

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780005703.1

[51] Int. Cl.

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/18 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 3 月 11 日

[11] 公开号 CN 101384743A

[22] 申请日 2007.1.31

[21] 申请号 200780005703.1

[30] 优先权

[32] 2006.2.18 [33] DE [31] 102006007598.6

[86] 国际申请 PCT/DE2007/000166 2007.1.31

[87] 国际公布 WO2007/093148 德 2007.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.15

[71] 申请人 于利奇研究中心有限公司

地址 德国于利奇

[72] 发明人 W·J·奎达克斯 L·尼沃拉克

P·J·恩尼斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 林 森

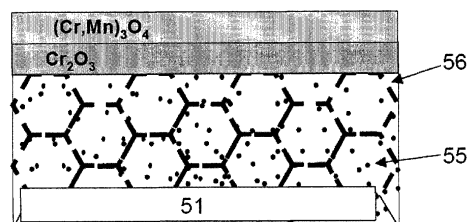
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

抗蠕变的铁素体钢

[57] 摘要

本发明涉及一种在 600 – 1000℃ 下特别抗蠕变的铁素体钢，其含 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 和/或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})$ 的金属间相的析出物。其中 M 是金属，特别是铌、钼、钨和/或钽。该析出物可在其制备时、在热处理时或在高温使用时形成。该金属由硅部分取代。由此与现有技术相比，可向钢中引入显著更多的增加抗蠕变性的析出物，而不会因而有损于该材料的抗氧化性。如果该合金还含铬，则该钢可制成形成氧化铬的钢，这种钢特别可用于高温燃料电池组中的双极板。该双极板可如此设计，以使其氧化物表面层具有优良的导电性且具有低的铬气化。



1. 一种铁素体钢，其包括含至少一种金属合金元素 M 的 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 型金属间相的析出物。
2. 权利要求 1 的钢，其特征在于，以铌、钼、钨或钽作为合金元素 M。
3. 权利要求 1-2 之一的钢，其特征在于这样的金属 M 以及硅的浓度，该浓度使得在 700°C - 900°C 温度可形成 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 型的金属间相。
4. 权利要求 1-3 之一的钢，其特征在于，合金中的 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 和/或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 析出物的含量为 1-8 体积%，优选 2.5-5 体积%。
5. 权利要求 1-4 之一的钢，其特征在于， $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 相和/或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 相的析出物的总和含 2-15 原子%硅。
6. 权利要求 1-5 之一的钢，其特征在于，合金中的镍和钴的浓度总和大于 0 质量%，但小于 4 质量%。
7. 权利要求 1-6 之一的钢，其特征在于，合金中的碳、氮、硫、硼和磷的浓度各大于 0 质量%，但小于 0.1 质量%，优选小于 0.02 质量%。
8. 权利要求 1-7 之一的钢，其特征在于，合金含 12-28 质量%铬，特别是 17-25 质量%铬。
9. 权利要求 8 的钢，其特征在于，合金含至少一种亲氧元素。
10. 权利要求 9 的钢，其特征在于，以钇、镧、铈、铈或铈作为亲氧元素。
11. 权利要求 9-10 之一的钢，其特征在于，合金的亲氧元素的总浓度为 0.01-1 质量%，特别是 0.05-0.3 质量%。
12. 权利要求 9-10 之一的钢，其特征在于，合金含氧化物分散体形式的亲氧元素。
13. 权利要求 12 的钢，其特征在于，合金中所述氧化物分散体的浓度为 0.1-2 质量%，特别是 0.4-1 质量%。
14. 权利要求 8-13 之一的钢，其特征在于，合金含元素 E，该元素在高于 500°C 下与 Cr_2O_3 在钢表面上形成 ECr_2O_4 型的尖晶石相。
15. 权利要求 14 的钢，其特征在于，元素 E 选自锰、镍、钴、铜。
16. 权利要求 14-15 之一的钢，其特征在于，合金的元素 E 的含量为 0.05-2 质量%，特别是 0.2-1 质量%。

17. 权利要求 1-16 之一的钢, 其特征在于, 合金的铝含量小于 1 质量%, 特别是小于 0.15 质量%。

18. 权利要求 1-17 之一的钢, 其特征在于, 合金添加的钛含量小于 0.2 质量%, 特别是小于 0.1 质量%。

19. 权利要求 1-18 之一的钢在燃料电池组中的用途。

20. 权利要求 1-18 之一的钢在供燃料电池组使用的双极板中的用途。

抗蠕变的铁素体钢

本发明涉及一种用于特别是供高温燃料电池使用的耐高温构件的抗蠕变的铁素体钢。

背景技术

高温燃料电池(固体氧化物燃料电池, SOFC)借助于氧化剂如氧或空气将燃料如氢、甲烷或一氧化碳的化学能直接转化为电能。该燃料通过固体电解质如钇-稳定的氧化锆与氧化剂分隔开。在 600-1000℃ 的电池运行温度下, 该固体电解质将氧离子从氧侧(阴极室)导向燃料侧(阳极室), 在那里氧离子与燃料反应。这时释放出可供外部用电器具使用的电子。

