钢包含至少一个电化学改进的表面，例如，电抛光的表面。在一个实施方案中，铁素体不锈钢的电抛光表面在 $750^{\circ}\text{C}(1382^{\circ}\text{F}) \sim 850^{\circ}\text{C}(1562^{\circ}\text{F})$ 下的氧化气氛中加热 100 小时或以上时，产生一种含铁和铬并具有赤铁矿结构、在 $4.95 \sim 5.04\text{\AA}$ 范围内的 a 。和在 $13.58 \sim 13.75\text{\AA}$ 范围内的 c 。的富铝氧化物鳞皮。在一些实施方案中，燃料电池可以选自固体氧化物燃料电池和平面固体氧化物燃料电池。另外，在一些实施方案中燃料电池是包括许多电池的燃料电池组一部分，每个电池都包含阳极、阴极、电解质和互连体，其中互连体在电学上以串联连接许多电池。

本公开所描述的新方法、材料和制品的目的在于或包括铁素体不锈钢，相对于某些常规替代材料来说铁素体不锈钢既经济并能在时间过程内经受例如 PSOFC 内部操作条件特有的高温条件时显示适当程度的抗氧化性。因此相信在本文描述的方法、材料和制品特别适合用于 PSOFCs 和其它燃料电池的生产。更具体地说，本公开描述的新方法、材料和制品提供在暴露于氧化环境的高温下时能显示改进的抗氧化性的铁素体不锈钢，并且包括这种钢的制品。

这些和其它的优点依据一些实施方案的下列说明将是明显的。

附图的简要说明

本发明的实施方案通过参照下列附图将会理解，其中：

图 1 是部分 PSOFC 组的元件示意图。

图 2 是具有研磨、细磨或电抛光表面的 AL 453TM 不锈钢试样在 $750^{\circ}\text{C}(1382^{\circ}\text{F})$ 的空气中暴露 500 小时后的照片。

图 3 是具有研磨、细磨或电抛光表面的 AL 453TM 不锈钢试样在暴露于 $850^{\circ}\text{C}(1562^{\circ}\text{F})$ 的空气中 500 小时后的照片。

图 4 是具有暴露于 $750^{\circ}\text{C}(1382^{\circ}\text{F})$ 和 $850^{\circ}\text{C}(1562^{\circ}\text{F})$ 空气中的电抛光表面的 AL 453TM 不锈钢试样的比重随时间变化(mg/cm^2)的曲线。

图 5 是具有研磨、细磨或电抛光表面的 AL 453TM 不锈钢试样在 $750^{\circ}\text{C}(1382^{\circ}\text{F})$ 和 $850^{\circ}\text{C}(1562^{\circ}\text{F})$ 的空气中暴露 500 小时后比重变化(mg/cm^2)的

示意图。

图 6 是与标准 AL 453™ 不锈钢和通用耐热合金对比时的电抛光 AL 453™ 不锈钢的氧化性能的阿累尼乌斯曲线，其抗氧化性依赖于铬和铝的氧化物形成。

图 7 是用暴露于 800℃(1472°F)的空气中的一些不同表面制备的 AL 453™ 不锈钢试样的比重随时间变化的曲线。

图 8 是用暴露于 800℃(1472°F)空气中的一些不同表面制备的 AL 453™ 不锈钢试样的比重随时间的平方根变化的抛物曲线。

图 9 是暴露于 800℃(1472°F)下的空气中的电抛光 AL 453™ 不锈钢和一些其它耐热不锈钢以及镍基合金的试样的比重随时间变化的曲线。

图 10 是暴露于 800℃(1472°F)下的空气中的含有不同含量铬的一些电抛光铁素体不锈钢试样的比重随时间变化的曲线。

图 11 是暴露于 800℃(1472°F)下的空气中的含有不同含量铝的一些电抛光铁素体不锈钢试样的比重随时间变化的曲线。

图 12 是暴露于 800℃(1472°F)下的空气中的含有不同含量稀土金属的一些电抛光铁素体不锈钢试样的比重随时间变化的曲线。

图 13 是暴露于 800℃(1472°F)下的空气中 250 小时后含有不同含量合金添加剂的一些电抛光铁素体不锈钢试样的比重变化结果的示意图。

实施方案的描述

如上所述，铁素体不锈钢被认为是用于 SOFC 互连体的可能成本有效的替代材料。但是，在互连体的两侧流动的气体反应物氧化到铁-铬铁素体不锈钢。氧化的互连体是一种低效率的电流导体，而且燃料电池组作为整体的效率在时间过程中随着燃料电池中的互连体上氧化物层厚度的增加而下降。为了防止互连体表面过度的氧化，电流产生金属互连体的固有局限性使有用的 PSOFC 设计限制于较低效率、低温操作(接近 700℃(1292°F))。

以前认为一种铁素体不锈钢可用作 SOFC 互连体材料的是 AL 453™ 合金，这种合金是含稀土金属(REMs)和具有如上表 1 所示标称组分的铁素体不锈钢。在生产 AL 453™ 合金的过程中加入以含铈的混合稀土合金形式的 REM。含铈的混合稀土合金是市场上可以买到的混合 REMs 类型并且可以得到有已知浓度 REMs 铈、镧和镨的不同组分的方式。例如，用于炼钢的普通

含铈的混合稀土合金类型按重量标称为 50Ce-30La-20Pr。AL 453TM合金的普通化学包括,按重量%计,标称为 22Cr-0.6Al-0.06(Ce+La),并与硅、镍和锰中的每一种约 0.3 重量%一起,剩余部分为铁以及偶存的杂质(如约 250ppmw(按重量计,百万分之几)的碳和 300ppmw 氮)。

如现有技术中已知的,在含铬的合金如 AL 453TM合金中添加 REM 导致高温下产生一种附着的、生长慢的铬氧化物鳞皮。然而,现已确定常规的 AL 453TM合金的高温抗氧化性通常不如从市场上买到的高铬铁素体不锈钢。

人们相信未改进的市场上可买到的铁素体不锈钢,在 SOFCs 中作为互连体使用时不具备适当的耐环境性。然而,正如本公开所说明的,已意外地确定,AL 453TM合金和具有类似组成的铁素体不锈钢合金的一种或多种表面的全部或部分改进,能显著提高改进面积的抗氧化性。例如,以下公开表明 AL 453TM合金的电化学改进表面当暴露于 SOFCs 内部操作条件特有的空气和温度时,与以常规 2BA 表面制备的相同合金(通过用光滑的辊冷轧,然后在还原性干燥的氢气气氛中退火而提供标准工业光洁度)对比降低表面氧化速率若干数量级。

当用于本文时,“电化学改进”合金或制品的表面或表面区域意指在表面上有化学品存在下向表面施加电流。

在下文所说明的实施例中,电化学改进可以通过使用电抛光来完成。正如在现有技术中已知的,电抛光是电化学方法,其中金属或金属合金部分在高离子溶液中通过电位和电流的作用而电解除去。通常电抛光用于从金属制品,如部件或组件的表面上除去薄层材料,借此降低制品表面的粗糙度,改进表面的光洁度。有代表性的常规电抛光装置一般包括含有在其中放置待加工处理的工件的电抛光溶液(典型的是磷酸和硫酸的混合物)的槽。该溶液起电解质的作用,并从阳极携带金属离子进入阴极。工件起阳极的作用,阴极通常是以合适组成成形的一种或多种金属结构形式存在,以便在工件(阳极)的表面上一提供均匀的电流密度。工件和阴极分别与整流器的正极和负极端连接。通常认为当向槽中的工件和阴极施加电流时,在工件表面上的电抛光溶液的膜的性质得到改进,该膜变得粘稠并呈现绝缘体或电阻的性能。粘稠膜的厚度越大,膜的电阻或绝缘性能越强。这样,在工件上的特殊表面而论,一层较薄的电绝缘膜覆盖明显从工件伸出的工件部分,一层较厚的绝缘膜覆盖伸出程度较小的工件部分。工件的另外部分伸入粘稠的绝缘膜中,绝

缘膜越薄，通过阴极部分接受的电荷越多。以这种方式，伸出程度越大的表面不规则性比伸出程度较小的表面不规则性，接受来自阴极的电流是按比例更多。这具有降低表面不规则性和产生改进表面光洁度的作用。

