

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580016043.8

C22C 38/50 (2006.01)  
H01M 8/02 (2006.01)  
B01J 21/02 (2006.01)  
B01J 21/06 (2006.01)  
B01J 21/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月30日

[11] 授权公告号 CN 100545293C

[22] 申请日 2005.5.17

[21] 申请号 200580016043.8

[30] 优先权

[32] 2004.5.19 [33] SE [31] 0401292-8

[86] 国际申请 PCT/SE2005/000707 2005.5.17

[87] 国际公布 WO2005/111254 英 2005.11.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.20

[73] 专利权人 山特维克知识产权股份有限公司  
地址 瑞典桑德维肯

[72] 发明人 米卡埃尔·舒伊斯基  
安德烈亚斯·罗斯贝里  
肯尼斯·约兰松

[56] 参考文献

US6114058A 2000.9.5

JP9-157801A 1997.6.17

JP10-280103A 1998.10.20

JP10-88285A 1998.4.7

EP1235290A2 2002.8.28

WO2004015156A1 2004.2.19

审查员 魏 静

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 王爱华 田军锋

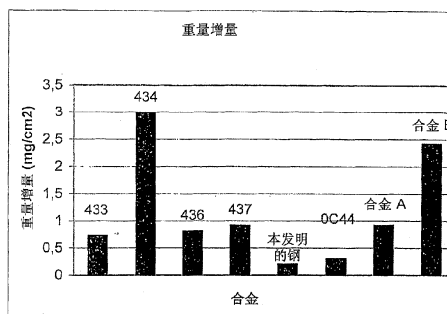
权利要求书4页 说明书14页 附图4页

[54] 发明名称

耐热钢

[57] 摘要

一种抗高温腐蚀不锈钢，其组分(重量百分比)为：C≤0.2%，但大于0；N≤0.1%，但大于0；O≤0.1%，但大于0；Si≤0.4%，但大于0；Al≤0.5%，但大于0；Mn≤0.5%，但大于0；Cr为20至25%；Ni≤2.0%，但大于0；Zr+Hf为0.01-0.1%；Ti≤0.5%，但大于0；Mo+W≤2.5%，但大于0；Nb+Ta≤1.25%，但大于0；V≤0.5%，但大于0，平衡量为Fe以及自然存在的杂质，但杂质S的含量不超过0.010%。该不锈钢特别适用于生产固体氧化物燃料电池中的连接体件。



1. 一种抗高温腐蚀不锈钢，主要包含以重量百分比计的如下成分：

C $\leq$ 0.2%，但大于0；

N $\leq$ 0.1%，但大于0；

O $\leq$ 0.1%，但大于0；

Si $\leq$ 0.4%，但大于0；

Al $<$ 0.5%，但大于0；

Mn $\leq$ 0.5%，但大于0；

Cr 为 20 至 25%；

Ni $\leq$ 2.0%，但大于0；

Zr+Hf 为 0.001—0.1%；

Ti $\leq$ 0.5%，但大于0；

Mo+W $\leq$ 2.5%，但大于0；

Nb+Ta $\leq$ 1.25%，但大于0；

V $\leq$ 0.5%，但大于0，以及

平衡量为 Fe 以及自然存在的杂质，但杂质 S 的含量不超过 0.010%。

2. 如权利要求 1 所述的不锈钢，其特征在于，该不锈钢在 850℃ 下于空气中或空气+1%H<sub>2</sub>O 中氧化 1000 个小时后，其重量增量小于 1.5mg/cm<sup>2</sup>，且该氧化皮没有任何剥落。

3. 如权利要求 1 所述的不锈钢，其特征在于，在 0—900℃ 的温度范围内，该不锈钢的线性热膨胀系数大于  $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，且小于  $13.0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的不锈钢，其特征在于，该不锈钢与固体氧化物燃料电池中电活性陶瓷材料的热膨胀失配小于  $\pm 15\%$ 。

5. 如权利要求 1 所述的不锈钢, 其特征在于, 该不锈钢适用于固体氧化物燃料电池中的连接体或双极板材料。

6. 如权利要求 1 所述的不锈钢, 其特征在于, 该不锈钢适用于汽车应用中的催化转化器。

7. 如权利要求 1 所述的不锈钢, 其特征在于, 经过 1000 个小时后, 在固体氧化物燃料电池的阳极侧和阴极侧上, 该不锈钢的极化电阻率小于  $50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 。

8. 如权利要求 7 所述的不锈钢, 其特征在于, 极化电阻率的增量不大于每 1000 小时  $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 。

9. 一种含有如权利要求 1 所述不锈钢的固体氧化物燃料电池。

10. 一种用于汽车工业的催化转化器, 含有如权利要求 1 所述的不锈钢。

11. 一种抗高温腐蚀不锈钢, 主要包含以重量百分比计的如下成分:

C $\leq$ 0.1%, 但大于 0;

N $\leq$ 0.1%, 但大于 0;

O $\leq$ 0.1%, 但大于 0;

Si $\leq$ 0.4%, 但大于 0;

Al $<$ 0.4%, 但大于 0;

Mn $\leq$ 0.4%, 但大于 0;

Cr 为 20 至 25%;

Ni $\leq$ 1.0%, 但大于 0;

Zr 为 0.001%—0.1%;

Ti $\leq$ 0.4%，但大于 0；

Mo $\leq$ 2.5%，但大于 0；

Nb $\leq$ 1.25%，但大于 0；

V $\leq$ 0.1%，但大于 0；以及

平衡量为 Fe 以及自然存在的杂质，但杂质 S 的含量不超过 0.010%。

12. 如权利要求 11 所述的不锈钢，其特征在于，该不锈钢在 850℃下于空气中或空气+1%H<sub>2</sub>O 中氧化 1000 个小时后，其重量增量小于 1.5mg/cm<sup>2</sup>，且该氧化皮没有任何剥落。

13. 如权利要求 11 所述的不锈钢，其特征在于，在 0—900℃的温度范围内，该不锈钢的线性热膨胀系数大于  $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，且小于  $13.0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