该固体电解质涂有多孔的有催化作用的电极材料。通常在燃料侧的阳极由用金属镍和钇-稳定的氧化锆制成的金属陶瓷组成。在氧侧的阴极通常由基于镧的钙钛矿组成。

因为各燃料电池仅给出数量级为 1 伏的低电压, 所以对于大多工业应用需将多个燃料电池相接通到一起。为此通常将多个电池叠加成所谓电池组。这时在两电池之间总还需要双极板(即也称为内接触)。该双极板将电流从一个电池导向下一电池, 并同时将该电池的阴极室气密性地与另一电池的阳极室分隔开。在大多现今讨论的 SOFC-平面电池-设计中, 该双极板还起电池中的气体分布作用, 并赋予电池以机械稳定性(EP 0338823 A1)。因此该双极板与厚度的数量级为 100 μm 的电解质和电极不同, 其厚度通常为几毫米。在较新的 SOFC-设计特别是在汽车或飞机中的移动式应用中, 为减轻重量该双极板已经呈明显较薄(0.3-1 mm)构造。

对双极板的要求是各式各样的。在高温下在一侧施加燃料和在另一侧施加氧时必须具有高的耐氧化性。此外, 其还要与电池的其它一部分由陶瓷制成的部件呈机械上的牢固相连。为了在温度交变下不会产生能破坏其它部件的机械应力, 该双极板必须具有与其余部件相适配的热膨胀系数(约 $10^{-12} \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。该热膨胀系数在各种情况下所需的准确值与各电池设计有关。在由阳极基材支承的电池中的热膨胀系数通常需比基于电解质-箔设计的电池设计的热膨胀系数要高。

铁素体铬钢原则上可满足这些要求组合。该材料在其表面上形成使材料内部防腐的基于 Cr_2O_3 的氧化层。但该层在高温燃料电池的高运行温度下通常是不稳定的。该层会剥落，其碎片会堵塞双极板的气体通道并会阻止气体流动。此外，该层还会随时间由进一步腐蚀而变厚，这使其导电性不断降低，从而使燃料电池组的输出功率不断降低。此外，如在阴极室存在的高的氧供入下，形成挥发性的氧化铬或氢氧化铬，该挥发性的氧化铬或氢氧化铬在阴极上或阴极与电解质的界面上起催化剂毒物的作用，并且电池功率进一步持续降低。

为稳定该氧化铬层，DE 4410711 C1 中公开了一种由形成氧化铬的合金制成的双极板，该双极板在导气面区域配置有铝保护层。该铝层于运行温度下在其表面形成 Al_2O_3 层，其保护氧化铬层免受腐蚀。但在该双极板情况下，电极和双极板之间的接触面区域由氧化铬层引起的导电性的有害降低仍然存在。

此外，从 EP 0410166A1 已知一种用于高温燃料电池导电的构件。该构件具有由金、钯或铂制成的不可氧化的金属外壳，该外壳具有高的导电性，且无材料经挥发而损失。但该部件在制造上非常昂贵，且不能确保长期运行的稳定性。

在 DE 4422624 A1 中描述了一种用于保护含铬物件的方法，在该方法中涂覆氧化性铬酸盐保护层。但该涂层方法的缺点是该双极板变得明显昂贵。此外该层在运行时在机械损伤情况下不具有可修复性。

在 DE 10025108 A1 中曾公开一种铁素体内接触材料的新型组合物。通过合金元素的特殊组合可在通常运行温度下在钢表面上形成氧化物层，该氧化物层具有小的生长速度、对金属基材的优异粘附性、高电导率以及小的铬挥发。为实现这种有利特性的组合，例如将合金元素铝和硅的最大浓度限制为非常小的值。因为这些元素在通常的钢生产中常作为除氧剂使用，所以有利的钢特性大多仅通过使用新的复杂的和由此昂贵的制备方法达到。

特别是在拟仅有较低内接触厚度(约 0.3-1 mm)、高运行温度(约 800°C 以上)和频繁的温度交变(在电池运行期间约几百次或甚至几千次温度交变)的电池组设计中，铁素体钢的特殊特性使得其特别不利。这种钢在高温下仅具有小的抗蠕变性。在机械应力如由氧化引起的机械应力下，其易于出现永久性的塑性变形。由此会使在两燃料电池之间的双极

板产生的气密性密封开裂，并使燃料电池组完全失效。

为提高抗蠕变性，通常通过合金化接合过渡金属、高熔点金属或轻金属。过渡金属常有害地引起材料的奥氏体化，这增加了膨胀系数并恶化抗氧化性。高熔点金属通常降低了材料的可延展性。轻金属甚至以非常低的浓度即 0.1-0.4 质量%存在通常也会恶化基于 Cr 的氧化覆盖层的保护特性和电导性。因此，由此方式得到的抗蠕变钢不适合作为高温燃料电池的内接触的结构材料。

