



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0138805  
(43) 공개일자 2013년12월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B23K 10/02 (2006.01) F16L 9/04 (2006.01)  
C22C 38/18 (2006.01) C22C 19/05 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7012848
- (22) 출원일자(국제) 2011년10월17일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년05월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/056528
- (87) 국제공개번호 WO 2012/054377  
국제공개일자 2012년04월26일
- (30) 우선권주장  
13/271,856 2011년10월12일 미국(US)  
61/405,427 2010년10월21일 미국(US)

- (71) 출원인  
엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니  
미국 뉴저지 08801-0900 어낸데일 피.오. 박스  
900 루트 22 이스트 1545
- (72) 발명자  
전 창민  
미국 뉴저지주 08801 어낸데일 소그래스 웨이 6  
도이치 데이빗 사무엘  
미국 뉴저지주 08822 플레밍تون 체리빌 할로우 로  
드 76  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
제일특허법인

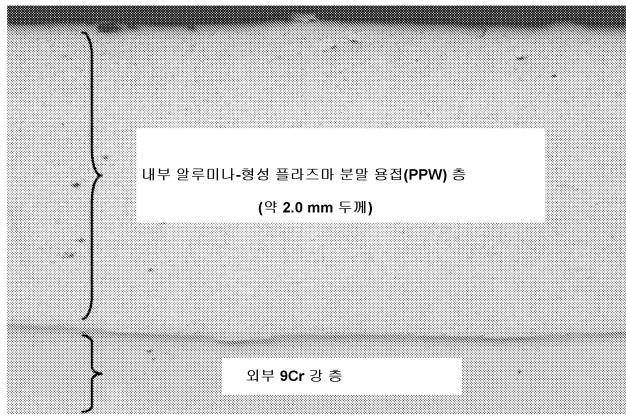
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 정유 공정 노를 위한 알루미나-형성 이원금속 관 및 이의 제조 및 사용 방법

### (57) 요약

본 발명은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접함으로써 상기 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 내부 관 층의 표면상에 형성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노에서, 보다 구체적으로 노 복사 코일에서의 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도1



(72) 발명자  
**맥크레이 반스 에이**  
미국 버지니아주 22124 오크톤 메도우랜드 드라이  
브 10875

**페더 제임스 이**  
미국 버지니아주 22015 버크 해로우힐 레인 9461

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (i) 강(steel)의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층;
  - (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접함으로써 상기 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층; 및
  - (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는, 내부 관 층의 표면상에 형성된 산화물 층
- 을 포함하는, 정유 공정 노(furnace)의 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관(bimetallic tube).

### 청구항 2

제1항에 있어서,

외부 관 층이 T11, T22, T5 및 T9 강으로부터 선택된 저 크롬 강인 이원금속 관.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

내부 관 층이 0.01중량% 미만의 탄소를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층이 Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Pb, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.1 내지 2.0중량%를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층이 Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.1 내지 2.0중량%를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층이 Sc, La, Y, Ce 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.01 내지 2.0중량%를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층이 Al, Si, Sc, La, Y, Ce 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소의 산화물 입자 0.01 내지 2.0중량%를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층이 Mn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.01 내지

4.0중량%를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층이  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ , 시그마-상(sigma-phase) 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 금속간 침전물 (intermetallic precipitate) 0.1 내지 30.0중량%를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층이 산화물, 탄화물, 질화물, 탄화질화물 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 개재물 (inclusion) 0.01 내지 5.0중량%를 추가로 포함하는 이원금속 관.

### 청구항 11

(i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층을 제공하는 단계;

(ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되는 내부 관 층을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접하는 단계; 및

(iii) 알루미나, 크로마이, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 층을 내부 관 층의 표면상에 형성하는 단계

를 포함하는, 정유 공정 노의 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관의 제조 방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서,

산화물 층을 내부 관 층의 표면상에 형성하는 단계가 알루미나-형성 벌크 합금을 석유화학 또는 정유 공정 장치의 탄화수소 공정 스트림에 노출시켜 사용하는 동안에 동일 반응계에서 수행되는 제조 방법.

### 청구항 13

제11항에 있어서,

산화물 층을 내부 관 층의 표면상에 형성하는 단계가 이원금속 관 물질을 제어된 저 산소 부분압 환경에 노출시킴으로써 사용하기 전에 수행되는 제조 방법.

### 청구항 14

제13항에 있어서,

제어된 저 산소 부분압 환경이 정유 플랜트 증기, 석유화학 플랜트 증기, 기체  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$  혼합물 및 기체  $\text{CO}_2:\text{CO}$  혼합물로부터 선택되는 제조 방법.

