

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5133988号
(P5133988)

(45) 発行日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)

(24) 登録日 平成24年11月16日 (2012. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 38/00 (2006. 01)

C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z

C 2 2 C 38/50 (2006. 01)

C 2 2 C 38/50

H 0 1 M 8/02 (2006. 01)

H 0 1 M 8/02 B

H 0 1 M 8/12 (2006. 01)

H 0 1 M 8/02 Z

H 0 1 M 8/12

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-521723 (P2009-521723)
(86) (22) 出願日 平成19年7月13日 (2007. 7. 13)
(65) 公表番号 特表2009-544850 (P2009-544850A)
(43) 公表日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)
(86) 国際出願番号 PCT/SE2007/050526
(87) 国際公開番号 W02008/013498
(87) 国際公開日 平成20年1月31日 (2008. 1. 31)
審査請求日 平成21年7月3日 (2009. 7. 3)
(31) 優先権主張番号 0601613-3
(32) 優先日 平成18年7月26日 (2006. 7. 26)
(33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)
(31) 優先権主張番号 06117901.6
(32) 優先日 平成18年7月26日 (2006. 7. 26)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 507226695
サンドビック インテレクチュアル プロ
パティー アクティブボラード
スウェーデン国, エスイー 8 1 1 8 1
サンドビッケン
(73) 特許権者 507176622
トプセ フュエル セル アクティーゼル
スカブ
デンマーク国, デーコー 2 8 0 0 リュ
ンビュー, ニメルバイ 5 5
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェライト系クロム鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量 % で :

C 最高 0 . 1
S i 0 . 1 ~ 1
M n 最高 0 . 6
C r 2 0 ~ 2 5
N i 最高 2
M o 0 . 5 ~ 2
N b 0 . 3 ~ 1 . 5
T i 最高 0 . 5
Z r 最高 0 . 5
R E M 最高 0 . 3
A l 最高 0 . 1
N 最高 0 . 0 7

残部 F e および不可避不純物、

ただし、Z r + T i の含有量は少なくとも 0 . 2 %、
を含むフェライト系クロム鋼。

【請求項 2】

0 . 5 ~ 1 . 8 % の M o を含む請求項 1 に記載のフェライト系クロム鋼。

【請求項 3】

0.3～1.0%のNbを含む、請求項1または2に記載のフェライト系クロム鋼。

【請求項 4】

0.20～0.35%のZr+Tiを含む、請求項1～3のいずれかに記載のフェライト系クロム鋼。

【請求項 5】

最高で0.3%のTiを含む、請求項1～4のいずれかに記載のフェライト系クロム鋼。

【請求項 6】

0.2～0.3%のZrを含む請求項4または5に記載のフェライト系クロム鋼。

10

【請求項 7】

REMの添加を全く含まない、請求項1～6のいずれかに記載のフェライト系クロム鋼。

【請求項 8】

Siに富む粒子を含む、請求項1～7のいずれかに記載のフェライト系クロム鋼。

【請求項 9】

前記のSiに富む粒子がさらにMoおよびNbを含む、請求項8に記載のフェライト系クロム鋼。

【請求項 10】

重量%で、組成が、

20

Si 0.2

Mn 0.3

Cr 22

Mo 1

Nb 0.4

Zr 0.3

Ti 0.05

残部 Feおよび不可避不純物

であるフェライト系クロム鋼。

【請求項 11】

30

請求項1～10のいずれかに記載のフェライト系クロム鋼の燃料電池への使用。

【請求項 12】

請求項1～10のいずれかに記載のフェライト系クロム鋼でできた配線素子を含む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全体的にフェライト系クロムステンレス鋼に関する。さらに、本発明は、固体酸化物燃料電池（SOFC）などの燃料電池における前記鋼の使用に関する。特に、本発明は、固体酸化物燃料電池の配線（相互接続）またはセパレータ（バイポーラプレート）としての使用または導電性表面が必要な他の高温用途に好適なフェライト系クロム鋼に関する。