发明目的及解决方案

因此，本发明的目的是提供一种铁素体钢，其适合用作高温燃料电池的内接触的结构材料，并在 600℃以上温度具有优于现有技术所用的钢的抗蠕变性。

本发明的另一目的是提供一种由所述铁素体钢制备的在频繁温度交变下呈持久气密性的双极板以及在高温和频繁温度交变下具有更长使用寿命的燃料电池组。

本发明的目的是通过主权利要求的钢及通过副权利要求的该钢在双极板和燃料电池组中的用途实现的。其它有利的方案列于与此相关的从属权利要求中。

发明内容

铁素体钢包括含至少一种金属合金元素 M 的 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 型的金属间相的析出物。该金属间相可在钢制备时已形成。但该相也可在 600-1000℃之间温度下的该钢其后的热处理后或在其后使用中形成。原则上各种金属均适合作为合金元素 M，该金属与铁一起形成 Fe_2M 或 Fe_7M_6 型的金属间相，特别是铌、钼、钨或钽。也可应用多种金属 M 的组合。

已知按现有技术合金化结合入这类金属本身由于两个互相独立的物理作用机理而使得该钢不适用于高温燃料电池。一方面 Fe_2M 或 Fe_7M_6 型的析出物具有非常不足的耐氧化性。由此在高温下形成局部快速生长的氧化物。另一方面在合金基质中存在的元素 M 嵌入 Cr-氧化物层中，并由此大大增加了其生长速度。

根据本发明，在金属间相中的金属 M 部分由硅所取代。该金属间相

的化学通式为 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 型。令人意外地发现, 在高温下该所述金属间相的耐氧化性明显增加, 特别是在与高温燃料电池的运行气氛相接触时。同时抑制了该金属 M 在 Cr-氧化物层中的有害嵌入。

此外还发现, 该硅作为轻金属合金元素在取代金属 M 时通常不显示出其由现有技术已知的有害作用, 这是因为硅溶于该金属间相中。该现有技术的有害作用是由硅在高温下的内氧化引起的。

内氧化意指在合金表面上的氧化物外覆盖层下形成合金内的氧化物析出物。

内氧化的结果是在氧化铬覆盖层中通过体积增加产生金属夹杂物, 并在该氧化铬下形成部分穿透的 Si-氧化物层。该硅的有害作用在本发明的以硅取代金属 M 的情况下受到抑制, 只要最多仅添加可以完全溶解在金属间相中的那么多的硅即可。对此硅和金属 M 间的多大量比是最合适的要取决于金属 M 的选择以及基材的组成。对具体的应用可由专业人员以合理数量的实验求取。

通过本发明的以硅取代金属 M, 在高温燃料电池应用中可在铁素体合金基质中引入比按含 Fe_2M 或 Fe_7M_6 的现有技术的那些更多的金属间相 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 析出物, 以有利于达到更高的抗蠕变性。与不含 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 型的析出物的合金相比, 该析出物明显增加了抗蠕变性。

作为典型实例可提及含 22 质量%铬和 0.4 质量%锰的铁素体钢。在 700°C 下该钢于 10 MPa 负荷下经 1000 h 的永久蠕变延伸为 1.5%。通过以仅 1 质量%的量加入元素 M 如铌和/钨与加入 0.3 质量%的硅相组合, 在相同的铬含量和锰含量下该钢的永久蠕变延伸降低至 0.06%, 也即降低了到原来的约 1/25。

按现有技术, Fe_2M 或 Fe_7M_6 型的析出物的最大允许含量是非常有限的。 Fe_2M 和 Fe_7M_6 型析出物的耐氧化性缺乏使在高温燃料电池中应用该钢时会形成生长极快的氧化层。这对形成氧化铬的钢是特别不利的, 因为局部阻止了在 Cr-基上的保护性氧化物覆层的形成或加速了生长速率。由此总的看来该材料有小的耐腐蚀性。在合金中的 Fe_2M 和/或 Fe_7M_6 的含量必须在提高抗蠕变性和降低耐氧化性之间找到折衷点。本发明用硅局部取代金属 M 消除了由这种折衷点导致的最大可能的抗蠕变性的限制。

该钢有利地含这种浓度的金属 M 和硅：即在 700℃-900℃下可形成 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 型的金属间相。该温度范围相当于现代高温燃料电池所力求的运行温度，因此从技术上看是特别合适的。由已知相图可得出为此需要多大量的金属 M。例如为在 700-900℃温度范围内形成 Fe_2Nb 相，则在合金中需至少约 0.2 质量%的铌。为在 800℃下形成 Fe_2W 相，则在合金中需至少约 3 质量%的钨。如果存在这种有利浓度的金属 M 和硅，则该金属间相在钢首次于高温燃料电池的运行中产生。但是如前所述，备选地，其也可在钢制备时直接形成。

该合金应含 1-8 体积%，优选 2.5-5 体积%的 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 和/或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 的析出物。含量低于此范围时抗蠕变性提高在技术上不明显。相反，含量高于此范围通常导致合金的不合意的脆化。

$\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 相和/或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 相的析出物总和应含 2-15 原子%硅。在 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 或 $\text{Fe}_7(\text{M}, \text{Si})_6$ 相中的硅含量低于 2 原子%时，该金属间相的耐氧化性不足。当硅含量大于 15 原子%时超过了硅在金属间相中的溶解度限值，以致逐渐再出现硅作为合金元素时的已知缺点，因为硅发生内氧化。在金属间相中 2-15 原子%的合适范围的硅含量例如在应用铌作为唯一金属 M 时是通过硅与铌的质量比为 0.08-1，优选 0.1-0.4 实现的。如于 800℃下应用时，在含 22 质量%铬和加入 0.6 或 0.25 质量%的铌和硅的铁素体钢中会形成其中硅含量约为 7 原子%的 $\text{Fe}_2(\text{Nb}, \text{Si})$ 型的析出物。所有析出物的总和在钢中的含量的约为 1 体积%。