正如在现有技术中已知的，电抛光工艺可以采用许多方法实施。例如，在设定的轧机中，电抛光可以在条状材料的线圈上或在抛光件上进行。在小的、实验规模时，已用于铁-铬不锈钢的电抛光技术包括将合金试样浸渍于在浅玻璃盘内所含的电解质中。用于小规模工艺的典型电解质的实例是25%硫酸-47%磷酸-28%乙醇酸(全部按体积计)的溶液，它保持在大约170°F的温度。使浸入电解质中的样品经导电引线 with 稳压器连接，并施加约1安培/英寸²的电流。在一种特定的工艺中，合金样品以这种方式电抛光大约20分钟，并且每5分钟翻动一次。合金样品还可借助于使用砂纸研磨至光滑的表面，之后清洗/脱脂而进行预处理。

本文不涉及特殊电抛光技术以在任何情况下限制本公开或所附的权利要求的范围。所属技术领域的技术人员，在考虑本公开时，易于适当采用电抛光技术以电化学改进具有本文所述组成的铁素体不锈钢表面，以提供改进的具有本发明人发现的改进抗氧化性的表面。

已知可以电化学改进一些奥氏体不锈钢的表面。例如，已知电抛光某些用于医疗和医药用途中的奥氏体不锈钢可提供清洁且通常无裂缝的表面。然而，一般并不了解电抛光或用其它方法电化学改进铁素体不锈钢的表面，因此在此以前使用电抛光铁素体不锈钢不认为可以改进高温抗氧化性能。

说明电抛光显著提高一些铁素体不锈钢抗氧化性的意外观察结果陈述于下列实施例中。基于下列结果可以认为至少一些铝和REM必须存在于不锈钢中，以通过电化学改进而提供抗氧化性的改进，因为业已发现降低钢中的这些合金添加剂含量相当于提高氧化。认为在不锈钢中已确定必要的铬浓度是相当宽的-铁素体不锈钢必须包含16重量%的铬才是合适的耐热，并且目前不存在具有大于26重量%铬的工业锻制的铁素体不锈钢。

实施例1

借助于浇铸合金成扁锭或铸锭，热还原成带材，在中等应力消除退火下冷轧至最终标准，再于氢气中最后退火的常规方法提供AL 453TM合金的线圈。由线圈制备一些1"×2"试验试样并通过三种不同的表面处理进行加工。

每一种试样的起始厚度为 0.075", 并具有标准 2BA 光洁度, 进行脱蜡并抛光边缘。这种表面抛光通常在本发明中称作“研磨”表面, 包含这种表面的样品在本发明中称作“研磨”样品。一些研磨的样品用 120 磨料的 SiC 砂纸研磨进一步加工处理, 使每个侧面除去标称 0.005"。用这种方法制备的样品在本发明中称作“细磨”样品。使一些细磨样品进一步在包含按体积计为 25%硫酸-47%磷酸-28%乙醇酸的电抛光溶液中于 1 安培/英寸²和大约 170°F(约 77°C)下电抛光 20 分钟(样品每 5 分钟翻动一次), 提供一些“电抛光”样品。

在高温氧化试验前先用 Auger 电子显微镜表征三种表面类型。细磨和电抛光的样品显示特别薄的原氧化物(约 30 埃厚), 而研磨表面氧化物约有 4 倍厚(约 130 埃厚)。这些是样品间在表面氧化物化学上的显著不同。研磨表面氧化物仅含大量铝的氧化物。铝对氧具有很高的亲和力并且在氢退火炉中与痕量的残余氧起反应形成薄的氧化铝鳞皮。细磨表面氧化物主要代表基底金属组合物, 并由于形成自然氧化物(native oxide), 对于所有含铬的不锈钢来说它在空气中都会出现。在电抛光样品上形成的氧化物, 就基底金属, 例如, 对绝对含量约 30 重量%而言, 以约 60-70 重量%富集铬。在细磨和电抛光两种表面上于室温下形成的氧化物鳞皮的铝含量太低以致使用 Auger 分析检测不到。

将具有研磨、细磨和电抛光状态的各表面的 AL 453TM 合金试样放入氧化铝的坩锅中并于 750°C(1382°F)和 850°C(1562°F)下的空气中暴露 5~500 小时。按时从炉中取出样品, 称量以确定氧化物鳞皮的电阻, 结果导致约 50 小时的平均热循环时间。

图 2 和 3 描绘在 750°C下(1382°F)暴露 500 小时(图 2)和 850°C(1562°F)下暴露 500 小时(图 3)后具有三种表面处理的试样。研磨和细磨的两种样品形成通常不锈钢可看到特征性木炭-灰色附着的氧化物鳞皮。然而, 电抛光样品形成透明的金黄色氧化物薄膜, 透过它可见原金属表面。这表明电抛光样品上的氧化物尽管长时间的暴露仍特别薄, 并且明显薄于研磨和细磨表面上所形成的氧化物鳞皮。

由电抛光样品的各个重量测量得到的氧化数据列于图 4 中, 其绘制在 750°C(1382°F)和 850°C(1562°F)下的以 mg/cm² 计的比重随时间变化的关系曲线, 其中测量值与数据点#1 是同样的。图 5 图示描绘在对研磨、细磨和电抛光样品的温度下 500 小时后的比重变化(mg/cm²)。数据表明在暴露过程中研磨

和细磨表面以大体相同的速度氧化，而电抛光样品对比其它样品获得显著低的重量。当数据用抛物线速率常数(parabolic rate constant)表示时，样品的氧化性能间的差异的重要性更为明显。抛物线速率常数把总氧化重量变化提取(distill)成单一数， K_p 。当按抛物线速率常数与温度倒数的对数的阿累尼乌斯曲线表示时， $\log K_p$ 的单位差变成氧化速率的显著下降(例如， K_p 中 2-点的下降相当于随时间的比重变化下降约 10X)。基于下列表 2 所示的 $\log K_p$ 值，相当于最终比重变化下降约一个数量级，电抛光样品的氧化速率比机械抛光研磨和细磨的表面低几个数量级。当对获得的速率常数数据绘制时，如图 6 所示，发现电抛光的 AL 453™ 合金的速率曲线大于氧化铝的，但显著低于正常的铬氧化物形成物或研磨-抛光的 AL 453™ 合金。活化能，用曲线斜率表示时，也有相当大的区别，因此，不是 REM 掺杂的氧化铬或氧化铝的代表值。

表 2

温度		$\text{Log}K_p(\text{g}^2/\text{cm}^4\text{h})$		
°C	°F	研磨表面	细磨表面	电抛光表面
750	1382	-9.0	-9.1	-11.5
850	1562	-8.5	-8.5	-10.5

为了证实上面的观察，制备第二组电抛光样品。使用不同的试验炉，并且电抛光样品以不同的方式安排在炉中。这些于 750°C(1382°F)和 850°C(1562°F)下加热的电抛光样品的周期重量测量的结果作为数据点#2 而绘制在图 4 中，并且大体上与从数据#1 得到的结果相同。

于 750°C(1382°F)和 850°C(1562°F)下加热的电抛光样品上的后暴露膜的扫描俄歇显微镜(SAM)分析揭示，氧化物鳞皮是单相的并含有相当高的铝、铁和铬的浓度，正如俄歇中非标准半定量分析所测定的。虽然好象电抛光能促进富铝氧化物鳞皮的形成，但根据 SAM 的检验不能确定基础的机理。尽管研磨(光亮退火)和细磨表面的组成在氧化试验前非常不同，但它们显示基本相同的高温氧化动力学，该动力学显著不同于电抛光样品的动力学。基于观察，表面细磨不能改进抗氧化性，从而确定具有电化学改进表面的样品的改进氧化性能不仅仅有助于表面缺陷的消除。

实施例 2

针对由 AL 453TM 合金两种不同熔炼体的每一种制成的两种线圈进行另外的试验，以作为显著提高高温抗腐蚀性的方法以评定电抛光的可重复性。初始原料按标准 AL 453TM 材料，进行加工由热轧带材一步轧制成 0.075"，之后光亮退火。表 3 列出所制备的试验样品的数量。表 4 说明检验前用于处理各种样品类型的工艺。

表 3

熔炼体	线圈	研磨	细磨	抛光	电抛光	再-抛光
898042	03232C113	1	1	1	2	1
	03232C123	1	1	1	2	1
898043	0323C143	1	1	1	2	1
	03232C132	1	1	1	2	1
每种条件的总数		4	4	4	8	4