40

【背景技術】

【0002】

固体酸化物燃料電池は500℃から900℃までの高温で作動し、電池内の材料は燃料として使用される腐食性気体に曝される。したがって、SOFC用途に材料を選択する場合、熱膨張、耐食性、機械的性質などのいくつかの性質を考慮しなければならない。SOFC中の配線のための鋼の熱膨張は、熱サイクルの間アノード、電極およびカソードをつくるセラミック部品のいずれかの亀裂を防ぐため、これらの部品の熱膨張と厳密に合っている必要がある。配線材料は良好な耐食性も持ち、セルの全体的な抵抗を上げる厚すぎる

50

酸化物スケールの成長を防ぐ必要がある。さらに、形成された酸化物スケールは、薄いとしても導電性でなくてはならず、Alなどの絶縁性酸化物形成元素(oxide former)は鋼中に避けなければならない。鋼の機械的強度は、組み立てた際に燃料電池スタック全体の安定性を与えるであろう。

【0003】

フェライト系クロム鋼は一般的に、高温耐食性を高く要求される用途に使用されている。このタイプの鋼の熱膨張は、燃料電池の電解質として使用される通常の物質であるイットリウム安定化ジルコニウム(YSZ)などの、SOFCスタックに使用される電気活性セラミック物質の熱膨張に近く、したがってこの用途に適当な選択肢と考えられる。

【0004】

鋼の配線材料上に形成される酸化物スケールが熱サイクルにより剥落(spall off)またはひび割れしないことが望ましいが、その理由はこれが鋼の望ましくない壊滅的な腐食を起こすことがあるからである。これは、材料の表面上に形成される酸化物スケールが材料に対して良好な密着性を持たなければならないことを意味する。酸化物スケールは良好な導電性も持たなくてはならず、酸化物スケールがより厚くなると電気抵抗が増すから燃料電池の寿命の間にあまりに厚く成長してはならない。形成された酸化物は、SOFC中で燃料として使用される気体に化学的に耐性を持たなければならない、すなわち、オキシ水酸化クロムなどの揮発性金属含有種は全く形成されてはいけなない。オキシ水酸化クロムなどの揮発性種はSOFCスタック中の電気活性セラミック材料を汚染し、燃料電池の効率を低下させる。

【0005】

市販のフェライト系クロム鋼のほとんどは、合金元素としてアルミニウムおよび／またはケイ素を添加されている。これらの合金元素は、SOFCの使用温度で Al_2O_3 および／または SiO_2 を形成する。これらの酸化物はどちらも電気絶縁性酸化物であり、セルの電気抵抗を上げ燃料電池効率を低下させる。そのため、形成された酸化物スケールの良好な導電性を確保するめに、AlおよびSi含有量が低いフェライト鋼が開発されてきた。これらの新しく開発された鋼は合金元素として通常マンガンも添加されている。鋼にMnを加えると、形成された酸化物スケール中にクロム酸化物に基づくスピネル構造の形成が引き起こされるであろう。しかし、一般的にMnは鋼の耐食性に悪い影響を持つので、鋼中のMn含有量を注意深く低レベルで監視するのが望ましい。鋼中のMnの濃度が高すぎると、激しい高温腐食により厚い酸化物スケールの成長につながるであろう。

【0006】

Mnに加え、これらの新しく開発された鋼のいくつかは、III族元素、すなわちSc、LaおよびYおよび／または他の希土類元素(REM)が合金元素として添加されている。La、YまたはREMの添加により、高温での材料の寿命が延びる。La、YおよびREMなどの強力な酸化物形成元素は、形成される Cr_2O_3 スケール中の酸素イオン移動度を低下させると言われており、酸化物スケールの成長速度の低下につながるであろう。

【0007】

SOFCに使用されるクロム鋼の1例は米国特許出願US 2003/0059335に記載されており、この鋼は、12～28%のCr、0.01～0.4%のLa、0.2～1.0%のMn、0.05～0.4%のTi、0.2%未満のSiおよび0.2%未満のAlを含む。

【0008】

EP 1600520 A1は、SOFCに使用するクロム鋼の他の例を開示しており、この鋼は、20～25%のCr、0.5%までのMn、0.001～0.1%のZr+Hf、0.4%までのSiおよび0.4%までのAlを含む。