除上述的用于提高抗蠕变性的措施外，还可用下面所述的有利措施使其作为高温燃料电池的内接触的结构材料的特性最佳化，而同时不损害本发明所取得的较高抗蠕变性。

在合金中的镍和钴的浓度总和有利地大于 0 质量%，但小于 4 质量%，优选小于 1 质量%。由此防止该合金在如高温燃料电池所处的高温下过渡到奥氏体结构。

在合金中的碳、氮、硫、硼和磷的浓度有利地各大于 0，但小于 0.1 质量%，优选小于 0.02 质量%。这些元素属于铁素体钢中通常存在的合金元素和杂质。较多加入这些合金元素通常引起材料脆化，特别是合金晶界的脆化。

该合金有利地含 12-28 质量%，优选 17-25 质量%的铬。然后该钢变为氧化铬形成剂。在高温特别是高温燃料电池的高温下，在铬基上形成

保护性氧化物覆盖层。通过该覆盖层特别是在燃料电池的氧化气氛中可保护钢免受腐蚀。形成覆盖层所需的铬含量依使用该钢的运行温度而定,并可由专业人员以合理数量的实验求取。其趋势为较高运行温度需较高铬含量。

该覆盖层在高温燃料电池中是特别有利的,因为在 600-1000℃的通常运行温度下其会自行形成。由此在有缺陷情况下可自动再修复。如果该电池由启动和停运经受频繁温度交变时这是特别有利的。在此条件下提高了燃料电池的使用寿命。

通过该铬含量也可调节钢的热膨胀系数。如果由该钢制成用于燃料电池组的内接触板(双极板),那么是特别有利的。在这种电池组中即板的一侧与一个电池的阴极材料且板的另一侧与另一个电池的阳极材料呈机械紧固相连。如果该双极板的膨胀系数与阴极材料或阳极材料的膨胀系数的差别太大,则会产生大的机械应力。该机械应力可引起阴极、阳极或电池阴极和阳极之间所存在的固定电解质断裂,从而导致电池失效。以含铬作为唯一的主要合金元素的铁素体钢在 800℃-室温之间的热膨胀系数在铬含量为 9%时通常为约 $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,在铬含量为 22%时为约 $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

在氧化铬形成剂情况下,该合金有利地含至少一种亲氧元素如钇、镧、铈、钕或钆。在合金中亲氧元素的总浓度可为 0.01-1 质量%,优选 0.05-0.3 质量%。一种亲氧元素的加入或多种亲氧元素的组合加入降低了铬基上氧化物覆层的生长速率和改进了其粘附性。这是有利的,因为高生长速率导致薄组件的壁厚快速减小。此外,该临界厚度还会由于高生长速率导致在短时间后就已经出现氧化物层剥落,这使在高温燃料电池中的窄气体通道中的气流受阻到不可接受的程度。

该合金还可含氧化物分散体形式的亲氧元素如 Y_2O_3 、 La_2O_3 或 ZrO_2 。在合金中各氧化物分散体的浓度应为 0.1-2 质量%,优选 0.4-1 质量%。与以金属形式引入相比,该氧化物分散体的优点是,由此提高了耐高温性。含氧化物分散体的钢例如可用粉末冶金法制备。

该合金有利地含元素 E,其在 500℃以上温度与 Cr_2O_3 一起在钢表面上形成 ECr_2O_4 型的尖晶石相。这类元素的实例是锰、镍、钴和铜,其中锰经证实是特别适合的。合金中元素 E 的浓度应为 0.05-2 质量%,优选 0.2-1 质量%。通过尖晶石的形成该工件气化掉的挥发性铬化合物

的量比形成纯-铬氧化物覆层的工件更小。这种挥发性络化合物在高温燃料电池中是特别不理想的，因为其作为催化剂毒物持续性地降低电池功率。通过在氧化铬层上形成尖晶石，例如在 800℃ 下于湿空气中的挥发性的络化合物的气化减少到原来的 1/5-1/20。

在本发明的另一有利的方案中，该合金含小于 0.5 质量%，优选小于 0.15 质量%的铝。由此可防止于高温下在钢中铬-基上的氧化物覆层下面区域特别是在合金晶界处形成氧化铝夹杂物。要避免该夹杂物，因为其不利地影响钢的机械特性，此外由于体积增加在铬氧化物层中形成金属夹杂物。该金属夹杂物又有害于该铬氧化物层的保护特性。

此外由于小的铝含量，特别可防止在钢的表面上形成富铝的电绝缘氧化物层。如果由该钢制成用于燃料电池组的双极板，则这类氧化物层是特别不利的。由燃料电池组产生的电流必须流过电池组的整个双极板。因此在该板上的绝缘层会增加该电池组的内阻，并大大降低功率输出。