### 청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

제어된 저 산소 부분압 환경이  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ , 탄화수소 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 다른 기체를 추가로 포함하는 제조 방법.

### 청구항 16

제13항 내지 제15항중 어느 한 항에 있어서,

제어된 저 산소 부분압 환경 온도가 500 내지 1200°C이고, 제어된 저 산소 부분압 환경 노출 시간이 1 내지 500

시간인 제조 방법.

### 청구항 17

제11항 내지 제16항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층을 포스트-어닐링(post-annealing), 템퍼링(tempering), 레이저 용융 및 이들의 조합으로부터 선택된 방법에 의해 치밀화(densifying)시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

### 청구항 18

제11항 내지 제17항중 어느 한 항에 있어서,

내부 관 층의 표면 거칠기를 기계 연마, 전해 연마, 래핑(lapping) 및 이들의 조합으로부터 선택된 방법에 의해 감소시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

### 청구항 19

(i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층;

(ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접함으로써 상기 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층; 및

(iii) 알루미나, 크로마이, 실리카, 물라이트, 스퍼넬 또는 이들의 조합을 포함하는, 내부 관 층의 표면상에 형성된 산화물 층

을 포함하는 이원금속 관을 정유 공정 노의 복사 코일에 제공하는 단계

를 포함하는, 정유 공정 노의 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반으로부터의 부식, 코크화(coking) 및 /또는 파울링(fouling)을 감소시키는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 부식, 코크화(coking) 및 파울링(fouling)을 감소시키기 위한, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일에서의 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관의 조성, 이의 제조 방법 및 사용 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

전형적인 정유 공정에서, 저장된 중질 원유는 탈염 장치를 통한 통과에 의해 정유 공정의 제 1단계로서 오염물(예컨대, 모래, 염 및 물)이 세척된다. 이어서, 깨끗한 원유 공급 원료는, 탈염된 조 물질이 일련의 열 교환기를 통과하도록 함으로써, 가열된다. 이어서, 원유는 원유를 보다 높은 온도로 가열하는 노를 통과한다. 오일인 천연 또는 정유 연료 기체-발화된 노 또는 전기적으로 발화된 노일 수 있는 노는 오일을 가열하고, 대기 증류탑에 도입된다. 극도의 열은 원유를 연소 기체(노 연료 기체) 및 다른 기체 경질 생성물, 액체 생성물 및 상압 잔유 분획으로 물리적으로 분리한다.

[0003]

대량의 중질 잔유 함량은 중유의 특징이다. 상압 잔유는 더욱 정유되어야 한다. 대기 탑에 따라서, 잔유는 다른 일련의 열 교환기 및 이어서 다른 노에서 추가로 가열되고, 경질 진공 기체 오일 및 중질 진공 기체 오일이 잔유로부터 추출되는 진공 증류탑으로 운반된다. 진공 탑의 베이스 근처에 남아있는 잔류하는 타르 유체(진공 잔사유)는 (i) 아스팔트로서 특성을 갖거나, (ii) 코크화와 같은 추가 가공을 거칠 수 있다. 다양한 코크화 공정에서, 잔유는 850 내지 950°F(454 내지 510°C)의 고온까지 가열되어 경질 비등 생성물인 잔유의 방향족 코어로부터 열적으로 크래킹(cracking)되고, 상부에서 증류되고, 고체 코트가 잔류하게 된다.

[0004]

지연 코크화 공정은 가장 광범위하게 상업적으로 실시되는 코크화 공정중 하나이다. 노내의 긴 관을 통해 유동

시킴으로써 잔유를 코크화 온도까지 가열하고, 이어서 높은 원통형 단열 드럼의 저부로 유동시킨 후 고온에서 반응시킨다. 휘발성 생성물을 제거하여 분류기(fractionator)에 넣고, 드럼내의 축적물을 코크화한다. 분류기로부터의 중질 액체 생성물을 노로 다시 재순환시킨다. 드럼이 코크로 충전된 경우, 공급물을 제2 드럼으로 스위칭한다. 고압수로 중심 아래에 구멍을 뚫고 또한 고압수로 잔류물을 절단하여 드럼이 후속 코크 축적 사이클에 대해 준비하도록 함으로써, 코크를 드럼으로부터 채집한다.