【0009】

また、特許出願EP 1298228 A2にSOFCに使用する鋼が記載されている。この鋼は、15～30%のCr、1.0%以下のMn、1%までのSiおよび0.5%までのY、0.2%までのREMおよび1%までのZrの少なくとも1つを含む。

【0010】

S O F C用のフェライト系鋼のさらに他の例は、U S 6, 2 9 4, 1 3 1 B 1に記載されている。鋼は1 8 ~ 2 8 . 5 %のC r、0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 0 %のM n、0 . 1 %までのS iおよび0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 0 %のR E Mを含む。

【0011】

さらに、S O F Cに使用されるフェライト系鋼は、Leszek Niewolakらの "Development of High Strength Ferritic Steel for Interconnect Application in SOFCs"、7th European SOFC Forum、Session B08、Wednesday 5 July 2006、16:45h、File No.B084に開示されている。高C rフェライト系鋼にN bおよびWを添加すると、微細に分散したラーベス相析出物が生じることが見いだされた。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、固体酸化物燃料電池への使用に好適な代替鋼を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の目的は、固体酸化物燃料電池への使用に、特に配線として適当な材料を与える、請求項1に定義されたフェライト系クロム鋼により達成される。フェライト系クロム鋼の組成は、非常に良好な耐腐食性、適当な熱膨張、材料の表面に形成される酸化物の良好な密着および特に非常に低い接触抵抗を可能にする。

20

【0014】

鋼の組成により、鋼中に存在するS iがS iに富む粒子中に拘束される。より具体的には、鋼は、M oおよびN bを含むS iに富む粒子を含む。これらの粒子の存在により、S iが表面に拡散しケイ素酸化物を形成する危険性が最小限になる。これらのケイ素に富む粒子を形成することにより、酸化クロムの下の酸化物スケールの酸化ケイ素に富む部分の形成が回避される。酸化物スケールでのケイ素酸化物の形成の低減は、これらの合金の接触抵抗の低下速度が低い主な理由であると考えられている。したがって、本発明による組成物は、固体酸化物燃料電池の用途に適切であると以前考えられていたよりはるかに高いS i含有量を可能にもし、溶湯中のS i含有量を抑制する必要がないため、より費用効果の高い製造方法も可能にする。しかし、M oおよびN bの添加だけが、ケイ素に富む粒子の形成に必要なわけではない。本発明の合金にZ rおよび／またはT iを加えることも、固体酸化物燃料電池中の配線としての用途に必須である。Z rおよび／またはT iは、第1に密着性の良好な酸化物スケールを確実にするが、鋼マトリックス内部のケイ素に富む粒子の形成を向上させることもある。

30

【0015】

本発明のフェライト系クロム鋼は固体酸化物燃料電池での使用のために本来開発されるが、ポリマー電解膜電池（P E M）などの他の種類の燃料電池でも使用できると期待される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

40

【図1】図1は、モデル合金5と比べた本発明の合金の3つの溶湯A、BおよびCに対する、時間の関数としての面積固有抵抗（a r e a s p e c i f i c r e s i s t a n c e）を表す。

【図2】図2は、本発明の合金の溶湯CのM o、N bおよびS iのS E M／E D Sマッピングを表す。

【図3】図3は、M oおよびN bが全く添加されていない市販のフェライト系2 2 %クロム鋼のS E M／E D Sマッピングを表す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

種々の元素の寄与を以下に説明する。全てのパーセンテージの数字は重量パーセントで

50

ある。

【0018】

炭素（C）は、添加されると、Moなどの特定の金属との炭化物を形成して高温強度を上昇させることができる。しかし、この用途において、添加されるMo、Nb、TiおよびZrなどの通常公知の金属炭化物形成元素が金属マトリックス中で自由でいるように、炭素含有量は低く抑えなければならない。したがって、炭素含有量は最高0.1重量%、好ましくは最高0.05重量%、より好ましくは最高0.03重量%でなくてはならない。