14. 如权利要求 11 所述的不锈钢，其特征在于，该不锈钢与固体氧化物燃料电池中电活性陶瓷材料的热膨胀失配小于 $\pm 15\%$ 。

15. 如权利要求 11 所述的不锈钢，其特征在于，该不锈钢适用于固体氧化物燃料电池中的连接体或双极板材料。

16. 如权利要求 11 所述的不锈钢，其特征在于，该不锈钢适用于汽车应用中的催化转化器。

17. 如权利要求 11 所述的不锈钢，其特征在于，经过 1000 个小时后，在固体氧化物燃料电池的阳极侧和阴极侧上，该不锈钢的极化电阻率小于  $50 \text{ m } \Omega \text{ cm}^2$ 。

18. 如权利要求 17 所述的不锈钢，其特征在于，极化电阻率的增量不大于每 1000 小时  $10 \text{ m } \Omega \text{ cm}^2$ 。

19. 一种含有如权利要求 11 所述不锈钢的固体氧化物燃料电池。
  
20. 一种用于汽车工业的催化转化器，含有如权利要求 11 所述的不锈钢。

## 耐热钢

### 技术领域

本公开大体涉及一种在高温下生成具有良好导电性且同合金钢紧密结合的氧化皮的钢产品。特别涉及一种适用于固体氧化物燃料电池或其他高温应用场合（如：汽车或卡车中的催化转化器）中的连接体（interconnect）或双极板的铁素体铬钢。

### 背景技术

铁素体铬钢用于对耐热性有很高要求的场合，如固体氧化物燃料电池（SOFC）中的连接体材料，或者在合金有 Al 的情况下，用作催化转化器的材料。由于铁素体钢的热膨胀系数（TEC）接近于 SOFC 叠板中的电解质活性陶瓷材料（如燃料电池电解质的常用材料：钇稳定二氧化锆），从而其非常适合应用于 SOFC 中。例如，Linderoth 在《对于 Fe-Cr 铁素体钢用作 SOFC 连接体材料的探讨》（“Investigation of Fe-Cr ferritic steels as SOFC interconnect material” Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.575, (1999), pp.325-330）一文中已经涉及到这方面的研究。

人们希望形成于钢极板材料上的氧化皮不应当由于热循环而发生脱落或断裂，即，氧化皮应当有良好的附着性。形成的氧化皮还应当具有良好的导电性，而且由于厚氧化皮会导致电阻的增大，因此还希望在燃料电池的使用寿命内，其不应当长得太厚。形成的氧化皮还应当对用作 SOFC 燃料的气体具有化学抗性，即不应当形成如氢氧化铬这样的挥发性金属污染产物。如氢氧化铬这样的挥发性产物会污染 SOFC 叠板中的电活性陶瓷材料，这会使燃料电池的效率降低。

可商购铁素体铬钢在应用中的一个缺点为：其常常合金有铝和/或

硅，继而在 SOFC 的工作温度下形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和/或  $\text{SiO}_2$ 。这些氧化物都是良好的电绝缘氧化物，它们会增大电池的电阻，同时降低燃料电池的效率。

为了保证所形成氧化皮具有良好的导电性，就需要发展具有低含量的 Al 和 Si 的铁素体钢。这些新开发的钢还常常合金有锰。在钢中添加 Mn 会在生成的氧化皮中形成尖晶石结构的铬氧化物。然而，通常 Mn 对于钢的抗腐蚀性仅有很小的影响；因此，需要将钢中的 Mn 含量严格控制到一个低水平。钢中 Mn 的浓度太高会由于严重的高温腐蚀而导致厚氧化皮的生长。

除了 Mn，所新开发的钢还合金有组 III 元素，即 Sc、La、Y 和/或其它稀土元素 (REM)。添加 La、Y 或 REM 会延长高温下材料的使用寿命。如 La、Y 和 REM 这样强氧化物生成物据说能够降低所形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物中氧离子的活性，这会降低氧化皮的生长速率。必须严格控制钢中 REM 的添加量，因为 REM 浓度太高会导致生产工艺复杂化，同时会使钢的抗腐蚀性能降低。

在专利申请 US2003/0059335 中，钢同少量的 La (0.01—0.4%) 进行合金，并且还选择性的与少量 Y 和 Ce (重量百分比为 0.1—0.4%) 进行合金。

在专利申请 EP1298228A2 中，钢同 Y (重量百分比  $\leq 0.5\%$ ) 或 REM (重量百分比  $\leq 0.2\%$ ) 或 La (重量百分比为 0.005—0.1%) 进行合金。

在 US6294131B1 中，钢也同 REM (重量百分比为 0.005—0.5%) 进行合金，并且在 US2002/0192468A1 中，成品钢同 0.01—1.5% 的钇、稀土金属和其氧化物进行合金。

除了这些上述专利,还有一些用作 SOFC 中连接体(interconnects)的可商购铁素体钢。其中的两钢种为 A 和 B(详见实施例 3 中的 A 和 B)。A 合金有 0.04% 的 La, B 合金有重量百分比最高为 0.2% 的 La。所有上述专利以及可商购用钢均合金有少量的稀土金属,如 Y, La 和 Ce。同本发明所述的合金钢相比,添加稀土金属会降低钢的抗腐蚀性能。

## 发明内容

本发明的目的之一在于提供一种具有优良抗高温腐蚀性能的合金钢。本发明的另一目的在于形成于所述合金钢表面的氧化皮具有良好的附着性和较低的表面电阻。本发明还有另一目的在于,合金钢的上述性能如此之好,从而所述合金钢不需要同任何 REM 或组 III 元素进行合金,这就会使钢生产工艺更为简化且生产成本降低。而本发明的另一目的还在于提供一种生产固体氧化物燃料电池的连接体(interconnects)和/或双极板的合金钢。本发明还有一目的在于提供一种用于汽车应用中的催化转化器的合金钢。