该合金有利地含小量的钛添加，即小于 0.2 质量%，优选小于 0.1 质量%。在该低浓度情况下，在高温下于氧化铬覆层下面形成特别细分布的氧化钛颗粒。该颗粒使材料固定在该区域内，由此通过氧化感生的应力抑制表面的隆起。在较高钛浓度情况下也会出现与高铝含量情况相似的不利效应。

在本发明范围中已知，由本发明的钢制成的双极板可特别有利地用于燃料电池组中，特别是用于燃料电池组的双极板中。本发明的钢可如此定制：以使该板在高温燃料电池的典型运行温度下是耐氧化的、具有优良的导电性(包括在表面上形成的氧化物层)和具有挥发性铬化合物(氧化铬和/或羟基氧化铬 (Chrom-oxy-hydroxid))的低气化速率。此外，该钢还具有低的热膨胀系数(类似于高温燃料电池中的陶瓷部件)。通过常用方法可进行热成形和冷成形或机械加工。已经看出，基于该有利的特性可大大提高燃料电池组的功率输出和使用寿命，所述燃料电池组配置有由本发明的钢制成的双极板。

这里所述的钢也可用于其它技术领域，这些领域需要高的耐氧化性/耐腐蚀性和高的抗蠕变性，并兼有在运行时所形成的氧化铬层的高导电性，可能还有低的铬气化要求。例如其可用于液态金属和熔体中的电极或电极支架。此外，通过其特性的特定组合可用作烟道气中电过滤器的

结构材料以用作陶瓷加热元件（如基于硅化钼（Molybdän-Silizid）或碳化硅的加热元件）的加热元件材料或集电器。该材料也可用于氧检测器如 λ -探针中。另一应用领域是电站中的蒸汽导管。该新材料可取代现今使用的铁素体 9-12%铬钢，特别是为了提高效率要将运行温度从目前常用的 500-550℃提高到 600-700℃的情况下。

具体实施方式

下面按实施例及附图详述本发明，但本发明的主题不局限于此。

附图说明

图 1 示出在由铁、铬、锰和镧制成的合金 11 上的氧化物层 13。

图 2 示出在由加有钛的铁、铬、锰和镧制成的合金 21 上的氧化物层 13。

图 3 示出在由加有钛和通过硅取代的铁、铬、锰和镧制成的合金 31 上的氧化物层 13。

图 4 示出在由铁、铬、锰、镧、铌和钨制成的合金 41 上的氧化物层 13，其具有设置在氧化物层 13 与合金 41 之间的富铌氧化物层 47。

图 5 示出在由通过硅取代的铁、铬、锰、镧、铌和钨制成的合金 51 上的氧化物层 13。

图 6 示出合金晶界上的 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 型析出物(56)和在合金晶粒中的 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 型析出物(55)。

下列示出的用于内接触合金(双极板)的组合物在其膨胀系数、抗蠕变性、耐氧化性和氧化物覆层的导电性方面是特别有利的。其中百分比含量均为质量百分比。

1. 铁-基, 21-23%铬, 0.2-0.6%锰, 0.05-0.15%镧, 0.4-1%铌, 0.3-0.6%硅, 小于 0.1%铝, 0.001-0.02%碳。
2. 铁-基, 21-23%铬, 0.2-0.6%锰, 0.05-0.15%镧, 0.4-1%铌, 0.3-0.6%硅, 0.04-0.1%钛, 小于 0.1%铝, 0.001-0.04%碳。
3. 铁-基, 21-23%铬, 0.2-0.6%锰, 0.05-0.15%镧, 0.2-0.6%铌, 1.5-3.5%钨, 0.3-0.6%硅, 小于 0.05%铝。
4. 铁-基, 21-23%铬, 0.2-0.6%锰, 0.05-0.15%镧, 0.2-0.6%铌, 1.5-3.5%钨, 0.3-0.6%硅, 0.04-0.1%钛, 小于 0.08%铝, 0.001-0.01%碳。

5. 铁-基, 21-23%铬, 0.2-0.6%锰, 0.05-0.15%镧, 3.0-5.0%钨, 0.1-0.6%硅, 0.02-0.1%钛, 小于 0.08%铝, 0.001-0.01%碳。

6. 铁-基, 21-23%铬, 0.2-0.6%锰, 0.05-0.15%镧, 5.0-7.0%钨, 0.2-0.8%硅, 0.02-0.1%钛, 小于 0.08%铝, 0.001-0.01%碳。

该新型合金的微观结构情况和氧化物生长速率的影响在此再按第 4 点所述合金来阐述。

图 1 示出具有合金晶界 12 的含 21-23%铬, 0.2-0.6%锰和 0.05-0.15%镧的铁基合金 11 上的氧化物层 13。该由 Cr_2O_3 和 Cr_2MnO_4 组成的氧化物层 13 在 800°C 下于空气中形成。

图 2 示出合金 21 上的氧化物层 13, 与图 1 的合金 11 不同, 其加有 0.02-0.1%钛。由此在 Cr_2O_3 层下面形成氧化钛的内氧化细粒。