【0019】

ケイ素（Si）は、酸化ケイ素形成を避けるため、固体酸化物燃料電池の配線として使用されるフェライト系鋼では通常非常に低く保たれる。しかし、従来の製鋼法では、鋼中にケイ素が常に少量存在している。ケイ素含有量を0.25%より低くするため、通常先進的な真空溶解法が必要とされるか、溶融に低シリコンスクラップ材料が必要とされる。本発明には、どちらも必要なく、反対にケイ素含有量が0.1~1%、好ましくは0.18~0.5%、より好ましくは最高0.4%でなくてはならない。しかし、ケイ素の大部分が鋼マトリックス内の粒子中に拘束され鋼表面で酸化されない限り0.2%を超える含有量で存在してもよい。これは、以下でさらに議論するとおりMoおよびNb元素を適切に添加して達成できる。

【0020】

マンガン（Mn）の含有量が高すぎると、鋼の酸化速度が高くなる。しかし、少量のMnは、クロム蒸発を低減しスケールの導電性も増す酸化物スケール上のマンガーンクロムスピネル最上層を形成するために必要とされる。したがって、マンガン含有量は、最高0.6%、好ましくは最高0.4%でなくてはならない。好ましくは少なくとも0.2%のMnが鋼中に存在する。

【0021】

クロム（Cr）は、とりわけ、クロミアスケールの形成により良好な高温耐食性を与えるために加えられる。クロムの量を変えて、フェライト系合金の熱膨張を調整することができる。しかし、700℃を超える使用温度では、鋼心からのクロム消費を防ぐためクロム含有量は20~25%でなくてはならない。本発明の1実施形態によると、クロム含有量は少なくとも21%、最も好ましくは少なくとも21.5%である。他の実施形態によると、クロム含有量は最高24%、好ましくは最高23.5%である。

【0022】

ニッケル（Ni）を鋼に加えて、燃料電池内部のセラミック部品に合うように熱膨張を調整できる。しかし、鋼内にオーステナイト粒子が形成する危険性を低減するため、高すぎるNi含有量は避けなければならない。したがって、ニッケル含有量は最高2%でなくてはならない。本発明の1実施形態によると、ニッケル含有量は最高1%、好ましくは最高0.5%である。

【0023】

モリブデン（Mo）は、機械的強度を高めケイ素に富む粒子を形成するために加えられる。鋼へのMoの添加によるケイ素に富む粒子の形成は、鋼の上の酸化物スケールの電気抵抗を低下させ、同様に燃料電池自体の劣化速度を低下させるであろう。さらに、通常の一般知識によると、Moを部分的にWに置換しても類似の結果を得ることが予想される。したがって、モリブデン含有量は0.5~2%でなくてはならない。1実施形態によると、モリブデン含有量は最高1.8%、好ましくは最高1.5%、より好ましくは最高1.2%である。最も好ましいモリブデン含有量は少なくとも0.6%である。

【0024】

ニオブ（Nb）は鋼マトリックス内のケイ素に富む粒子の形成を促進するために加えられるが、これは鋼の上の酸化物スケールの電気抵抗を低下させ、同様に燃料電池自体の劣化速度を低下させる。さらに、通常の一般知識によると、NbをTaおよび／またはVに置換しても類似の結果を得ることが予想される。したがって、ニオブ（またはタンタルお

10

20

30

40

50

よび／またはバナジウム)の含有量は、0.3～1.5%、好ましくは最高1.0%でなくてはならない。1実施形態によると、ニオブ含有量は少なくとも0.4%である。

【0025】

チタン(Ti)は、形成される酸化物スケールの密着性を高めるために鋼に加えられる。さらに、チタンの添加は、形成されるクロムスケールをドーブし、酸化クロムの電導性を高溶湯考えられている。しかし、Ti0.5%を超える含有量では追加の効果が全く見られていない。したがって、費用効果のため、チタンの含有量は最高0.5%、好ましくは最高0.3%、より好ましくは最高0.1%でなくてはならない。

【0026】

Tiと同じ効果が、合金へのジルコニウムの添加で得られる。Zr+Tiの含有量は、望ましい密着性が良好な電導性酸化物スケールを得るために常に少なくとも0.2%でなくてはならない。