[0005] 플루드 코킹(Fluid Coking; 상표)에서, 잔유를 용기(즉, 반응기)내의 코크 입자의 고온 유동화된 층에 분무한다. 코크 입자를 용기의 저부로부터 제거하고 코크가 공기에 의해 부분적으로 타서 공정을 위한 열을 제공하는 다른 용기(즉, 베너)로 운반하면서, 휘발성 생성물을 제거하여 분류기에 넣는다. 이어서, 코크를 다시 반응기로 재순환시킨다. 이러한 공정이 가열 공정에서 요구되는 바보다 훨씬 많은 코크를 생산하므로, 유체 코크를 반응기의 저부에서 회수한다.

[0006] 플렉시코킹(FLEXICOKING; 상표)에서, 제3 용기(즉, 기화기(gasifier))를 플루드 코킹 공정에 추가한다. 기화기에서, 코크는 순수한 환원 조건에서 스텁 및 공기에 의해 기화되어 수소, 탄소 일산화물, 질소 및 수소 황화물을 함유하는 저 BTU기체를 생산한다. 수소 황화물은 흡착에 의해 제거된다. 잔류하는 저 BTU 기체를 정유소 및/또는 인근 발전소에서 청정 연료로서 태운다.

[0007] 비스브레이킹(Visbreaking)은 중질 연료 오일 적용을 위해 잔유 점도를 감소시키는데 원래 사용된 저 전환 열 공정이다. 오늘날, 최소 중질 연료 오일 명세를 초과하고, 15 내지 30% 운반 비등 범위를 수득하기에 충분히 전환되고, 여전히 중질 생성물이 중질 연료 오일 명세에 부합하도록 하는 잔유가 종종 사용된다. 이러한 공정은 코크 형성의 문제를 참을 수 없고, 중질 연료 오일 명세보다는 전환을 제한할 수 있는 코크 유도 기간내에 요구된다. 비스브레이커(visbreaker) 반응기는 노 판을 갖는 지연 코커(delayed coker) 및 이어서 소커(soaker) 드럼과 유사할 수 있다. 그러나, 드럼은 이를 통해 유동하는 전체 액체 생성물의 체류 시간을 제한하기 위하여 부피가 훨씬 더 작다. 다르게는, 전체 비스브레이커는 노내에 감긴 긴 판일 수 있다. 전복은 코크가 비스브레이커 벽상에 형성되고 축적되도록 하고, 이는 주기적인 탈코크화(decoking)를 요구한다.

[0008] 정유 공정 노는 다양한 서비스에서의 탄화수소 공급 원료, 예를 들어 대기 탑으로의 원유 공급물, 진공 탑으로의 공급물에 대한 대기 탑으로부터의 원유 잔여물 등을 가열하기 위해 광범위하게 사용된다. 아마도, 가장 중요한 서비스는 지연 코커로의 공급 원료의 가열이다. 사용된 고온 및 코커 공급 원료의 잔류 성질에 기인하여 코크 침착이 어떠한 정유 공정 노에서 문제가 될 수 있으면서, 코커 예열 노 및 진공 탑 노를 통하는 복사 배관의 내부 벽상의 코트 침착물을 형성하는 현저한 경향이 존재한다.

[0009] 서비스에 관계 없이, 코크 침착물의 형성은 바람직하지 않다. 코크 침착물을 유동의 억제에 기인한 관의 상승된 압력 및 코크 침착물의 단열 효과에 기인한 보다 높은 관 벽 온도를 야기할 수 있다. 보다 높은 압력 및 보다 높은 온도는 둘다 관의 이른 파괴를 야기한다. 또한, 서비스로부터 관을 주기적으로 제거하고, 고온에서 관을 통과하는 다른 산화제 또는 공기에 의한 산화에 의해 코크를 태워 코크 침착물을 제거하는 것이 종종 필요하다. 이러한 태우기(burn-off)는 심각한 열 순환을 야기할 수 있고, 또한 관의 수명을 감소시킨다.

[0010] 코커 관 노는 지연 코크화 공정의 핵심이다. 가열기는 공정의 모든 열을 제공한다. 전형적으로, 노 당 2 내지 4개의 페스가 존재한다. 관은 측면에 수평으로 장착되고, 합금 결이를 갖는 위치에 고정된다. 다수의 베너가 관의 반대의 복사 벽의 저부를 따라 존재하고, 수직 방향으로 발화된다. 지붕 관은 화염 영향 및 복사 및 대류 둘다에 의한 과열이 적으므로, 높은 노가 유리하다. 통상적으로, 가열기의 복사 구역은 지연 코커를 위한 오일을 가열하는데 사용된다. 코커 가열기의 상부 대류 구역은 분류기로 향하는 오일을 예열하기 위해 일부 정유소에 사용되거나 다른 용도(예컨대, 증기 생성)로 사용된다.