表 4

样品选定	表面处理
研磨	2BA 光洁度，作为得到的，不进一步表面处理。
细磨	所有的表面都用 120 磨料 SiC 砂纸研磨，每侧面除去 0.002"(标称)。
抛光的	所有的表面都用 120 磨料 SiC 砂纸研磨，每侧面除去 0.002"(标称)。然后所有的表面使用依次更细的砂纸和研磨化合物，最终用 1 微米金剛石膏抛光至镜面光洁度。
电抛光	所有的表面都用 120 磨料 SiC 砂纸研磨，每侧面除去 0.002"(标称)。然后所有的表面如上所述电抛光。
再-抛光	所有的表面都用 120 磨料 SiC 砂纸研磨，每侧面除去 0.002"(标称)。然后所有的表面如上所述电抛光。所有的电抛光表面使用 1 微米的金剛石膏再-抛光，保持镜面光洁度。

如表 4 所述，针对具有两种另外表面光洁度，称为“抛光”和“再-抛光”的样品进行试验。“抛光”是指使用常规金相学技术机械抛光样品至镜面表面光洁度以接近电抛光表面的物理平滑性。“再-抛光”是指机械抛光以除去接近样

品电抛光表面的材料并保持镜面光洁度的电抛光表面。所有 24 种样品于 800°C(1472°F)下的空气中暴露 250 小时,按 6 个样品一组,使用三种不同的炉子,共计 4 组试验。

试验结果表明在上述实施例 1 中通过电抛光所达到的抗氧化性方面的改进完全可以重复。机械研磨或抛光 AL 453TM样品的表面导致抗氧化性的适度改进,超过标准研磨(光亮退火)的表面。然而,电抛光样品显示氧化重量变化下降一个数量级。结果图示描绘于图 7 中(以样品类型的平均比重变化对时间函数关系)和图 8 的抛物曲线(以样品类型的平均比重变化对时间平方根函数的关系)。

电抛光的 AL 453TM合金在 800°C(1472°F)下的抗氧化性还可与一些普通的耐热不锈钢和镍基合金的抗氧化性对比,其中所有对于抗高温氧化性来说主要依赖于铬氧化物的形成。因为对于大多数的这些合金来说 800°C(1472°F)下的实际数据是不可获得的,所以外推 704°C(1300°F)、760°C(1400°F)、816°C(1500°F)和 871°C(1500°F)下获得的数据以产生所要求的温度下所希望的样品比重变化曲线。电抛光 AL 453TM合金的结果在图 9 中并靠在这些曲线而绘制。最好的铬氧化物形成体(E-BRITE®合金、309S 型合金和 AL 600TM合金)在 800°C(1472°F)下 250 小时后获得的重量多达电抛光 AL 453TM合金约 10 倍。

上述试验结果表明电抛光或另外的电化学改进 AL 453TM合金或类似组成的合金的一个或多个表面能基本上改良改进表面的高温抗氧化性,并且该现象可以重复,因此,可在工业上使用。氧化速度的降低对于具有通过电化学改进,例如电抛光产生的结构的表面是独特的;机械抛光至镜面光洁度不会产生类似的结果,轻微地抛光电抛光表面,以借此除去与抗氧化性中的改进相反的改进的表面层。

通过电抛光材料所显示的抗高温氧化性使该材料适用于高温的用途,如用于 SOFCs 的互连体材料。面积比电阻(ASR)说明燃料电池互连体的性能以及它如何随着表面氧化物鳞皮变厚的随时间过程降解和抵抗电流至较大程度。近来的工作表明常规的 AL 453TM合金和 E-BRITE®合金,连同一些其它富铬铁素体不锈钢,达到长期 SOFC 操作高到不可接受的 ASR 值,因为在这些材料上形成的氧化物鳞皮生长过快而妨碍在燃料电池组中的电流在各电池间的流动。较强抗氧化的含铝铁素体不锈钢形成较薄的氧化铝表面鳞皮,然

而氧化铝的固有电阻随着时间过程还可产生不可接受的高 ASR 值。高温下在电抛光 AL 453TM 合金上形成的薄富铝氧化物的另外结构特征,将在下面实施例 3 中加以讨论,证实除铝之外,氧化物包括显著含量的铁和铬,因此提出在电抛光的 AL 453TM 合金上形成的氧化物在绝对意义上应当比氧化铝的导电性强。这一点,结合因氧化速度低而降低厚度,应该产生更好的性能,正如通过 ASR 提高速度较慢所表明的。铝和铁的存在还可降低纯铬氧化物在高温的空气和水蒸气存在下的蒸发倾向。在挥发性氧化铬在电池中的其它处沉积和因损坏组件如陶瓷阴极降低性能,这是 PSOFCS 中高温侵蚀的主要原因。

实施例 3

使用掠射入射 X-射线衍射技术以表征依据本公开电化学改进的铁素体不锈钢的实施方案所形成的氧化物薄膜的性质。常规光亮退火的 AL 453TM 合金的氧化,以含有大于约 16 重量%铬的耐热不锈钢特有的方式出现。 Al_2O_3 在热力学上是稳定的并且在与合金表面直接接触时形成。但是,为了保证快到足以能扩散到金属/氧化物界面,以维持氧化铝的连续层生长,最小约 3 重量%的铝是必需的。由此,在常规的光亮退火的 AL 453TM 合金中,在与合金表面直接接触时形成氧化铬(Cr_2O_3)层,连同大量的铁和尖晶石氧化物一起。氧化铝颗粒是在靠近鳞皮/合金的界面处形成。这种性能与 1950 年 Carl Wagner 首次提出建立的合金氧化理论一致。见 C.Wagner, Z.Electrochem., 63, p.772(1959)。

使用 Phillips X'Pert 衍射仪以扫描电抛光 AL 453TM 合金的样品(熔炼体 #898042, 线圈 #3232C123A), 它已于 800°C(1472°F)下暴露 250 小时。衍射仪按掠射入射模式操作,其中入射光束以角 Ω 向表面倾斜,以便获得接近样品表面的图形。单色光 Cu Ka 平行于用作入射光束的 X-射线源。在 Ω 值为 1 和 3 度时获得衍射图形,其保证在表面膜反射同时,来自铁素体不锈钢基底的峰包括在两种图形中,并可用作其它反射作用的位置和强度的参考点(基底峰的强度相对于表面膜的峰随着 Ω 的提高而提高)。扫描以大约 0.02 度/秒的扫描速度从 10°~90°的 2 θ 操作。最大的绝对强度在 1° Ω 图形时约 1000 在计数,3° Ω 图形时约 4000 计数。使用 Phillips X'Pert 软件组中的检索-匹配程序以对相的鉴定提供电位匹配图形一览表。

基于衍射仪的结果,电抛光 AL 453TM 样品上的氧化物膜是具有赤铁矿结

构(M_2O_3)的单相。用实验方法测定的衍射图形代表单相的特征。所测量的晶格参数 a 。在 $4.95 \sim 5.04 \text{ \AA}$ 范围内和 c 。在 $13.58 \sim 13.75 \text{ \AA}$ 范围内。衍射学结果提出氧化物膜的标称晶格参数 $a_0 = 4.98 \text{ \AA}$ 和 $c_0 = 13.57 \text{ \AA}$ 。在电抛光的 AL 453TM 样品上形成的氧化物膜的标称晶格参数, 与 Fe_2O_3 、 αCr_2O_3 和 αAl_2O_3 的代表性晶格参数一起列于表 5 中。电抛光样品上的氧化物膜的所测量的晶格参数与 Fe_2O_3 (赤铁矿, 晶格参数较大)、 αCr_2O_3 (绿铬矿, 晶格参数较小)和具有取代铁的铬的赤铁矿的各种不同相的花样并列。 αAl_2O_3 (刚玉, 也是赤铁矿同结构族中的一员)的参考图形与电抛光 AL 453TM 合金用实验方法确定的衍射图形不匹配, 因为 αAl_2O_3 显示的晶格参数显著地小。

因此, 晶面间距的测量表明构建富铝氧化物膜的相具有居于 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 之间的晶格参数, 并且明显低于 Al_2O_3 所显示的值。由此, 在电化学改进样品上形成的氧化物膜是富铝时, 它不是典型的 αAl_2O_3 。因此, 未发现在电抛光样品上形成的富铝氧化物膜是仅由高电阻的 αAl_2O_3 组成。