10

【0027】

ジルコニウム(Zr)は、形成される酸化物スケールの密着性を高めるために鋼に加えられる。これは、酸化物スケールの剥離(spallation)および亀裂を防ぐためである。さらに、通常的一般知識によると、ZrをHfに置換しても密着に関して類似の結果が得られることが予想される。Zrは、鋼マトリックス内部のケイ素に富む粒子の形成を向上させるかもしれない。したがって、ジルコニウムの含有量は最高0.5%でなくてはならない。1実施形態によると、ジルコニウム含有量は0.2～0.35%、好ましくは0.2～0.3%である。

20

【0028】

希土類金属(REM)は、アルミナ形成体などの良好な高温耐食性を持たなければならない材料に通常添加され、粒界での拡散を妨げ、そうすることにより材料の酸化速度を低下させると言われている。この点で、REMは、周期律表中のランタニド元素(元素番号57から71まで)およびIII族元素、すなわちスカンジウム(元素番号21)およびイットリウム(元素番号39)から選ぶ任意の元素であると考えられる。本合金にREMを添加する必要はないが、高温耐食性をさらに向上させるために添加してもよい。

【0029】

したがって、REMの含有量は最高0.3%でなくてはならない。1実施形態によると、本発明のフェライト系クロム鋼はREMを全く添加しない。

30

【0030】

アルミニウム(Al)は、鋼の表面に保護性の良いアルミナスケールを形成するので耐高温合金にしばしば加えられる。しかし、鋼が集電器として作用する用途である場合、形成される酸化物スケールが導電性であり電気絶縁性でないことが絶対的に必要である。したがって、アルミニウム含有量は最高0.1%、好ましくは最高0.05%でなくてはならない。

【0031】

窒素(N)は、ニオブ、チタンおよびジルコニウムなどの必須合金元素と金属窒化物を形成するため低く保たなければならない。Nb、TiまたはZrが窒化物に結合すると、酸化物スケールの密着性に有益な影響を与えないであろう。したがって、窒素含有量は最高0.07%、好ましくは最高0.05%、より好ましくは最高0.03%でなくてはならない。

40

【0032】

SおよびPなどの通常の不純物は、より純粋な酸化物スケールの形成を容易にするためできるだけ低く保たなければならない。不純物の含有量が高すぎると、酸化物スケールの剥離問題を起こすことがある。したがって、SおよびPは好ましくはそれぞれ0.008%未満に保つ。合金は、使用される原材料および製造法の結果として他の不純物を含むこともある。しかし、不純物は、所期の用途に使用される場合フェライト系クロム鋼の性質に実質的に影響を及ぼさない含有量である。

【0033】

50

本発明の最も好ましい実施形態によると、フェライト系鋼は、M o、N bおよびZ rの添加を同時に含む。それにより、M oおよびN bを含むケイ素に富む粒子が形成され、酸化ケイ素を含む表面酸化物の形成が回避され、表面上の酸化物がZ rの添加により向上した電導性を有する。それにより、望ましい性質、特に非常に良好な表面電導性を有する優れた鋼が得られる。

【0034】

最も好ましい実施形態の例は、以下の適切な組成（重量％）を有する鋼である：

S i	0. 2
M n	0. 3
C r	2 2
M o	1
N b	0. 4
Z r	0. 3
T i	0. 0 5

残部はF eおよび通常発生する不純物。

【実施例】

【0035】

〔実施例1〕

本発明の合金の3種の溶湯A、BおよびCの接触抵抗およびケイ素に富むN b—M o—S i粒子の形態で合金マトリックス内部にケイ素を閉じ込める能力を、本発明の合金に近い化学組成を持つ6のモデル合金と比べた。これらの合金の合金元素の重量による化学組成を以下の表に示す。残部は鉄および通常発生する不純物である。