通过严格控制如权利要求 1 所述合金钢中不同合金元素的含量来实现上述发明目的和更多优势。通过将钢同重量百分比为 20—25% 的铬进行合金,并将如硅、铝和锰此类氧化物生成元素的含量控制到较低水平,以获得上述目的。除此之外,合金中还添加有如 Ni、Mo 以及元素周期表中 IV 组 IV(钛组)和组 V(钒组)元素。所述合金钢通过普通钢生产工艺制得。所述合金钢的最终产品有带钢、钢箔、线钢、管钢、棒钢或粉末,优选带钢或钢箔。

一方面,所述合金钢可抵抗高达 900°C 的高温,而且形成的氧化皮不会太厚。因此,当该合金钢在 850°C 于空气或空气+1% $H_2O$  的混合气体中氧化 1000 个小时,或是在任何类似于固体氧化物燃料电池所用气体环境中,所述合金钢单位面积内的质量增量小于 1.5mg/cm<sup>2</sup>。另一方面,生成的氧化皮不会剥落,即氧化皮同其下的合金钢紧密的结

合在一起。

为了将合金钢用作 SOFC 中的连接体或双极板，所述合金钢的热膨胀不应极大偏离燃料电池中阳极材料电解质材料的热膨胀。因此，在 0—900℃ 的温度范围内，所述合金钢的热膨胀系数为  $10-15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，甚至优选为  $11-14 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，最佳为  $11.5-13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。因而，燃料电池中的电活性陶瓷材料同所述合金钢的热膨胀之间的热膨胀失配 (TEM) 不大于  $\pm 25\%$ ，优选小于  $\pm 20\%$ ，最佳为小于  $\pm 15\%$ 。这里，热膨胀失配定义为  $(\text{TEC}_{\text{ss}} - \text{TEC}_{\text{ce}}) / \text{TEC}_{\text{ss}}$ ，其中， $\text{TEC}_{\text{ss}}$  为所述合金钢的热膨胀， $\text{TEC}_{\text{ce}}$  为用于阳极载体燃料电池中的电活性陶瓷材料的热膨胀。

然而另一更重要方面为，所述合金钢具有良好的导电性。双极板用作燃料电池中的集电器。为了避免降低燃料电池效率，所述合金钢的接触电阻在燃料电池的使用寿命内应当保证尽可能的低。SOFC 机构中所述合金钢的极化电阻率 (Area Specific Resistance) (ASR) 也应当保持较低，ASR 随时间的增量也应当保持尽可能的低。若 ASR 的增量较大，就会造成燃料电池效率的降低。

#### 附图说明

图 1 所示为所公开合金钢的典型实施例以及作为对比的四种钢 (Sandvik ID 数为 433, 434, 436 和 437) 在空气中分别氧化 336、672 和 1008 个小时后，其单位面积内重量增量随时间变化的曲线；

图 2 所示为所公开合金钢的典型实施例在 850℃ 下于空气中氧化 336 个小时后所形成氧化皮的 SEM 横截面显微照片；

图 3 所示为所公开合金钢的典型实施例在 850℃ 下于空气中氧化 336 个小时后所形成氧化皮的辉光放电光学摄谱仪 (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES) 深度分布图；

图 4 所示为包括所述合金的典型实施例以及作为对比的四种合金钢 (Sandvik ID 数为 433, 434, 436 和 437) 在内的八个不同钢种在 850

°C下于空气+1% $H_2O$ 中氧化500个小时后所形成的单位面积内重量增量图。

#### 具体实施方式

化学组份：该合金钢的化学组份主要包含（重量百分比 wt%）：

$C \leq 0.2\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < C \leq 0.2\%$ ；

$N \leq 0.1\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < N \leq 0.1\%$ ；

$O \leq 0.1\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < O \leq 0.1\%$ ；

$Si \leq 0.4\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 < Si \leq 0.4\%$ ；

$Al < 0.5\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < Al < 0.5\%$ ；

$Mn \leq 0.5\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 < Mn \leq 0.5\%$ ；

Cr 为 20 至 25%；

$Ni \leq 2.0\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 \leq Ni \leq 2.0\%$ ；

$Zr+Hf \leq 0.1\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 \leq Zr+Hf \leq 0.1\%$ ；

$Ti \leq 0.5\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 \leq Ti \leq 0.5\%$ ；

$Mo+W \leq 2.5\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 \leq Mo+W \leq 2.5\%$ ，或更优选为  $0.1 \leq Mo+W \leq 2.0\%$ ；

$Nb+Ta \leq 1.25\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 \leq Nb+Ta \leq 1.25\%$ ；

$V \leq 0.5\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 \leq V \leq 0.5\%$ ；

以及平衡量 Fe 和自然存在的杂质，但杂质 S 的含量不超过 0.010%。所述合金钢通过普通的钢材生产工艺制得。

在所公开合金钢的一个典型实施例中，其化学成份包含以下元素（重量百分含量 wt%）：

$C \leq 0.1\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < C \leq 0.1\%$ ；

$N \leq 0.1\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < N \leq 0.1\%$ ；

$O \leq 0.1\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < O \leq 0.1\%$ ；

$Si \leq 0.4\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 < Si \leq 0.4\%$ ；

$Al < 0.4\%$ ，但大于 0，优选  $0.001 < Al < 0.4\%$ ；

$Mn \leq 0.4\%$ ，但大于 0，优选  $0.01 < Mn \leq 0.4\%$ ；

Cr 为 20 至 25%;

Ni $\leq$ 1.0%，但大于 0，优选 0.01 $\leq$ Ni $\leq$ 1.0%;

Zr $\leq$ 0.1%，但大于 0，优选 0.001 $\leq$ Zr $\leq$ 0.1%;

Ti $\leq$ 0.5%，但大于 0，优选 0.01 $\leq$ Ti $\leq$ 0.4%;

Mo $\leq$ 2.5%，但大于 0，优选 0.01 $\leq$ Mo $\leq$ 2.5%，或更优选为 0.1 $\leq$ Mo $\leq$ 2.0%;

Nb $\leq$ 1.25%，但大于 0，优选 0.01 $\leq$ Nb $\leq$ 1.25%;