图 3 示出合金 31 上的氧化物层 13, 与图 2 的合金 21 不同, 其还含 0.3-0.6%硅。由于加硅在合金和氧化物之间的界面上和附近形成 SiO_2 析出物。其不合意地引起金属夹杂物 34 的形成, 并增加了氧化速率。该氧化物层明显厚于图 1 和 2 中的氧化物层。如果在无钛合金(见图 1)中加 0.3-0.6%硅, 也会形成金属夹杂物和增加氧化速率。

图 4 示出合金 41 上的氧化物层 13, 与图 1 的合金 11 不同, 其还加有 0.2-0.6%铌和 1.5-3.5%钨。在氧化物层 13 和合金 41 之间存在富铌氧化物层 47。通过加入铌和钨在合金晶粒中形成 Fe_2M 型析出物 45。在合金晶界上形成 Fe_2M 型析出物 46, 由此该合金产生较高的抗蠕变性。但不利的是氧化速率大大加快。相同时效时间后, 在合金 41 上的氧化物层明显厚于合金 11 上的氧化物层。再掺杂以 0.02-0.1%钛会产生如图 2 和 3 所示的内氧化细粒。

图 5 示出具有在合金 51 上的氧化物层 13 的本发明的方案, 与图 1 的合金 11 不同, 其加有 0.2-0.6%铌, 1.5-3.5%钨和 0.3-0.6%硅。由此在合金晶粒中形成 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 型析出物 55。在合金晶界上形成 $\text{Fe}_2(\text{M}, \text{Si})$ 型析出物 56, 由于析出物 55 和 56 该合金产生较高的抗蠕变性。与图 4 的合金 41 不同, 通过加入元素 Nb 和 W 的氧化速率与图 1 的合金 11 相比并未增加。相同时效时间后, 图 5 的合金 51 上的氧化物层的厚度与图 1 的合金 11 上的氧化物层的厚度相似。再掺杂以 0.02-0.1%钛会产生如图 2 和 3 所示的内氧化细粒。