表 5

	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	来源
$\alpha-Al_2O_3$	4.758	12.991	JCPDS10-173
Cr_2O_3	4.954	13.584	JCPDS6-0504
实验样品上形成的表面氧化物	4.98	13.57	实验性测量
Fe_2O_3	5.356	13.7489	JCPDS33-664

实施例 4

评价不同含量的铝、铬和作为混合稀土合金添加的 REM, 特别是铈和镧, 对高温氧化性能的作用。使 5 份 50 磅 VIM 熔炼体熔化以进行化学分析其列于表 6 并为氧化试验加工至 $0.075''$ 厚。使来自各熔炼体的样品在酸洗条件下, 作为基线与具有研磨至 120 磨料抛光的表面和具有通过电抛光至镜面光洁度的电化学改进的表面的样品一起进行试验。每个表面条件使用双份样品所有的样品都于 $800^\circ\text{C}(1472^\circ\text{F})$ 下暴露 250 小时。各酸洗和研磨的样品都显示可比较的或稍好于典型的 2BAAL 453TM 材料的抗氧化性。

表 6

熔炼体号	组成(重量%)		
	铬	铝	铈+镧
RV1908	17.8	0.78	0.062
RV1909	23.3	0.69	0.026
RV1912	21.4	0.68	0.002
RV1917	21.6	0.32	0.049
RV1929	21.8	0.95	0.063
AL453(标称)	22	0.78	0.05

相对于 AL 453TM 合金中的标称含量, 改变铬含量对电抛光样品的重量增加仅有很小的影响。如图 10 所示, 使用的低铬熔炼体 RV1908(17.8%)的电抛光样品优于高铬熔炼体 1909(23.3%)的电抛光样品, 尽管高铬熔炼体含有较低含量的 REM。来自熔炼体 RV1908 和 RV1909 的电抛光样品具有与电抛光的标准 AL 453TM 合金可比较的氧化性能。含有低铬含量的铁素体不锈钢通常价格较低, 更易制造, 并且它们较少产生 ϵ 或其它脆性相而更稳定。另外, 本结果表明电抛光在用于低铬合金时在提高抗氧化性方面稍微更为有效。另一方面, 较高的铬含量降低 CTE, 这可以在 SOFCs 中作为互连体材料时改进合金的性能。给出这些观察, 从成本和冶金概念的观点考虑, 铬在本公开的铁素体不锈钢中优选存在量约为 16~至多低于约 30 重量%范围内, 更好的是在 16~至多 19 重量%范围内。

发现不同的铝含量对具有通过电抛光进行电化学改进的表面的样品的氧化的增量都有重要的作用。如图 11 所示, 使用的低铝熔炼体 RV1917(0.32%)的电抛光样品对比电抛光标准 AL 453TM 合金和高铝熔炼体 RV1929(0.95%)的电抛光样品是差的, 但是相对于具有标准研磨抛光的 AL 453TM 合金仍显示两倍的增重降低。另一方面, 添加增加形成氧化铝危险的铝量, 则如果用于 SOFC 互连体应用中, 将负面影响材料的电阻。基于这些结果, 铝在本公开的铁素体不锈钢中的存在量优选至少 0.2 重量%, 更好的是在约 0.2 重量%~约 1.0 重量%。

如图 12 所示, 消除 REM 对抗氧化性具有非常重要的作用。无 REM 的熔炼体 RV1912(0.02%铈+镧的残余含量)的氧化性能表明无 REM 的 AL 453TM

合金变体中通过电抛光产生的电化学改进表面的有利作用基本上完全消失。另一方面，添加高含量的 REM 可过度掺杂合金，由于富 REM 粒子的氧化导致过度的增重。由此，本公开的铁素体不锈钢中的 REM 总含量优选大于 0.2 重量%~至多约 1.0 重量%。尽管在本发明的实施例中使用含有大量铈和镧的混合稀土合金，但人们相信任何的 REM 都可以单独使用，并且可使用其它的 REMs 以代替或加到铈和/或镧中。例如，钇通常被认为是最有效的 REM，尽管它相当的贵。铪通常也认为是相当有效的 REM，但比含铈的混合稀土合金效果差些。其它 REMs 是相当难以得到工业用量。

图 13 综述氧化试验的结果。REM 的添加，值得注意的是铈和镧，在电抛光材料中的氧化量增重提供可观察到的降低似乎是必须的。电抛光作用对铝含量似乎也是灵敏的，在 0.32% 的铝含量时具有值得注意的降低效果。认为提高铝的含量，如在至多 1.0% 或更高的范围，可在重量变化上产生另外的下降。在使用的实验范围内，通过电抛光产生的电化学表面改进对不同的铬含量似乎不是特别敏感。就试验结果而论，要从电化学表面改进如通过电抛光产生的得到有利处的优选铁素体不锈钢组合物包含，按重量%，约 18%~约 22% 的铬，约 0.4%~约 0.8% 的铝和约 0.02%~约 0.2% 的 REM。从电化学表面改进得到有利处的另外优选铁素体不锈钢包含，按重量%，约 18% 的铬，约 0.8% 的铝和约 0.3% 的 REM，并且可以提供一种特别适于 SOFC 互连体用的材料。除了铬、铝和 REM 外，可以通过本公开所述的方法有利处理的铁素体不锈钢可包含现有技术中已知的其它合金添加剂。例如，但不是用于以任何方式限制本发明的范围，铁素体不锈钢的一些实施方案可包含，按重量%，至多 3 的镍，至多 3 的锰，至多 0.7 的硅，至多 0.07 的氮，至多 0.07 的碳和至多 0.5 的钛。

根据按照本公开所处理的铁素体不锈钢的高温抗氧化性，这种钢可有利地用作燃料电池，包括 SOFCs 和 PSOFCs 的互连体。况且，可有利地构成包含本发明所述铁素体不锈钢的另外生产制品的实施例包括经受高温处理和相当氧化环境处理的设备，如高温生产设备、高温处理设备、煅烧设备、玻璃制造设备、玻璃处理设备和热交换组件。另外，用以制成生产制品的铁素体不锈钢制品如板、片、条、箔和棒都可使用本发明所述方法处理。可以理解的是上述制品仅是包含本发明所述铁素体不锈钢制品的非详尽的实施例，并且考虑本公开后其它这种制品对所属技术领域的技术人员是显而易见的。另

外，尽管本公开也包括其中使用电抛光以电化学改进铁素体不锈钢的表面的实施例，但可以理解的是本公开不限于此并且还包括电化学改进金属表面的其它方法，其在高温抗氧化性方面显示同样改进的处理的铁素体不锈钢上形成表面。

可以理解本说明书举例说明有关清楚理解本发明的发明方面。对所属技术领域的技术人员是明显的且因此不利于更好地理解本发明的一些方面将不予陈述，为的是简化本说明书。尽管已对本发明的实施方案进行了说明，但依据考虑上面的说明，所属技术领域的技术人员将会认识到可以使用本发明的许多改进和变更方案。所有本发明的这些变更和改进都包含在前述说明和下列权利要求书中。