V $\leq$ 0.1%，但大于 0，优选 0.01 $\leq$ V $\leq$ 0.1%;

以及平衡量 Fe 和自然存在的杂质，但杂质 S 的含量不超过 0.010%。所述合金钢通过普通的钢材生产工艺制得。

抗高温腐蚀性：所公开的合金钢可抵抗高达 900℃ 的高温，而且氧化作用下生成的氧化皮不会太厚。在表 1 中，列出了计算所得的具有不同厚度的铬氧化皮的单位面积内的理论质量增量。该计算值假定在钢的表面生成致密的纯 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化皮。该 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度为 5300mg/cm<sup>3</sup>，且 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中氧的质量百分含量为 31.6%。这就使得厚度为 1 μm 的致密纯 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化皮单位面积内的质量增量为 0.16mg/cm<sup>2</sup>，厚度为 5 μm 的氧化皮则为 0.82 mg/cm<sup>2</sup>。

此处应当注意的是，生成的纯 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量增量为理论值。当铁素体铬合金钢发生氧化时，常常会生成混合氧化物，而且其重量增量依赖于所添加的合金元素。然而，由于高的重量增量会导致生成较厚的氧化皮，进而会提高钢的电阻值，因此保证低的重量增量很重要。因此，所公开的合金钢在 850℃ 下于空气和/或空气+1% H<sub>2</sub>O 中暴露 1000 个小时后，其重量增量小于 1.5mg/cm<sup>2</sup>。

另一个特点为：生成的氧化皮不易剥落，即，其紧密结合至下面的合金钢。

热膨胀：为了能够将钢用作 SOFC 中的连接体或双极板，该合金

钢的热膨胀不应极大的偏离于在燃料电池中的阳极材料或电解质材料的热膨胀。因此，在 0 至 900°C 的温度范围内，该合金钢的热膨胀系数为 10 至  $15 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ，或更优选为 11 至  $14 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ，最优选为 11.5 至  $13 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ 。进一步的，燃料电池中的电解活性陶瓷材料以及所述合金钢的热膨胀之间的热膨胀失配（Thermal expansion mismatch, TEM）不超过  $\pm 25\%$ ，优选小于  $\pm 20\%$ ，最优选为低于  $\pm 15\%$ 。

此处的热膨胀失配（TEM）定义为  $(\text{TEC}_{\text{ss}} - \text{TEC}_{\text{ce}}) / \text{TEC}_{\text{ss}}$ ，其中， $\text{TEC}_{\text{ss}}$  为合金钢的热膨胀， $\text{TEC}_{\text{ce}}$  为电解活性陶瓷材料的热膨胀。通过仔细监控合金钢中合金元素的含量，例如镍，就能够将所述合金钢的热膨胀调至同燃料电池中的电解活性陶瓷材料的热膨胀相匹配。

导电性：所述合金钢具有良好的导电性能，而且在 SOFC 机构中，在经过 1000 个小时以后，其连接体板的阳极侧和阴极侧均具有低于  $50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  的 ASR，优选具有甚至低于  $25 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  的 ASR。而且，连接体板的阳极侧和阴极侧上的 ASR 增量不超过  $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / 1000$  小时，优选甚至低于  $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / 1000$  小时。这就提高了燃料电池在长约 40000 小时的使用寿命内的使用效率。

下面对所述合金钢的优选实施例进行详细描述。首先利用普通冶金钢制造程序生产出具有例如下述实例所述化学成分的合金钢。然后将所述合金钢热轧至中间尺寸，继而再对其进行数道次伴有大量再结晶阶段的冷轧，直到其最终名义特定厚度小于 3mm，宽度最大为 400mm。所述合金钢的线性热膨胀由膨胀计测定，在 30 至 900°C 的温度范围内，其值为  $12.3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ 。

实例 1：厚度为 0.2mm 的合金钢带，其名义成分（重量百分比）为：最大为 0.2% 的 C，最大为 0.1% 的 N，最大为 0.1% 的 O，最大为 0.4% 的 Si，最大为 0.5% 的 Al，最大为 0.5% 的 Mn，20—25% 的 Cr，最大为 2.0% 的 Ni，0.001—0.1% 的 Zr+Hf，最大为 0.5% 的 Ti，最大为

2.5%Mo+W, 最大为 0.5%的 V, 最大为 1.25%的 Nb+Ta, 以及平衡量的 Fe (和自然存在的杂质), 其通过普通的钢生产工艺制得, 然后将其热轧至厚度小于 4mm。继而再对其进行数道次伴有大量再结晶阶段的冷轧, 最后轧至 0.2mm 的厚度。利用同样的方法制得其余四种合金钢带, 用于同实例 1 中的合金钢作对比。这些附加合金钢的成分以及其 Sandvik ID 数示于表 2 中。

尺寸为  $70 \times 30 \times 0.2\text{mm}$  的五种合金钢带的试样在  $850^\circ\text{C}$  下于空气中分别氧化 336、672 和 1008 小时。图 1 绘出了五种合金钢单位面积质量增量对时间的函数曲线。从图 1 看出, 实例 1 所述的合金钢每 1000 小时的质量增量小于  $1.1\text{mg}/\text{cm}^2$ , 这确保其具有良好的抗高温腐蚀性能和较低的氧化皮生成速率。然而, 就作为对比的含有 5%Mn (重量百分比) 以及添加了稀土材料 Ce 的合金钢 (Sandvik ID 数为 433、436 和 437) 而言, 其每 1000 小时的质量增量均大于  $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ , 含有 5%Mn (重量百分比) 的合金钢每 1000 小时的质量增量几乎为  $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。Mn 含量为 5% (重量百分比) 的合金钢 (Sandvik ID 数为 434) 具有极大的质量增量这个事实表明: 良好控制合金钢中的 Mn 含量对于避免发生高温腐蚀非常重要。由此得出, 应当严格监控合金钢中的 Mn 含量, 且为了获得良好的抗高温腐蚀性能, 优选降低合金钢中的 Mn 元素含量。