图 6 示出图 5 的析出物 55 和 56 的扫描电子显微镜照片。

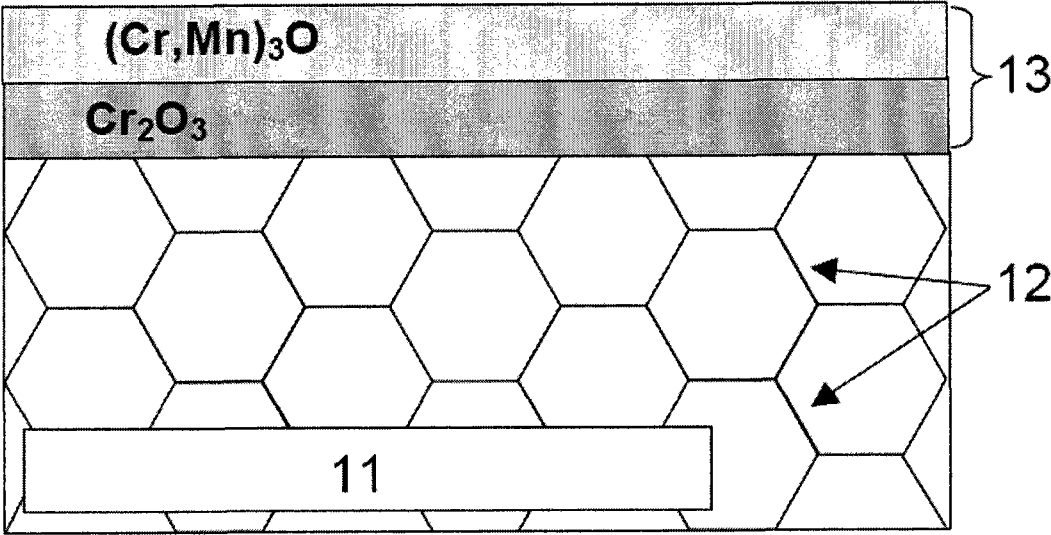


图 1

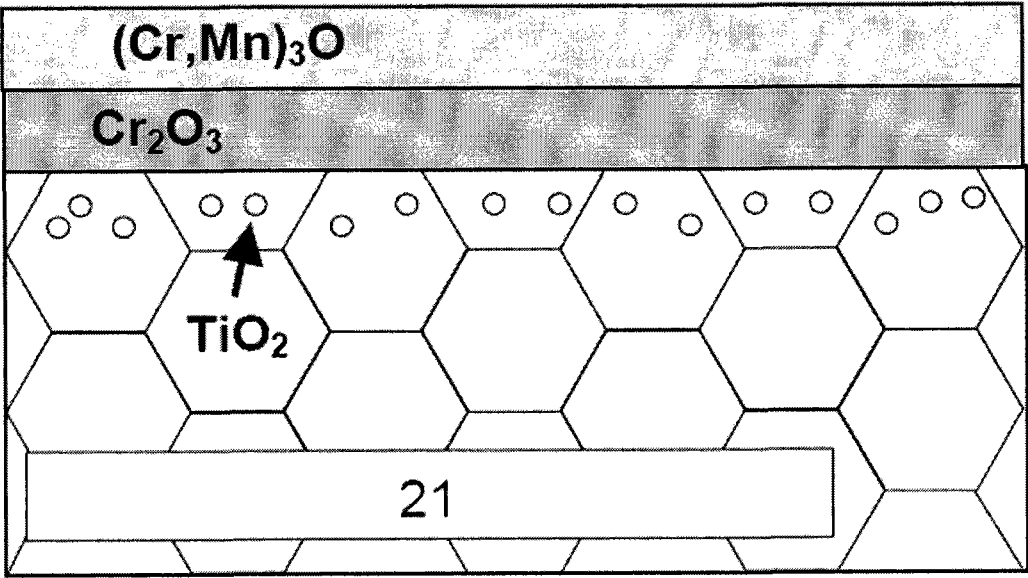


图 2

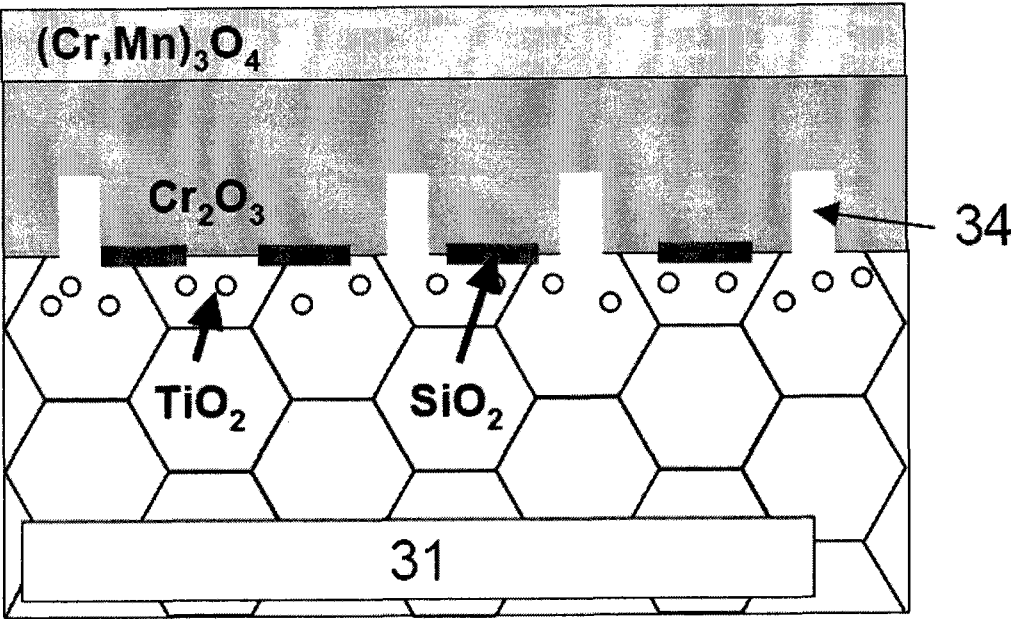