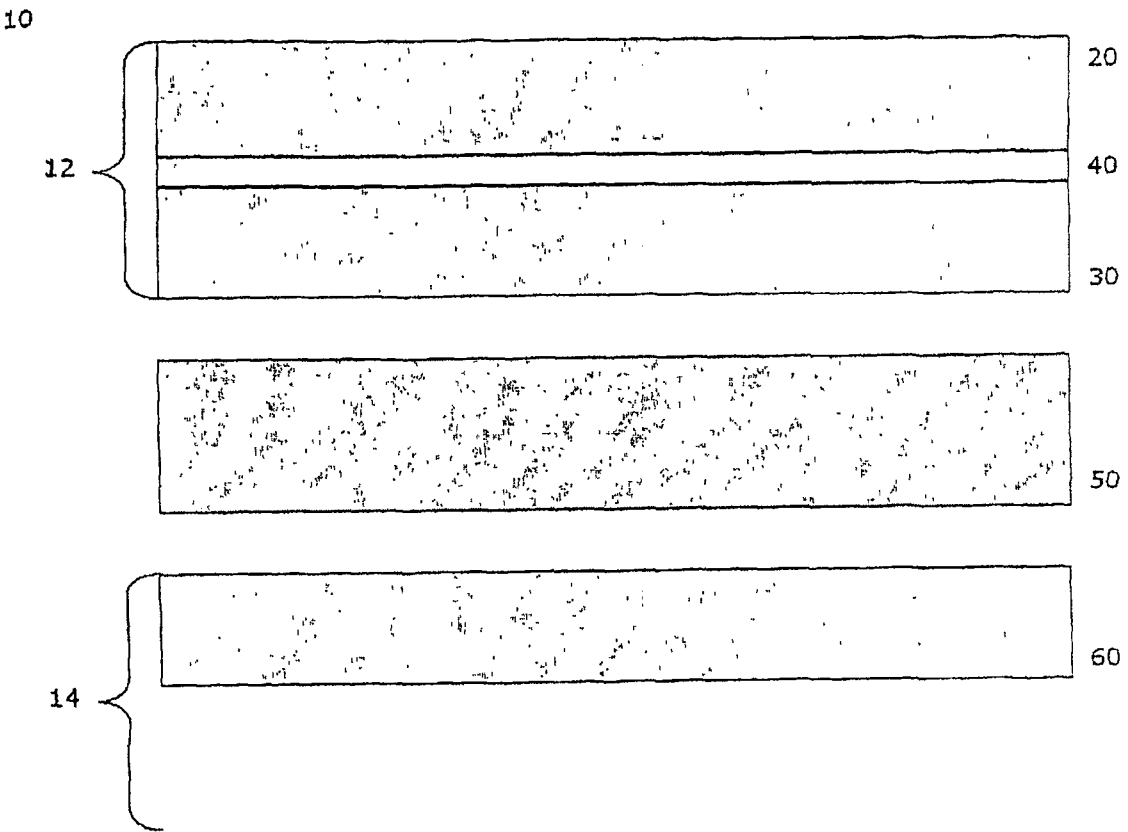


图 1

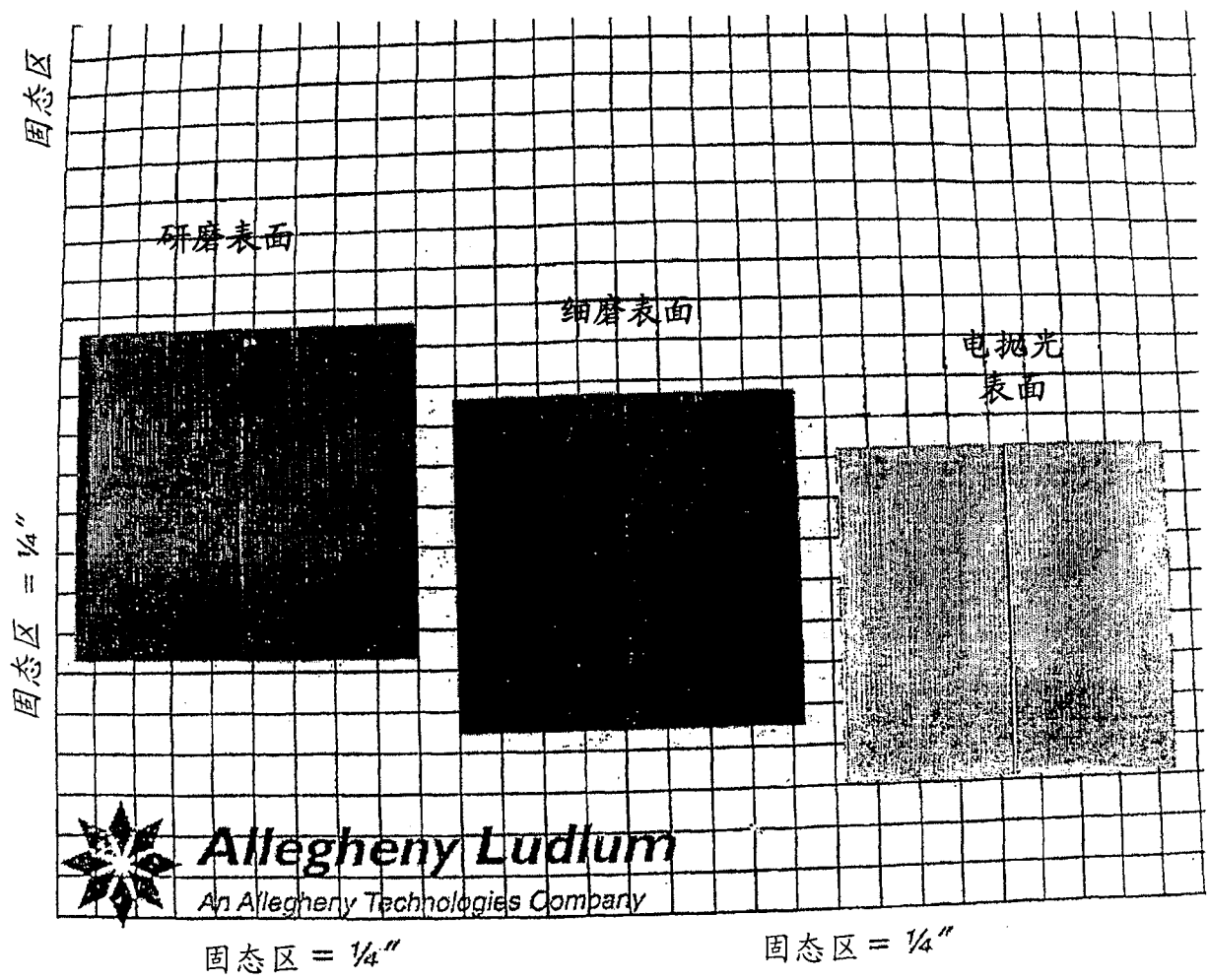


图 2

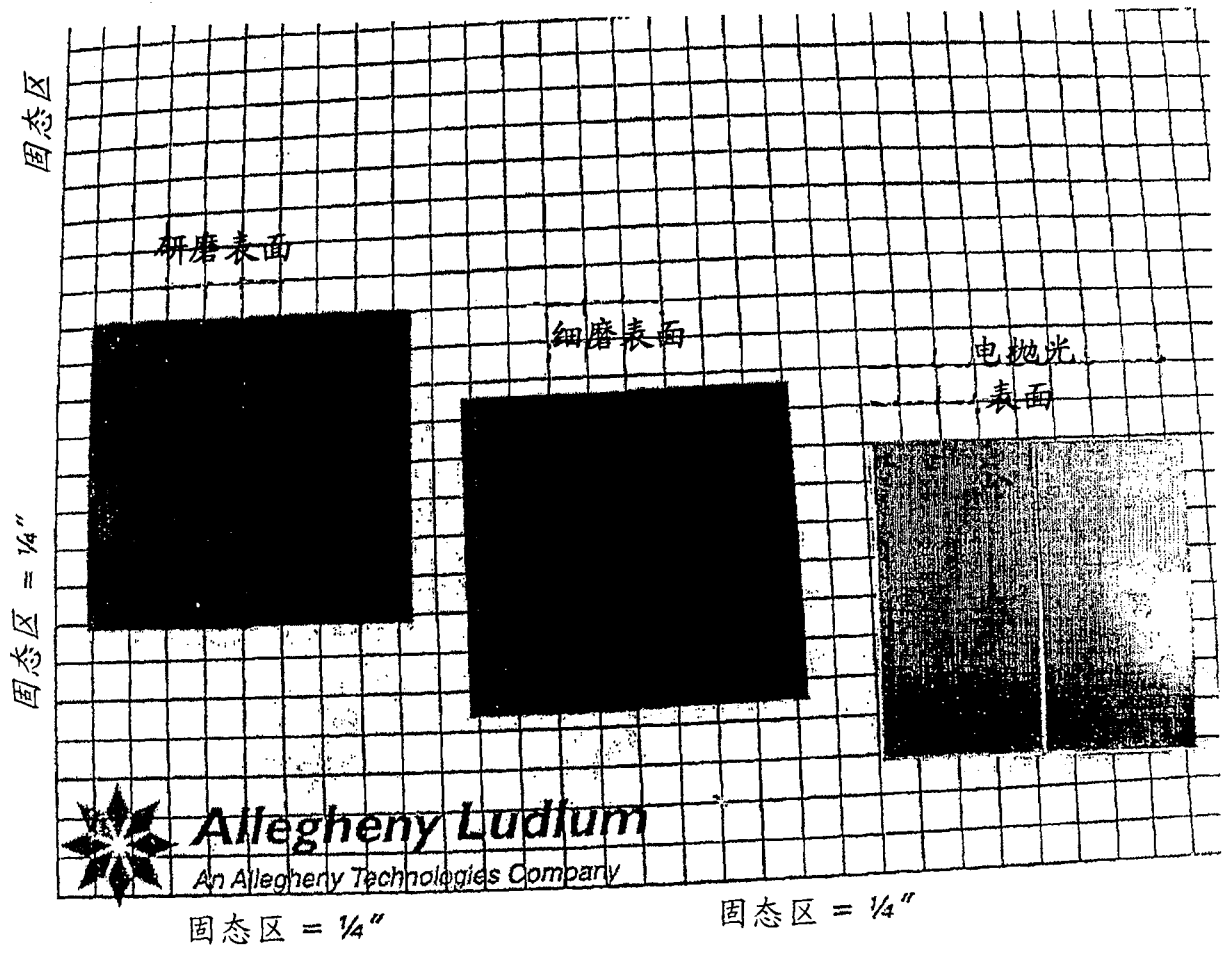


图 3