[0011] 많은 정유 공정 장치에 사용된 가열로(fired heater)내의 복사 구역 관은 관 표면의 내부 및/또는 외부상의 파울링을 경험할 수 있다. 외부 관 파울링은 가열기가 오일 발화된 경우에 발생한다. 오일 연소 동안, 연료 오일에 존재하는 탄소, 황 및 금속을 함유하는 고체 미립자 물질이 형성된다. 이러한 미립자 물질은 시간에 걸쳐 외부 관 표면상에 모인다. 원유 및 환원된 원유를 가열하는 가열로는 통상적으로 가장 높은 수준의 내부 파울링을 경험한다. 이러한 유체에 의해, 파울링은 (i) 유체내의 고체의 존재, (ii) 고 분자량 화합물을 형성하는 열 크래킹, 및 (iii) 동일 반응계 부식 생성물에 기인하여 발생한다. 모든 이러한 물질은 결국 관 벽에 들러붙고 "코크"를 형성할 수 있다. 원유보다 경질인 액체는 또한 내부 침착물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 액체 나프타를 가열하는 가열로는 부식 생성물, 및/또는 관 벽에 들러붙는 장쇄 분자를 형성하는 중합 반응에 기인하여 내부 관 파울링을 경험할 수 있다. 내부 관 파울링은 통상적으로 가열기 작동 및 열 효율에 큰 영향을 미친다.

[0012]

이러한 형성물/부착물(foulant)/코트 침착물은 복사 관 금속 온도(TMT)의 상승을 야기할 수 있다. 코크가 가열기 관의 내부에 형성됨에 따라, 금속과 "보다 찬" 공정 유체 사이의 단열 장벽이 형성되고, 증가된 TMT를 야기한다. 코크화가 간접 없이 발생되면, 높은 TMT(줄어든 금속 강도에 기인함)의 결과인 관 파열이 가능하다. 이를 피하기 위하여, 내부 코크 침착물을 갖는 가열기는 악금적인 제한(metallurgical constrain)이 관에서 초과하지 않고 관 파열을 피하도록 감소된 속도(따라서, 감소된 효율 및 생산성)으로 작동될 수 있다. 파울링 서비스에서 가열기는 깨끗한 관 조건보다 높은 특정 TMT 상승을 조절하도록 디자인된다. 이러한 한계에 도달한 경우, 부착물을 제거하는 단계가 수행되어야 한다. 이는 종종 가열기가 세척을 위해 중단되어야 함을 의미한다. 내부 파울링의 2차 효과는 증가된 압력 강하이고, 이는 용량 및 산출량을 제한한다. 파울링 서비스에서 가열기는 또한 압력 강하의 특정 증가를 조절하도록 디자인된다. 대부분의 경우에서, TMT 한계는 압력 강하 한계 전에 도달된다. 코크가 가열기 관에 형성되는 경우, 이는 관의 내부를 단열하고, 관 외부의 증가된 온도를 야기한다. 양호한 작동이 수행되면, 코커 노는 관의 탈코크화가 요구되기 전에 18개월 동안 작동될 수 있다. 관 야금에 따라서, 온도가 외부 스킨 열전대상에서 1250°F(677°C)에 접근한 경우, 노는 증기 스팔링(spalling)되고/되거나 증기 탈코크화 또는 냉각되어야 하고, 유압 또는 기계적 피깅(pigging)에 의해 세척되어야 한다.

[0013]

통상적인 사용중에, 가열로 관의 내부 표면은 침탄, 황화, 나프텐산 부식, 및 중질 원유, 잔유 및 다른 석유 분획의 증기에 장시간 노출된 결과인 다른 형태의 고온 부식을 거치게 된다. 침탄은 고온 열화의 형태이고, 이는 주위 환경으로부터의 탄소가 금속에 확산되고, 일반적으로 1000°F(538°C) 초과의 온도에서 매트릭스 및 그레이인 경계에 따라 탄화물을 통상적으로 발생시킨다. 침탄된 물질은 경도의 증가, 및 종종 인성의 실질적인 감소를 겪고, 탄화물의 증가된 부피에 기인한 내부 크립(creep) 손상을 나타내는 지점으로 부서지기 쉽게 된다. 반응성 황을 함유하는 원유 및 탄화수소 분획은 500°F(260°C) 초과의 온도에서 저급/중급 합금 강(steel) 및 탄소에 대해 부식성이고, 철 황화물을 형성하는 황화 부식을 야기한다. 형성되는 이러한 황화물 스케일은 종종 황화물 유도된 파울링으로서 지칭된다. 나프텐산 성분을 함유하는 것은 400°F(204°C) 초과의 온도에서 저급/중급 합금 강 및 탄소에 대해 부식성이고, 가열로 관의 표면으로부터 금속을 직접 제거한다. 가열로 관의 내부 표면상의 부식은, 석유 스트림에서 발견되는 다양한 입자가 거친 표면에 부착될 수 있으므로, 파울링을 강화시킬 수 있는 불균질한 표면을 야기한다. 부식된 표면이 또한 생성된 부착물에 대해 "더욱 개방적인" 표면을 제공할 수 있는 것으로 시사된다.