图 2 所示为实例 1 中所述合金钢在  $850^\circ\text{C}$  下暴露于空气中 336 个小时所生成氧化皮的横截面扫描电子显微镜 (SEM) 微观照片。从图 2 中能够看出, 生成的氧化皮也良好附着至下方的合金钢, 且氧化皮的厚度小于  $3\ \mu\text{m}$ 。

利用辉光放电发光摄谱仪 (GDOES) 测定  $850^\circ\text{C}$  下于空气中暴露 336 个小时后所生成氧化皮的化学成分。图 3 示出了氧化皮的 GDOES 深度分布图。应对不同元素的不同氧化皮进行标示。从图 3 能够看出, 表面处所形成氧化皮中锰的重量百分含量增加为 12% 左右。该富锰氧

化皮的厚度为  $0.5\ \mu\text{m}$  左右，其次为更为富铬的氧化皮，其厚度约小于  $2.4\ \mu\text{m}$ 。由于如  $\text{MnCr}_2\text{O}_3$  这样的三元富铬氧化皮被认为会降低如氢氧化铬这样的挥发性铬类的形成，因此在表层最外层生成富锰氧化皮就很重要。还能够看出，氧化皮中钛的重量百分比约为  $0.4\%$ 。最后还能够注意到，在合金钢和氧化皮的交接面处还生成有氧化硅区域。应当使生成的氧化硅尽可能的少，但是如果对钢进行合金化或者在基体中含有少量的残余硅，氧化硅的生成就不可避免。然而，只要钢交界面处生成的绝缘氧化硅仅仅形成为颗粒状孤立体而没有形成连续层，其就能够应用于燃料电池中。氧化试样的 X 射线衍射图表明氧化皮中生成的氧化物既具有尖晶石 ( $\text{MCr}_2\text{O}_3$ ) 形结构，又具有钢玉 ( $\text{M}_2\text{O}_3$ ) 形结构。

实例 2：作为所公开合金钢典型实施例的附加实例，尺寸约为  $30 \times 40 \times 0.057\text{mm}$  的最终合金钢带试样在  $750^\circ\text{C}$  和  $850^\circ\text{C}$  下于空气中分别氧化 500 个小时和 1000 个小时。表 3 列出了四种试样的氧化结果以及原始试样的精确尺寸。 $750^\circ\text{C}$  时的数据结果显示此时具有极低的单位面积质量增量：经 500 小时氧化后单位面积质量增量小于  $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，而且经过 1000 小时后，其质量增量仍没有明显增加。而是，1000 小时后的质量增量仍然低于  $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。对于在  $850^\circ\text{C}$  下氧化的两个试样而言，其单位面积的质量增量较大，但仍然很低，小于  $1.1\text{mg}/\text{cm}^2$ ，这也是实例 1 中氧化后的厚带 ( $0.2\text{mm}$ ) 样品的结果。

将上述实例 1 和实例 2 中观察到的低质量增量同公布的其它可商购钢种以及其它测试熔体的质量增量作对比。表 4 归纳了从关于其它钢种的文献中得出的数值以及目前研究得出的数值，并将其同本发明中的一个实施例作对比。从表 4 中能够看出，相对于其它可商购用钢而言，所公开合金钢的典型实施例的质量增量很低。例如，据报道，可商购用钢 ZMG232 在  $850^\circ\text{C}$  下于空气中暴露 1000 个小时后，其质量增量约为  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。同样的合金在  $850^\circ\text{C}$  下暴露于空气 +  $1\%\text{H}_2\text{O}$  的混合气体中仅仅 670 个小时后，其质量增量就增至  $1.54\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

实例 3: 作为第三个实例, 使所公开合金钢的典型实施例试样、实例 1 中所描述的四种测试熔体 (Sandvik ID 数为 433, 434, 436 和 437)、Sandvik 0C44 合金钢以及设计用作 SOFC 中连接体板的两种可商购用钢合金钢 A 和合金钢 B 的试样在 850°C 下于空气+1% $H_2O$  中氧化 500 个小时。图 4 中示出了不同钢种在 850°C 于空气+1% $H_2O$  中进行氧化后的重量增量情况。从图 4 能够看出, 所公开合金钢典型实施例的重量增量远远低于四种 Sandvik 测试熔体的重量增量, 而且也远远低于两种可商购用钢的重量增量。在这种情况下, 低质量增量等同于良好的抗高温腐蚀性能。Sandvik 0C44 合金钢具有次低的质量增量, 其由名义成分 (重量百分比) 为最高为 0.018% 的 C, 最高为 0.025% 的 N, 最高为 0.5% 的 Si, 最高为 0.35% 的 Mn, 21.1—21.8% 的 Cr, 最高为 0.3% 的 Ni, 最高为 0.02% 的 P, 最高为 0.007% 的 S, 最高为 0.15% 的 Mo, 最高为 0.010% 的 Ti, 最高为 0.01% 的 Nb, 最高为 0.03% 的 Ce, 最高为 0.015% 的 Mg, 以及平衡量的 Fe (和自然存在的杂质)。从实例 1 能够看出, 具有较高 Mn 含量的 Sandvik ID 数为 434 的合金钢暴露 500 个小时后具有最高的质量增量, 约为  $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。可商购合金钢 B 在暴露 500 小时后具有次高的重量增量, 约为  $2.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ , 其化学成分 (重量百分比) 为 C=0.02%, Si=0.40%, Mn=0.50%, Ni=0.26%, Cr=21.97%, Al=0.21%, Zr=0.22%, La=0.04% 以及平衡量的 Fe (根据参考资料《用于 SOFC 分隔器的铁素体 Fe-Cr 合金的发展》 (“Development of Ferritic Fe—Cr alloy for SOFC separator”), T.Uehara, T.Ohno & A.Toji, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, Edited by J.Huijsmans (2002) p.281 所述)。其它三种 Mn 含量仅为 0.5% 的 Sandvik ID #433, 436, 和 437 的合金钢以及名义成分 (重量百分比) 为 Cr=21.0—24.0%, C 最高为 0.03%, Mn 最高为 0.8%, Si 最高为 0.5%, Cu 最高为  $\leq 0.5\%$ , Ti 最高为 0.25%, P 最高为 0.05%, La 最高为 0.2%, 以及平衡量 Fe 的可商购用钢的质量增量均小于  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ , 但仍然远远高于所公开合金钢的典型实施例以及 Sandvik 0C44 合金钢。