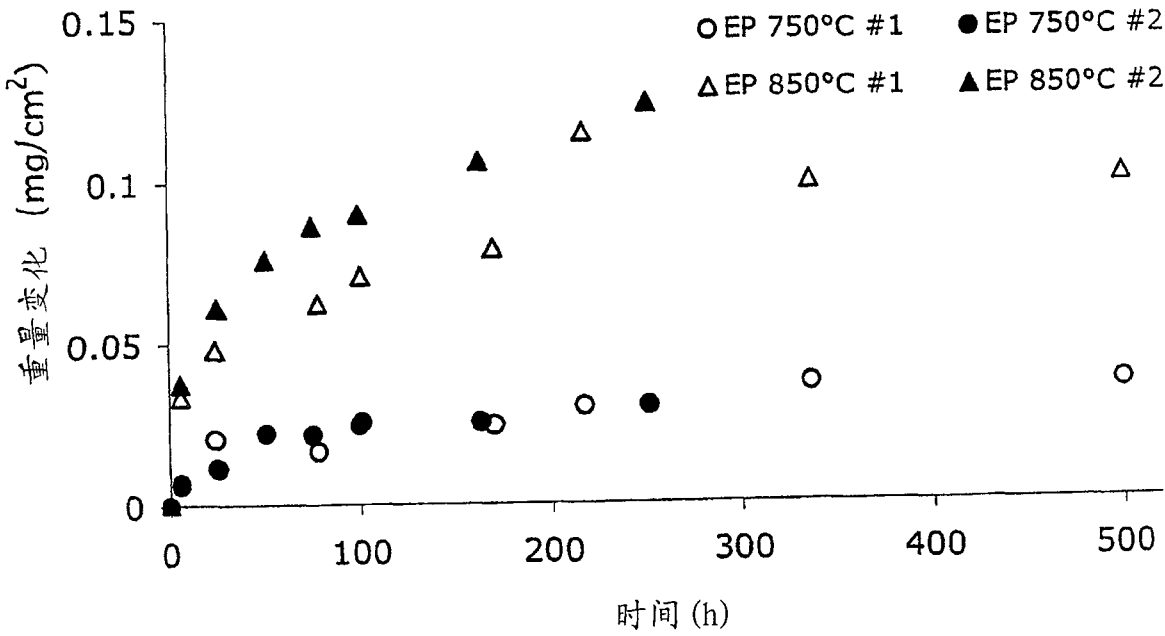


图 4

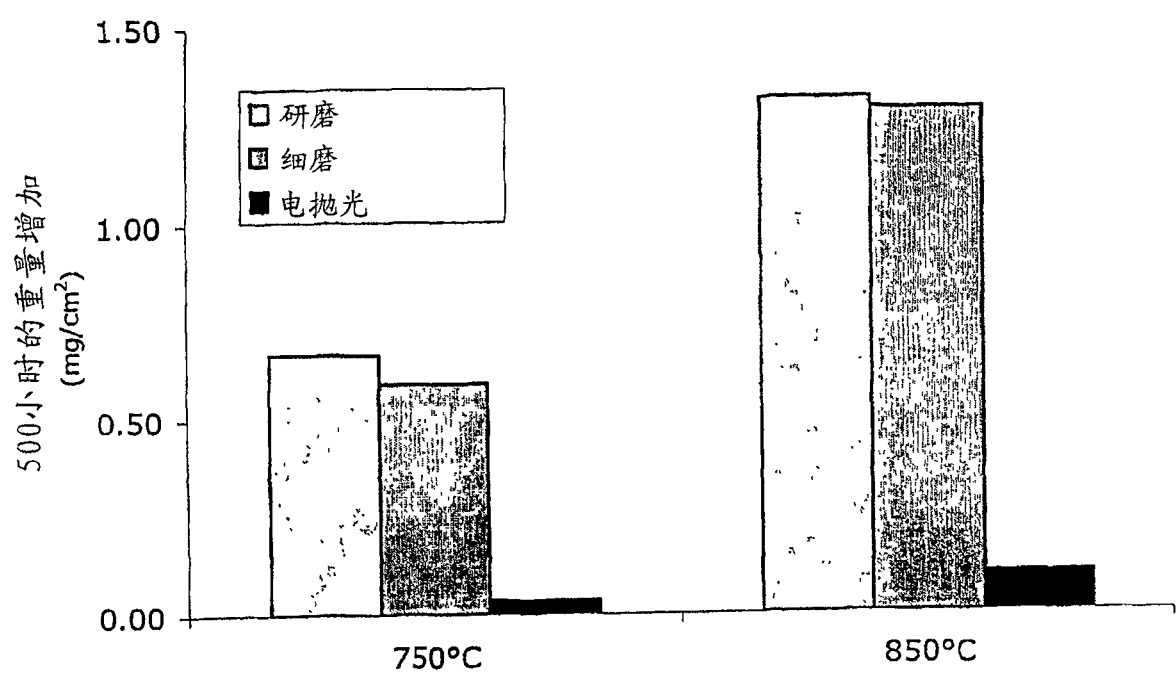


图 5

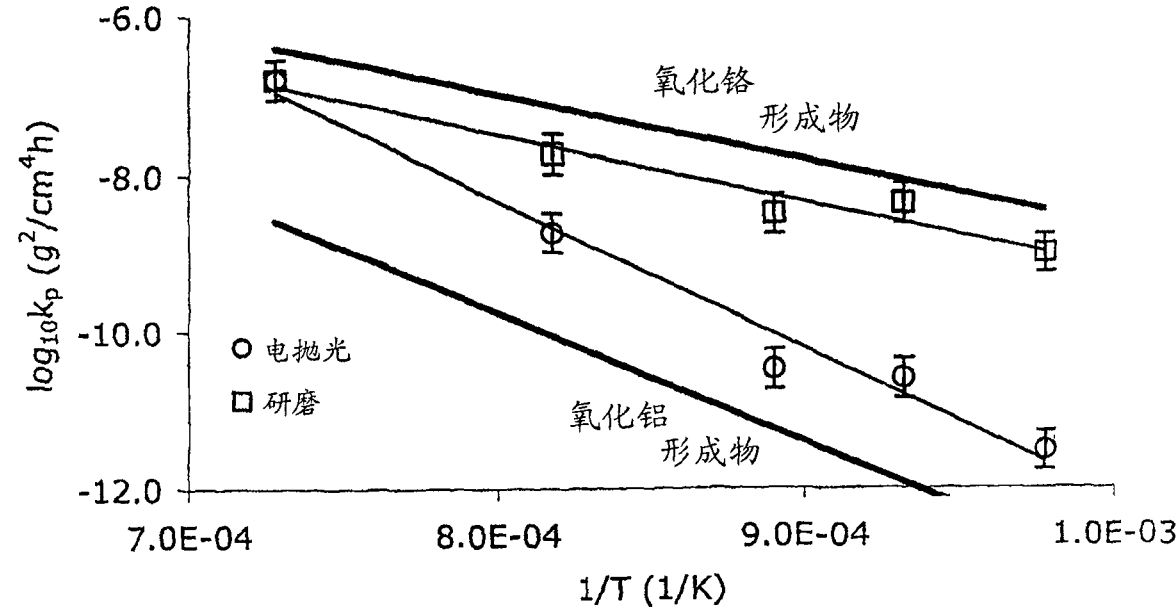


图 6

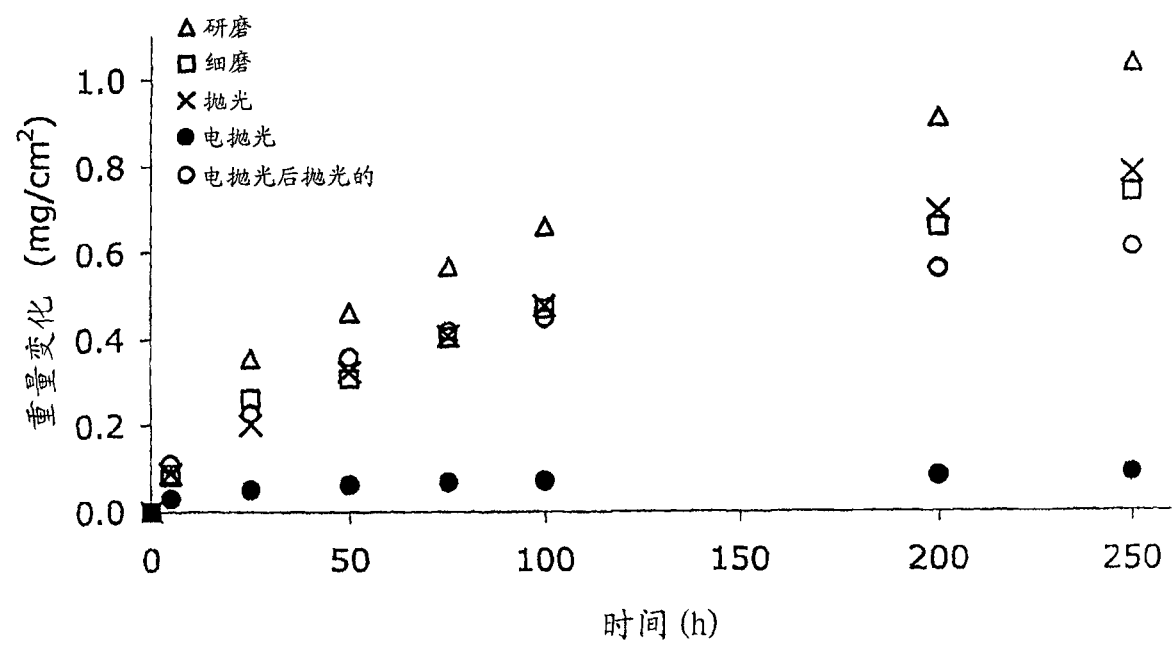