【0036】

【表1】

表1 本発明の合金およびいくつかのモデル合金の数種の溶湯の化学組成

合金	S i	M n	C r	N i	M o	N b	T i	Z r	C e	N
本発明の合金溶湯A	0. 24	0. 35	22. 08	0. 06	1. 03	0. 9	0. 043	0. 22		0. 019
本発明の合金溶湯B	0. 18	0. 38	22. 16	1. 03	1. 02	0. 42	0. 047	0. 28		0. 018
本発明の合金溶湯C	0. 36	0. 37	22. 22	0. 06	0. 64	0. 44	0. 06	0. 29		0. 015
モデル合金1	0. 09	0. 32	21. 87	0. 07	0. 62	0. 29	0. 01	0. 005		0. 022
モデル合金2	0. 19	0. 34	21. 85	0. 06	<0. 01	0. 33	0. 02	0. 016		0. 023
モデル合金3	0. 19	0. 39	22. 13	0. 06	1. 04	0. 46	0. 036	0. 056		0. 081
モデル合金4	0. 2	0. 25	22. 13	0. 06	1. 05	0. 46	0. 042	0. 055		
モデル合金5	0. 16	0. 39	22	0. 06	0. 15	0. 03	0. 02	<0. 02	0. 03	
モデル合金6	0. 16	0. 39	22. 09	0. 06	1. 04	0. 35	0. 018	0. 04	0. 06	0. 022

【0037】

本発明の合金の溶湯の全て、すなわち溶湯A、BおよびCでは、N b—M o—S iに富む粒子が合金マトリックスの内部に形成された。マトリックス内部にケイ素に富む粒子を形成することにより、ケイ素は、合金表面に拡散してクロミアスケールの下で酸化することを妨げられる。最も多量のケイ素、すなわち0. 36％が添加された本発明の合金の溶湯Cのみが、クロミアスケールの下で少量の酸化ケイ素の形成を示した。本発明の合金のこの特定の溶湯は、本発明の合金の他の溶湯に比べて、添加されたM oおよびN bの量が最も低かった。本発明の合金のこれらの溶湯は全て、0. 2％を超えるZ rが添加されて

いた。

【0038】

低いケイ素含有量、すなわち0.09%を持つモデル合金1は、合金マトリックス内部でNb-Mo-Si粒子のごくわずかな形成を示した。この理由は、このモデル合金に添加された少量のNb、SiおよびMoである。さらに、比較的低いSi含有量にもかかわらず、形成されたクロミアスケールの下でやはり幾分かのSiを示した。このモデル合金1は、非常に低いZrの添加量を有していたことを指摘すべきである。

【0039】

Moが添加されていないモデル合金2は、合金マトリックス内部のケイ素に富む粒子の形成を全く示さず、クロミアスケールの下でケイ素の濃縮を示した。これは、Nbのみを合金に添加しても、マトリックス内部にケイ素に富む粒子を形成しないであろうことを示している。

【0040】

N含有量の高いモデル合金3は、少量の粒子の形成を示した。しかし、窒素の添加は、Zrなど添加された必須の元素の金属窒化物の形成によりスケールの剥離およびひび割れを起こした。

【0041】

少量、すなわち0.32%のAlが添加されたモデル合金4は、薄い密着性の良好なアルミナスケールの形成を示した。合金は、マトリックス内部にNb-Mo-Siに富む粒子も形成した。しかし、この合金が配線として使用されることになっている場合、電気絶縁性酸化アルミニウムが燃料電池の効率を低下させるであろう。

【0042】

MoおよびNbが添加されていないモデル合金5は、合金マトリックス内部の粒子の形成を全く示さず、さらに、形成されたクロミアスケールの下でケイ素の濃縮も示した。

【0043】

モデル合金6では、少量のケイ素濃縮粒子が見られたが、この合金へのNb、SiおよびZrの添加量は低すぎる。この特定のモデル合金では、合金へのREMの添加の有益な効果があるかどうかを調べるためにCeも添加した。

【0044】

さらに、合金の接触電気抵抗を試験し、全ての合金で面積固有抵抗(ASR)を測定した。(La, Sr)MnO₃(LSM)プレートと合金の間の界面電気抵抗を、1000時間にわたり750℃で空気中でDC4点法(DC four-point method)により測定した。