实例 4：上述三个实例描述了所公开合金钢的典型实施例的良好抗高温腐蚀性能。在该实例 4 中，将对所述合金钢的低电阻进行描述。在 750°C 下于干燥空气中保持 2900 个小时以对其接触电阻进行测定，且初始时以 850°C 的峰值温度保持 10 小时。开始时，其接触载荷为 1kg/cm<sup>2</sup>，其接触面积为 0.5cm<sup>2</sup>。所测的极化电阻率 (ASR) 初始时 (即经过 850°C 的峰值温度后) 低于 15m Ω cm<sup>2</sup>，在经过包含六个热循环的 2900 小时之后，其增至低于 25 m Ω cm<sup>2</sup>。ASR 随时间的增量低于 5 m Ω cm<sup>2</sup>/1000 小时。若线性外推，经过 40000 个小时的暴露，接触电阻的 ASR 将低于 200 m Ω cm<sup>2</sup>。在燃料电池的使用寿命内，将 ASR 的值保持在较低的水平对于燃料电池的效率来说是很重要。更进一步，在 750°C 及 Ar+9% H<sub>2</sub> 的阳极气体环境下暴露 600 小时后对触点电阻进行测试，其 ASR 值甚至更低，其值小于 10 m Ω cm<sup>2</sup>。ASR 的增量非常低，其值小于 2m Ω cm<sup>2</sup> 每 1000 小时。若线性外推，经过 40000 个小时的暴露，阳极侧上接触电阻的 ASR 将大大低于 200 m Ω cm<sup>2</sup>，甚至在其经过 40000 个小时的暴露后，其值低于 100 m Ω cm<sup>2</sup>。这些数值可以与可商购合金钢 ZMG232 (如《用于 SOFC 分隔器的铁素体 Fe-Cr 合金的发展》 (“Development of Ferritic Fe-Cr Alloy for SOFC separator”, T.Uehara, T.Ohno & A.Toji, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, edited by J.Huijsmans (2002) p.281) 中所报道) 在 750°C 下暴露于空气中 1000 个小时后所测得约 26 m Ω cm<sup>2</sup> 的接触电阻作对比。

表 1

面积 (cm <sup>2</sup> )	氧化皮厚度 (μ m)	体积 (cm <sup>3</sup> )	氧化皮重量 (mg)	重量增量 (mg/cm <sup>2</sup> )
1	1	0.0001	0.52	0.16
1	2	0.0002	1.04	0.33
1	5	0.0005	2.60	0.82
1	10	0.0010	5.20	1.64
1	1.4	0.00014	0.73	0.23

表 2

Sandvik ID #	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
433	0.008	0.16	0.55	0.005	<0.001	22.37	0.11
434	0.009	0.14	5.06	0.004	0.001	22.23	0.11
436	0.007	0.15	0.52	0.005	<0.003	22.27	1.04
437	0.009	0.14	0.50	0.004	0.001	22.39	2.96

表 2 续

Sandvik ID #	Mo	Nb	V	Al	Ce	N
433	<0.01	<0.01	0.013	0.040	0.11	0.029
434	<0.01	<0.01	0.012	0.014	0.081	0.028
436	<0.01	<0.01	0.013	0.039	0.12	0.029
437	<0.01	<0.01	0.014	0.020	0.05	0.032

表 3

试样	尺寸	厚度	质量	时间	温度	氧化后质量	增量
	mm <sup>2</sup>	mm	克	小时	°C	克	mg/cm <sup>2</sup>
1	29.5×40.0	0.058	0.5278	500	750	0.5311	0.14
2	30.0×40.0	0.057	0.5256	1000	750	0.5322	0.27
3	30.0×39.0	0.057	0.5096	500	850	0.5290	0.83
4	30.0×40.0	0.056	0.5219	1000	850	0.5466	1.03

表 4

钢/供应商	温度 ℃	时间 (hr)	环境气体	重量增量 mg×cm <sup>2</sup>	参照物
ZMG 232-Hitachi	750	100/1000	空气	0.18/0.36	1
	850	100	空气	0.5	1
	1000	100	空气	2.4	1
JS-3 Julich-KTN	800	500/1000	空气	0.25/0.32	2
JS-1 Julich-KTN	800	500/1000	空气	0.78/1.03	2
ZMG 232-Hitachi	750	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.27	3
	800	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.73	3
	850	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	1.54	3
	900	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	1.95	3
JS-3 Julich-KTN	750	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.38	3
	800	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.67	3
	850	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	2.0	3
	900	670	空气+1%H <sub>2</sub> O	2.6	3
本发明所述钢	850	1008	空气	1.05	实例 1
Sandvik ID # 433	850	1008	空气	1.87	实例 1
Sandvik ID # 434	850	1008	空气	4.94	实例 1
Sandvik ID # 436	850	1008	空气	1.98	实例 1
Sandvik ID # 437	850	1008	空气	2.25	实例 1
本发明所述钢	750	1000	空气	0.27	实例 2
本发明所述钢	850	1000	空气	1.03	实例 2
本发明所述钢	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.22	实例 3
Sandvik ID # 433	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.72	实例 3
Sandvik ID # 434	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	3.0	实例 3
Sandvik ID # 436	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.80	实例 3
Sandvik ID # 437	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.92	实例 3
合金 A	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.90	实例 3
Sandvik 0C44	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	0.3	实例 3
合金 B	850	500	空气+1%H <sub>2</sub> O	2.4	实例 3

表 4 的注释:

1. 《最新研制铁素体连接体钢的长期氧化状况及其与接触材料的兼容性》 (“Long term oxidation behavior and compatibility with contact materials of newly developed ferritic interconnect steel”, J.Piron-Abellan, F.Shemet, A.Gil, T.Ladwein, L.Singheiser & W.J Quadackers, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, edited by J.Huijsmans (2002) p.248.)