图 3

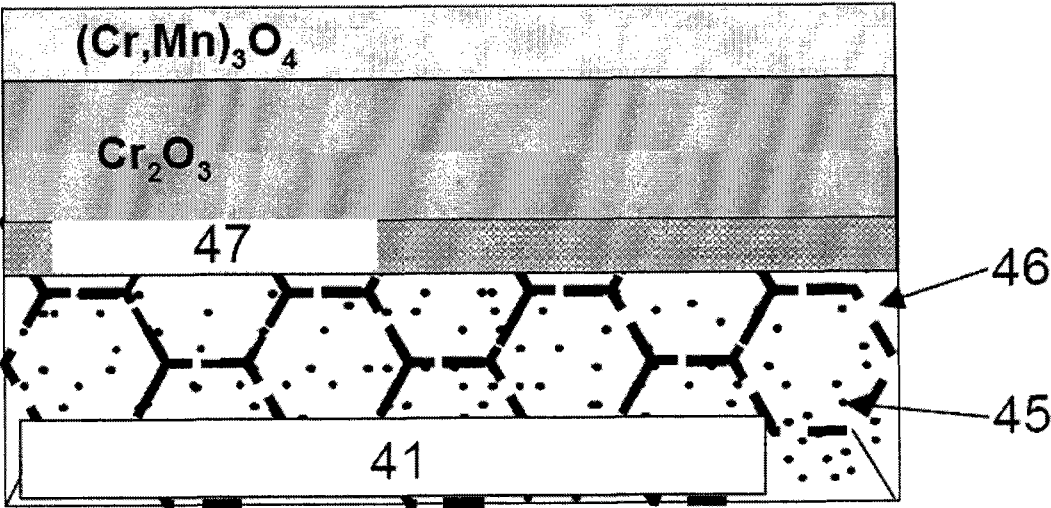


图 4

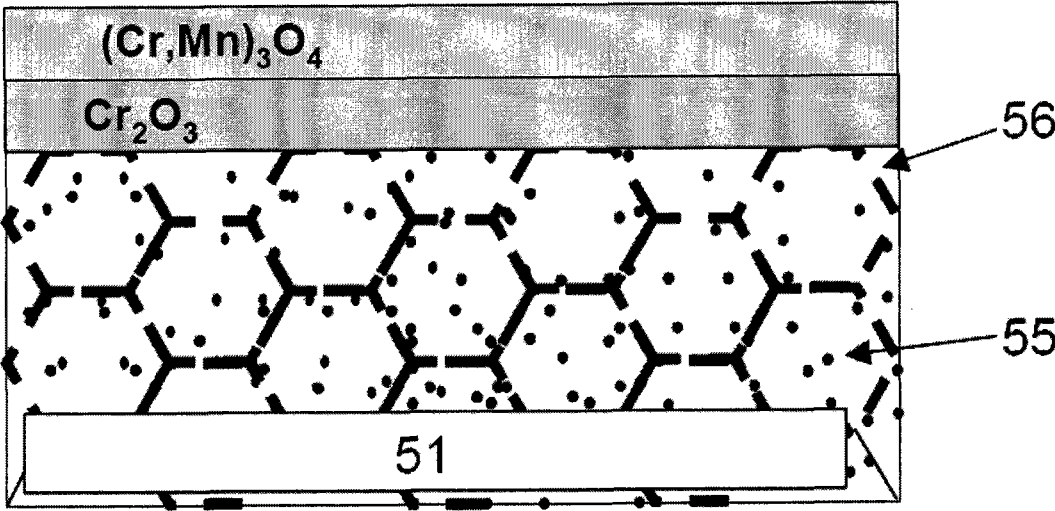


图 5

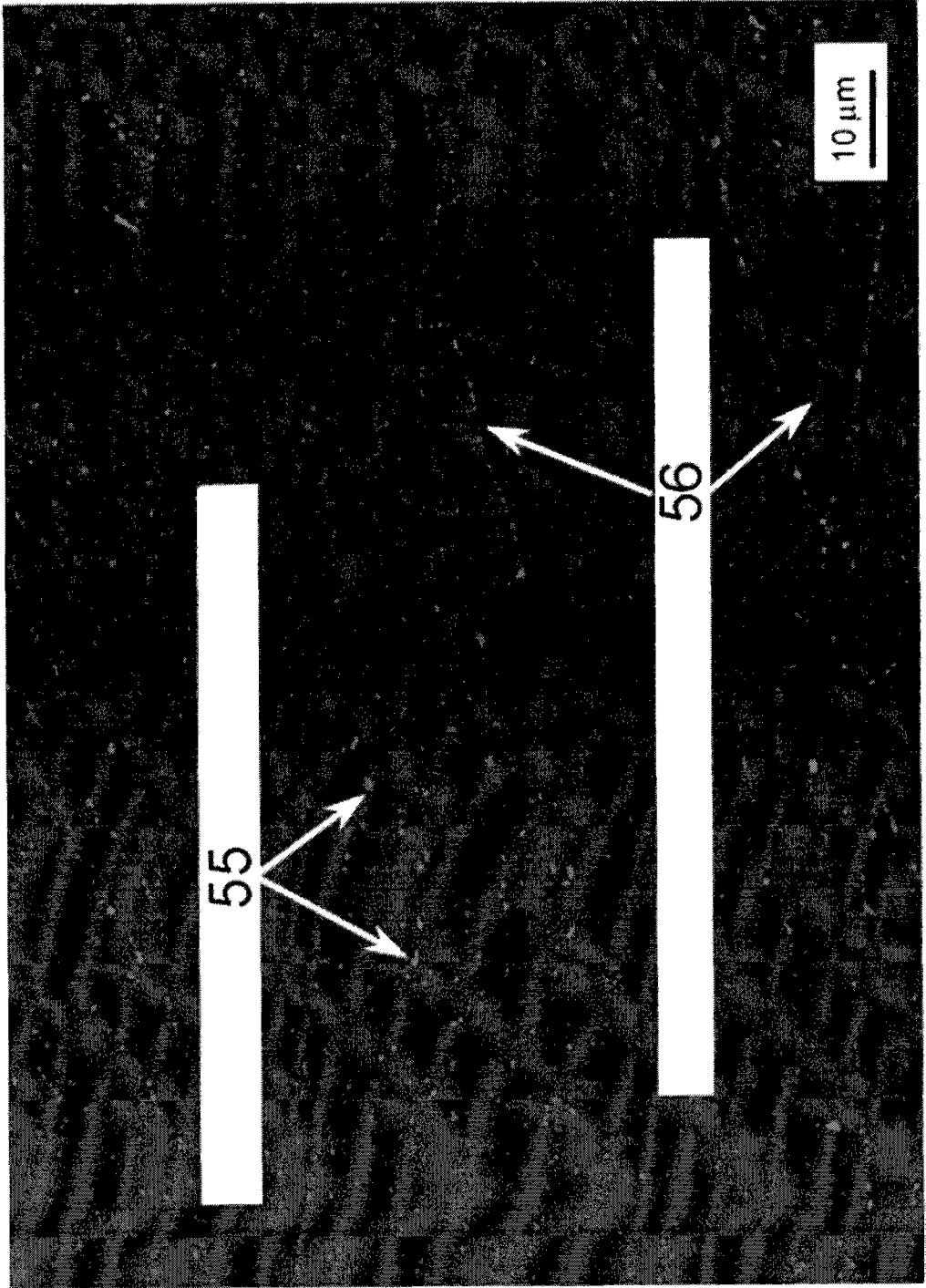


图 6