(La, Sr)(Mn, Co)O₃のコンタクト層を合金とLSMプレートの間に施した。はるかに高いASR増加を持つモデル合金はモデル合金4であった。このモデル合金のASRは、他の合金の100倍高かった。2番目に大きいASR増加は、MoもNbも添加されていないモデル合金5で観察された。

【0045】

図1で、時間の関数としてのASRが表され、必須合金元素Mo、NbおよびZrが全く添加されていないモデル合金5が1000時間の間に最も大きい増加を有することが明らかに分かる。さらに、このモデル合金5は、本発明の合金の溶湯A、BおよびCよりもケイ素含有量が低い、この合金の電氣的劣化は本発明の合金の溶湯よりはるかに高い。モデル合金5のMn含有量は、本発明の合金の溶湯A、BおよびCと同じである。

【0046】

はるかに低いASR増加は、一番多量のZrが加えられた本発明の合金の3種の溶湯A、BおよびCで記録され、これらも図1に示す。これらの合金に一番多量のケイ素が添加されていた事実にもかかわらず、それらは最低の面積固有電気抵抗(ASR)を与えた。

【0047】

〔実施例2〕

本発明の合金の異なる溶湯A、BおよびCの大きさ40×30×0.2mmのクーポンならびに市販のフェライト22%クロム鋼のクーポンを、空気中で850℃で1008時

10

20

30

40

50

間酸化した。市販の鋼は、重量で20～24%のCr、0.30～0.80%のMn、0.50%未満のSi、0.03～0.20%のTiおよび0.04～0.20%のLaの公称化学組成を有する。本発明の合金の3種の溶湯の化学組成については表1を参照されたい。酸化したクーポンを、酸化後に半分に切り、研磨して走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型分光計（EDS）で調べた。

【0048】

図2に、本発明の合金の溶湯Cの断面SEM顕微鏡写真をMo、NbおよびSiのEDS元素マッピング分析とともに示す。それぞれの元素EDSマッピング図において、明るい領域ほど、より高濃度のその特定の元素を表す。ここで、Mo、NbおよびSiの元素が合金マトリックス内部の粒子中に見いだされることが明らかに分かる。SEM顕微鏡写真では、これらの粒子は、MoおよびNbなどの高濃度の重原子のためより明るく見える。Nb-Mo-Si粒子の1つを図2において丸で囲み、合金マトリックス内部の粒子にケイ素を閉じ込めるNbおよびMoの効果を明確に示す。

【0049】

これらの粒子の化学分析はポイントEDSにより行い、これらの粒子の化学組成を、本発明の合金のそれぞれの溶湯の化学組成と比べた。これらの実験の結果を以下の表2にまとめる。粒子が合金自体よりもはるかに多いケイ素を含むことがはっきりと分かる。しかし、これらの粒子中でモリブデンおよびニオブ含有量も非常に増加している。これらの粒子中のSi濃縮は10倍増している。このことから、ケイ素を含むフェライト合金に適量のMoおよびNb両方を加えると、ケイ素がNb-Mo-Siに富む粒子中に拘束され、ケイ素が表面に拡散し酸化するのが防止されると結論づけることができる。

【0050】

酸化した市販のフェライト22%クロム鋼試料を酸化の後半分に切り、研磨して走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型分光計（EDS）で調べた。図3に、市販のフェライト22%クロム鋼の断面SEM顕微鏡写真をCr、SiおよびFeのEDS元素マッピング分析とともに示す。それぞれの元素EDSマッピング図において、明るい領域ほど、より高濃度のその特定の元素を表す。この特定の市販合金は、MoおよびNbが添加されていない。ここで、鋼に存在する少量のケイ素が、形成されたクロミアスケールのちょうど下の一連の粒子中に見いだされることがはっきりと分かる。

【0051】

【表2】

表2 合金組成と比較した粒子の化学組成（重量%）

	Cr	Mo	Nb	Si	Fe
本発明の合金溶湯A	22.08	1.03	0.9	0.24	74.6
粒子	8.75	8.51	34.57	2.46	45.7
本発明の合金溶湯B	22.16	1.02	0.42	0.18	74.5
粒子	12.36	6.03	26.81	1.94	52.86
本発明の合金溶湯C	22.22	0.64	0.44	0.36	75.5
粒子	8.93	6.45	36.21	3.51	44.9