2. 《用于 SOFC 分隔器的铁素体 Fe-Cr 合金的发展》  
（“Development of Ferritic Fe-Cr Alloy SOFC separator”，T.Uehara,  
T.Ohno & A.Toji, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell  
Forum, Lucerne, Switzerland, edited by J.Huijsmans (2002) p.281.)

3. 《固体燃料电池中连接体铬化钢的腐蚀状况》（“Corrosion  
Behavior of Chromium steels for Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells”  
T.Fich Pedersen, P.B.Friehlin, J.B.Bilde-Sorensen, S.Linderoth, presented  
at the conference“Corrosion Science in the 21<sup>th</sup> Century”held at UMIST in  
July 2003.)

虽然对本发明及其实施例做了说明，但本领域技术人员应当理解，在不脱离本发明权利要求所限定的精神和范围的情况下，可以对其进行添加、修改、变化以及置换。

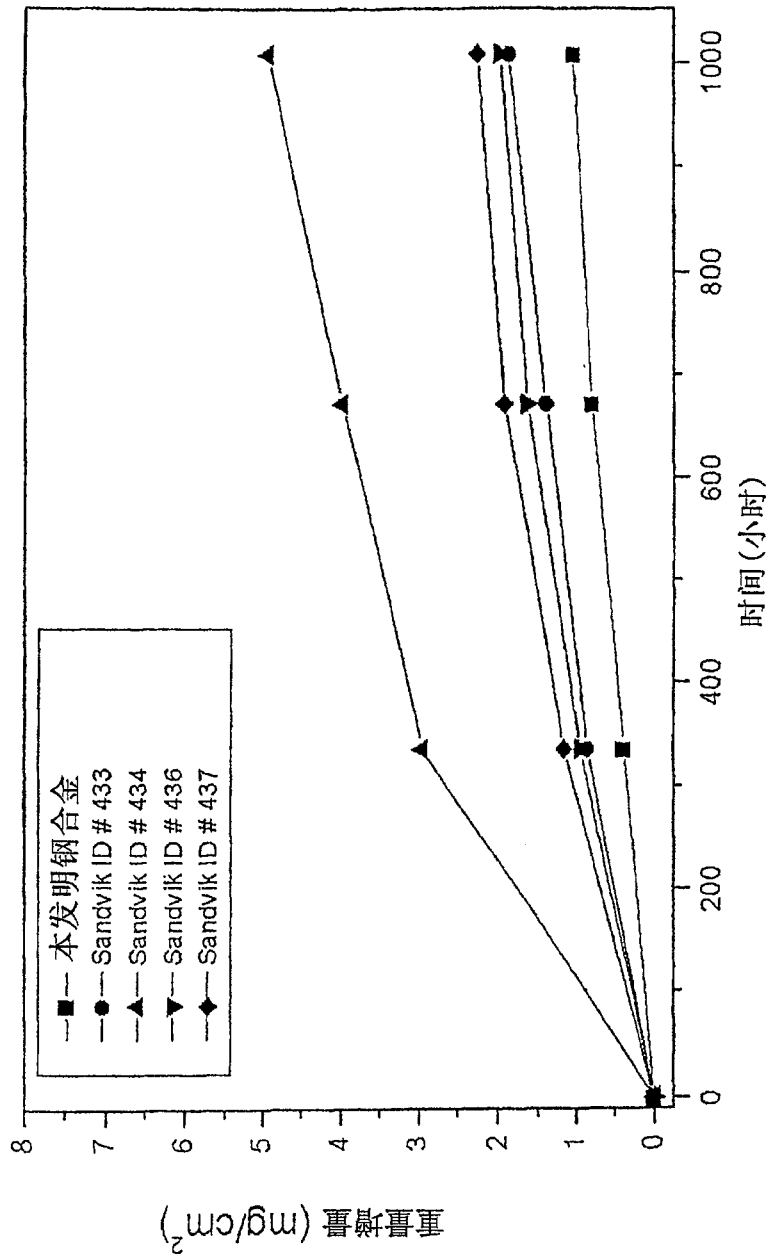


图1

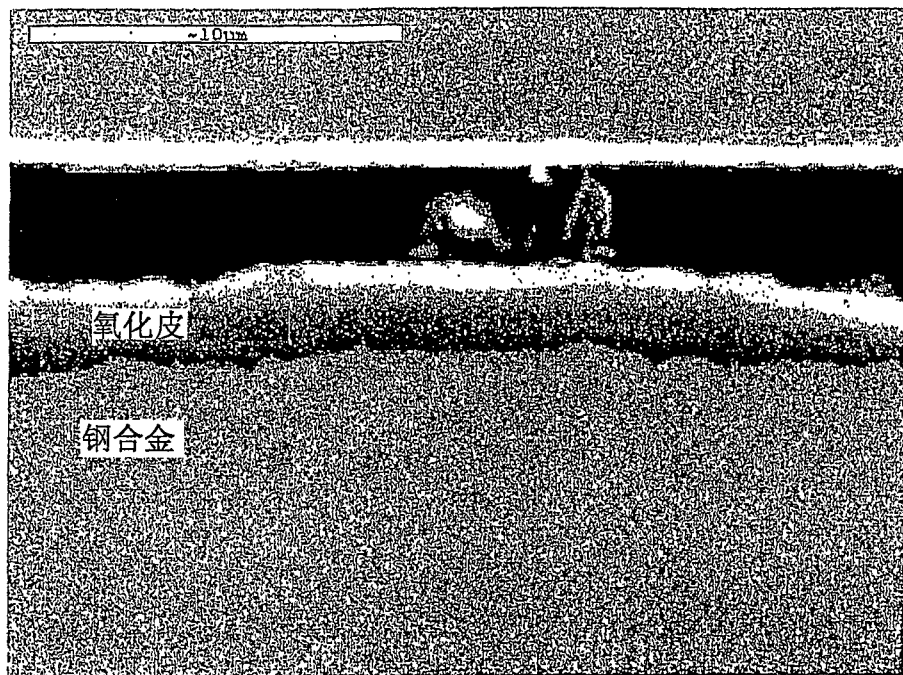


图2

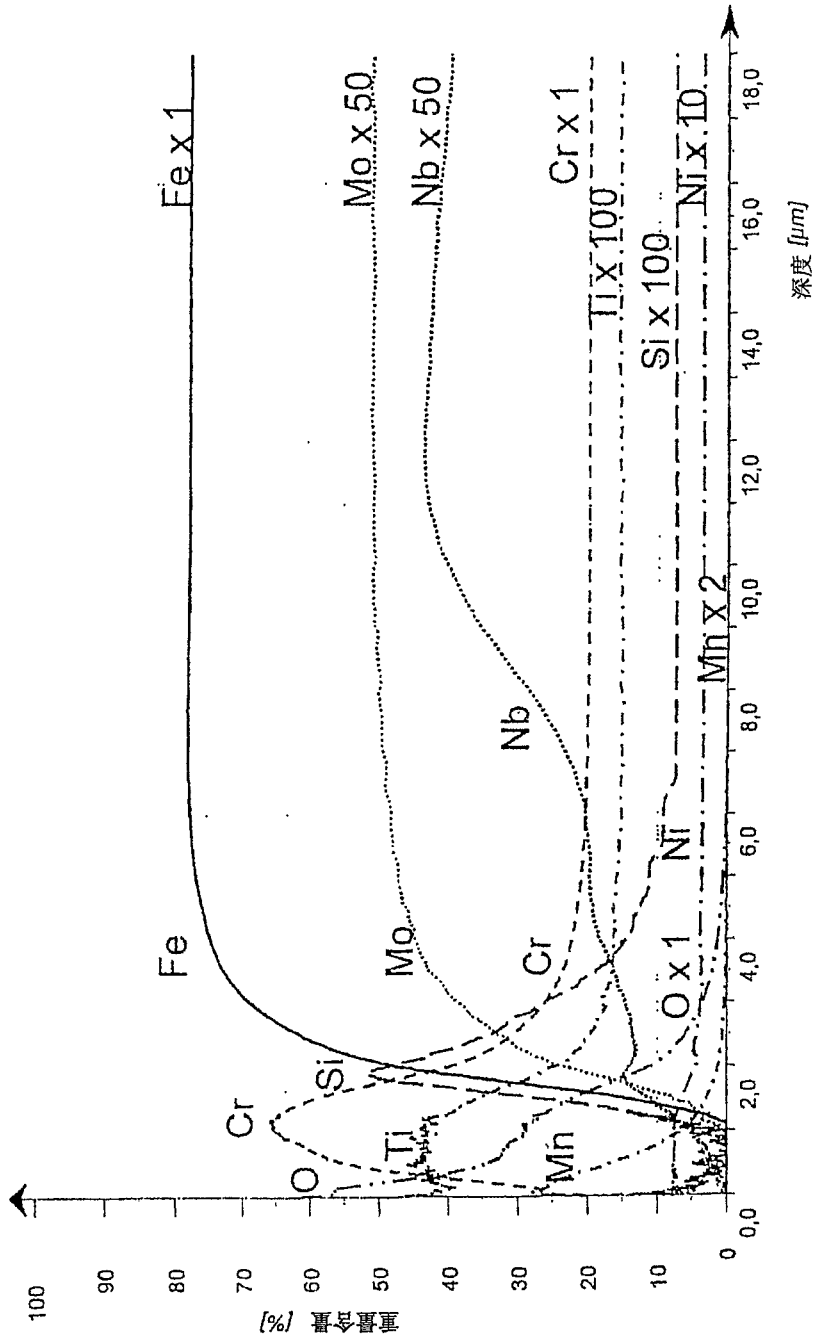


图3

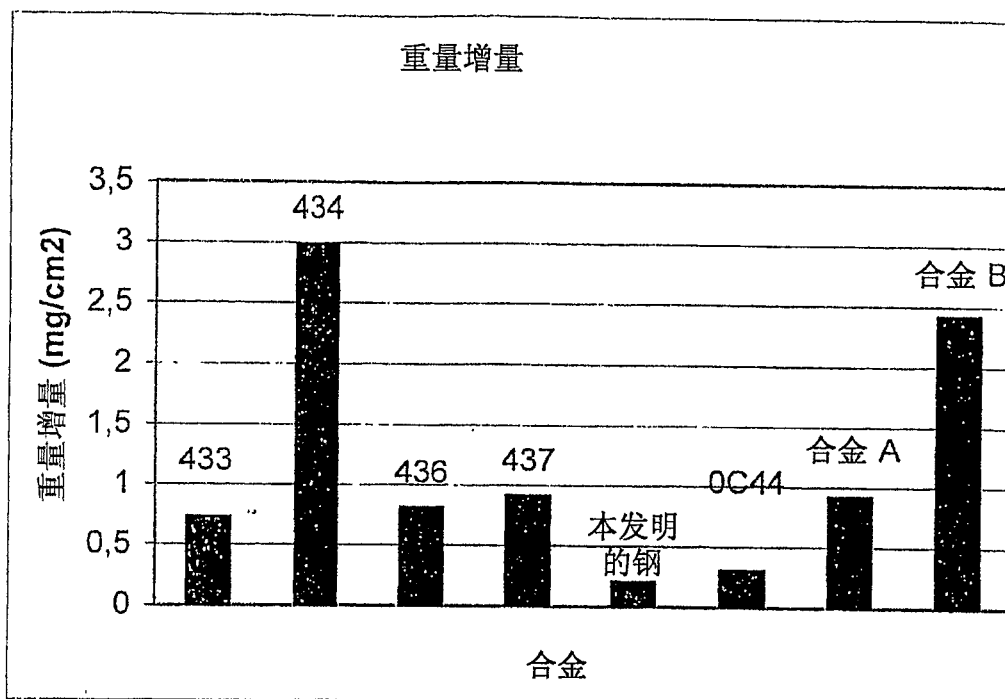


图4