图 7

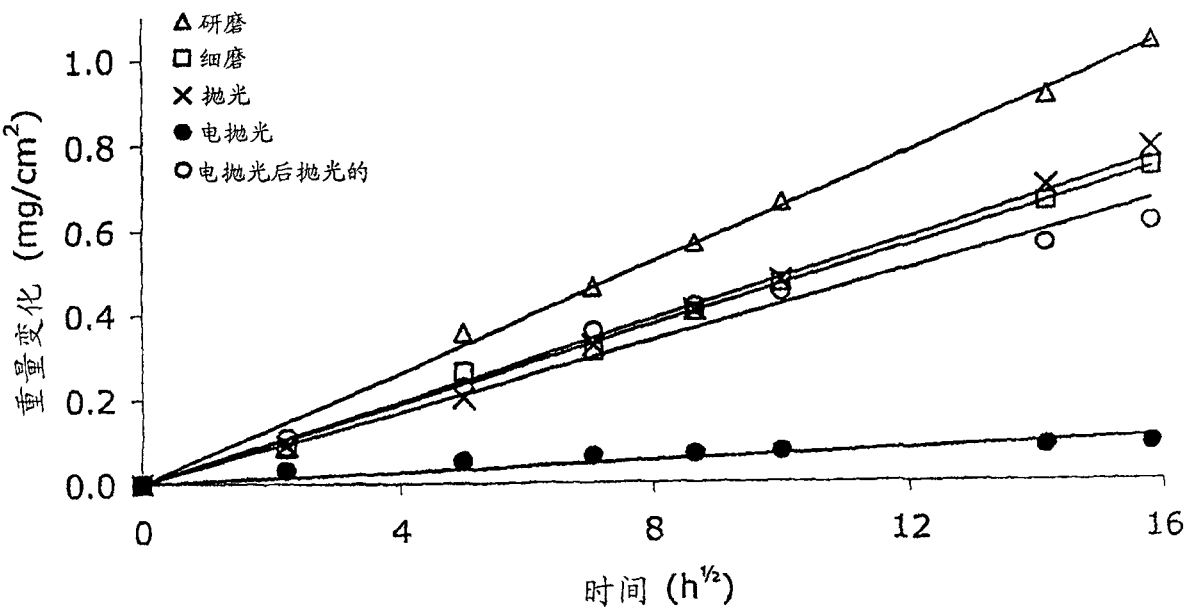


图 8

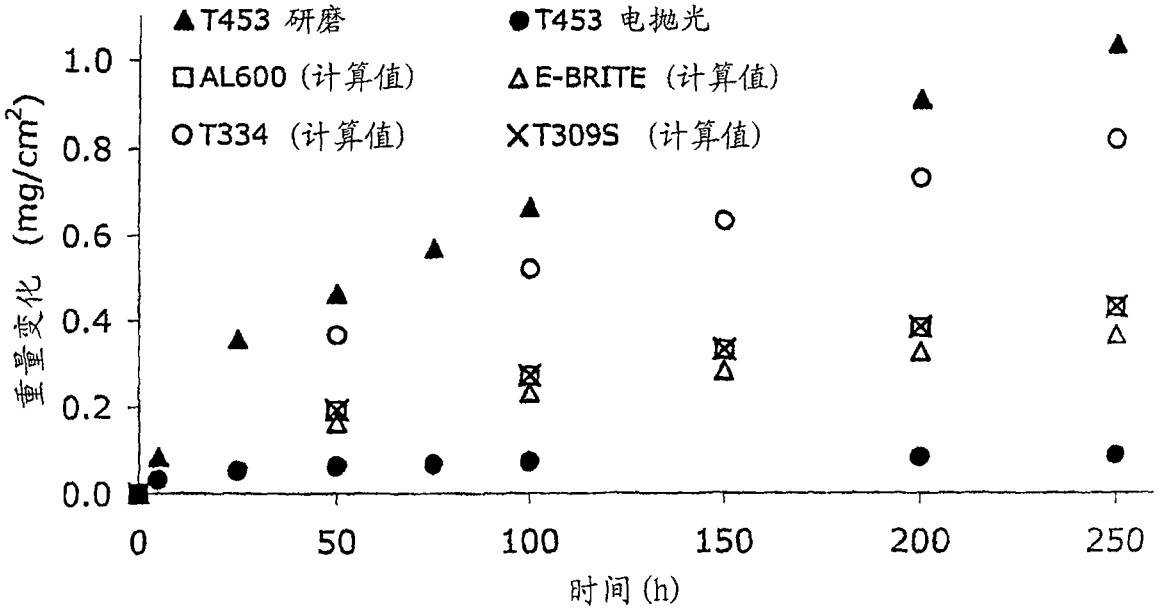


图 9

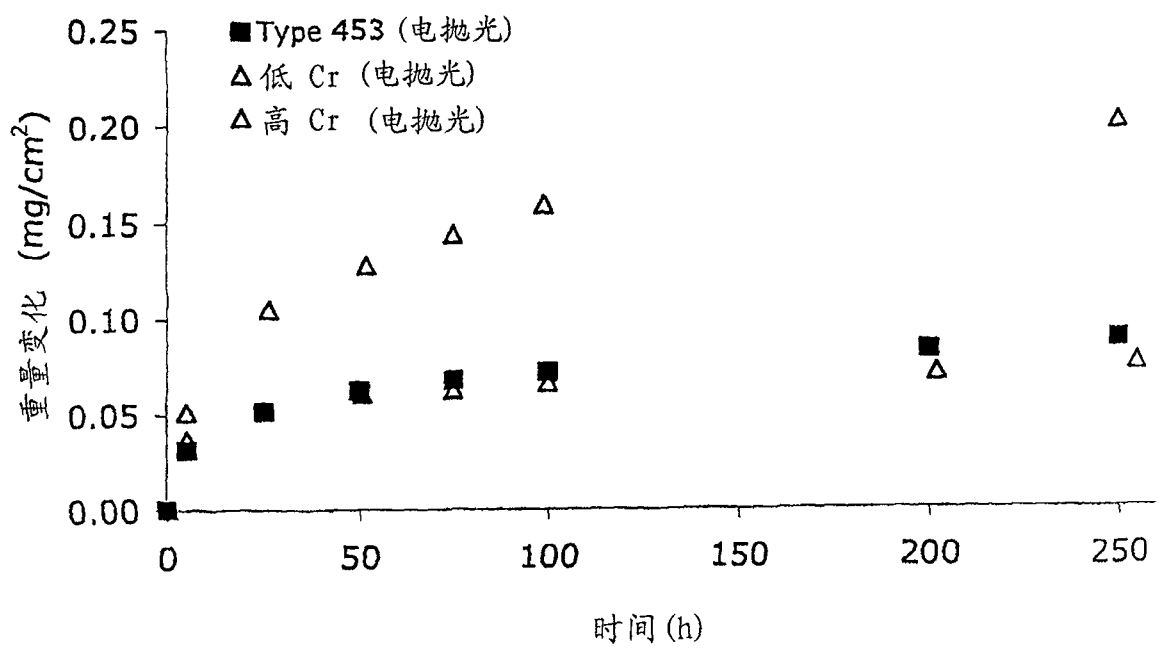