【0052】

図3のSEM顕微鏡写真で、黒い矢印を加えて、酸化クロムスケールの下でケイ素が濃縮している場所を正確に示した。SiのEDSマッピングで白い矢印を、観察されたケイ素濃縮を示す案内として加えた。表面でのケイ素酸化物の形成は、鋼の表面の電気抵抗の

増加につながるであろう。これは、燃料電池用途の配線において、燃料電池効率の低下につながるだろう。さらに、合金マトリックス内部でケイ素に富む粒子は全く見いだされない。

【図 1】

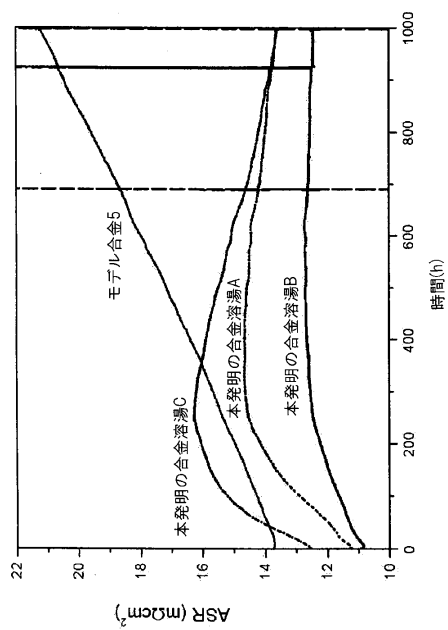


Fig 1

【図 2】

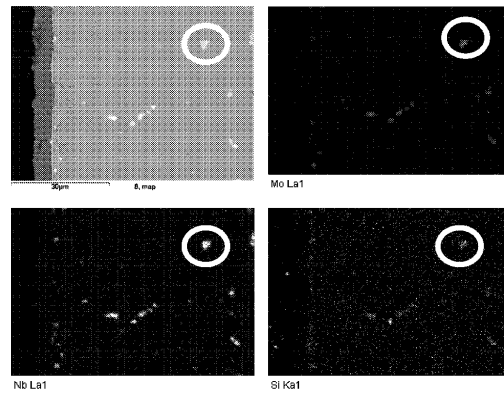


Fig 2

【図 3】

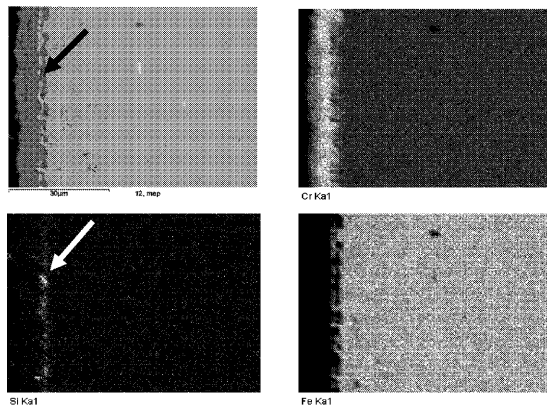


Fig 3

フロントページの続き

- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100113918
弁理士 亀松 宏
- (74)代理人 100140121
弁理士 中村 朝幸
- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (72)発明者 スュイスキー, ミカエル
スウェーデン国, エスー８１１ ３４ サンドビッケン, モスベージェン ２５セー
- (72)発明者 ミッケルセン, ラース
デンマーク国, デーコーー４０００ ロスキルド, オーバイ １
- (72)発明者 グトゾン, ラーセン イェーゲン
デンマーク国, デーコーー２８８０ バグスベード, レンネクロゲン １８
- (72)発明者 クリスティアンセン, ニールス
デンマーク国, デーコーー２８２０ ゲントフト, ビオルバイ ３

審査官 鈴木 毅

- (56)参考文献 特開２００３－１７３７９５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１０５５０３（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２６４２９８（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 38/00 - 38/60