图 10

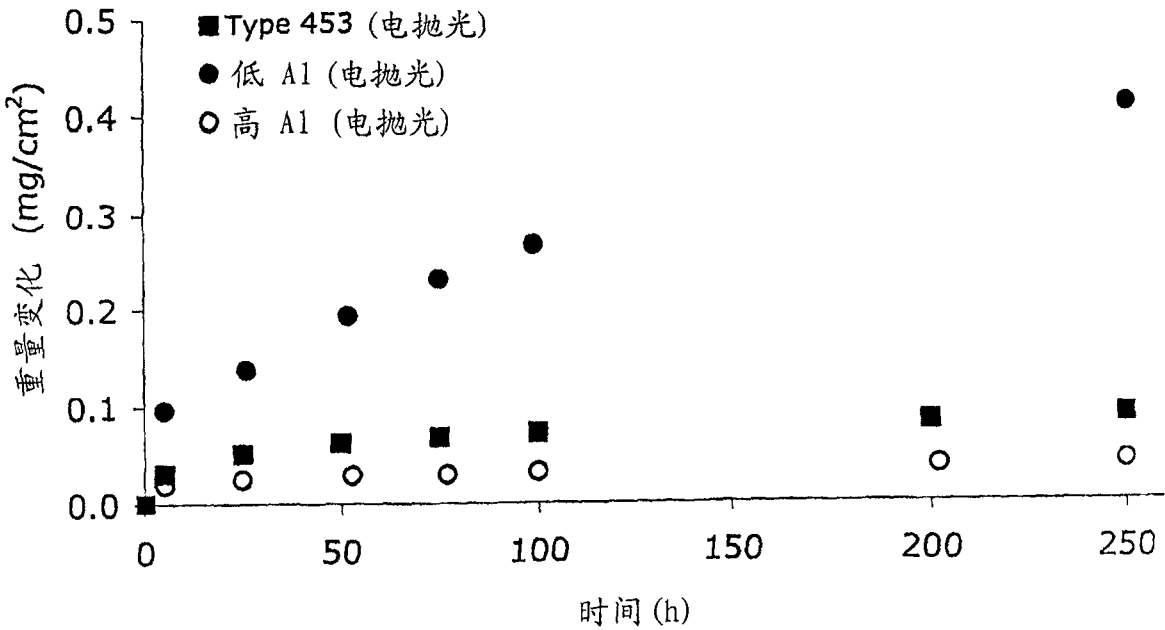


图 11

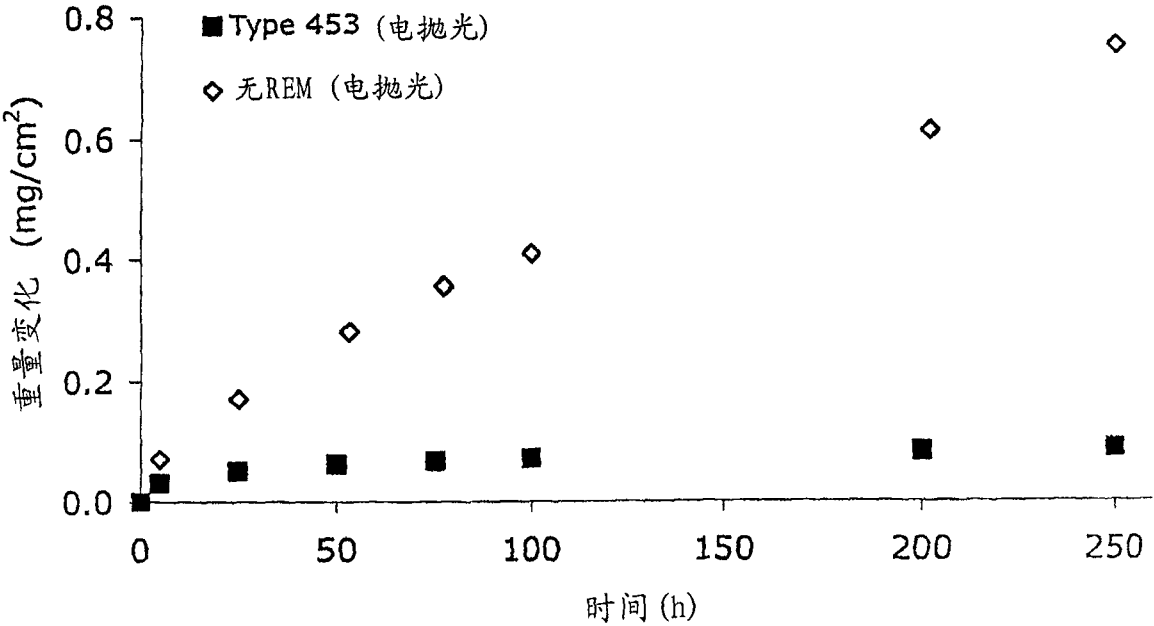


图 12

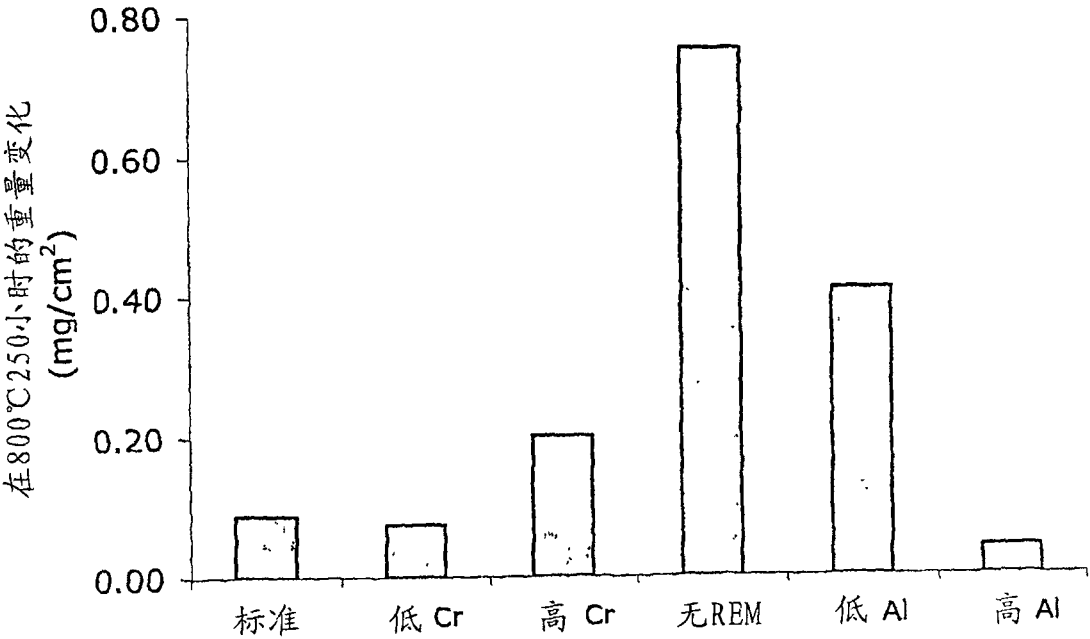


图 13