[0014]

정유 공정 노의 복사 코일은 유입구 파이프 구역 및 유출구 파이프 구역을 가진다. 필수적으로 직선이고 수평인 다수의 파이프 구역이 2개 이상의 수직 뱅크(bank)에 배열된다. 수직 뱅크는 평행이고 수평으로 이격되어 있다. 다수의 굽은 파이프 스윕 귀환 벤드(bent pipe sweep return bend)가 직선 파이프 뱅크의 양 말단의 수직 뱅크에 배열된다. 각각의 벤드는 인접한 수직 뱅크내의 한 쌍의 직선 파이프 구역을 연결한다. 귀환 벤드는 수평과 수직 사이의 기울기를 갖고, 귀환 벤드에 의해 연결된 쌍의 직선 파이프 구역 중 하나는 다른 것보다 높이 위치한다. 관 축면 유체 유동 경로가 유입구 파이프 구역으로부터 교호하는 일련의 직선 파이프 구역 및 귀환 벤드를 통해 유출구 파이프 구역으로 제공된다. 코일은 바람직하게는 제1 및 제2 수직 직선 파이프 뱅크 및 반대편의 귀환 벤드 뱅크를 포함하고, 이때 직선 파이프 구역 및 귀환 벤드는 위 아래의 인접하는 구역 및 벤드와 균일하게 이격되어 있다. 인접한 관 뱅크의 각각의 말단에서의 복귀 벤드는 일반적인 수평-나선 유동 패턴을 제공하기 위하여 반대로 기울어질 수 있다. 코일은 바람직하게는 제1 및 제2 네스티드 패스(nested pass)를 갖고, 이때 제1 및 제2 패스의 유체 유동 경로는 이의 각각의 수직 뱅크에 각각 일련의 교호하는 직선 파이프 구역을 포함하고, 이때 제1 및 제2 뱅크내의 제1 패스의 직선 파이프 구역은 각각의 제2 및 제1 뱅크의 제2 패스의 직선 파이프 구역과 반대로 수평 이격된다. 각각의 수직 관 뱅크내의 제1 및 제2 패스 직선 파이프 구역은 최상부로부터 저부까지 서로 교호될 수 있다.

[0015]

정유 공정 노, 보다 구체적으로 진공 탑 노내의 다수의 필수적인 직선 수평 복사 코일은 강화된 부식 내성, 크립 강도 및 파열 연성을 위해 저 크롬 강, T9 및 T5로 제조된다. 정유 공정 노에 사용된 전형적인 조성은 하기 표 1에 제시된다.

**표 1****정유 공정 노내의 복사 코일의 전형적인 조성**

비천금속, R	합금	UNS 번호	합금 조성(중량%)
탄소강	1018	G10180	Bal.Fe, 0.6-0.9Mn, 0.14-0.20C
	4130	G41300	Bal.Fe, 0.35-0.60Mn, 0.80-1.15Cr, 0.27-0.34C
저크롬강	T11	K11562	Bal.Fe:1.25Cr:0.5Mo, 0.5Si, 0.3Mn, 0.15C, 0.045P, 0.045S
	T22	K21590	Bal.Fe:2.25Cr:1.0Mo, 0.5Si, 0.3Mn, 0.15C, 0.035P, 0.035S
	T5	S50100	Bal.Fe:5Cr:0.5Mo, 0.5Si, 0.3Mn, 0.15C, 0.04P, 0.03S
	T9	J82090	Bal.Fe:9Cr:1.0Si, 0.35Mn, 0.02C, 0.04P, 0.045S

[0016]

[0017] 정유 노판을 위한 모든 열거된 물질은 강의 총 중량을 기준으로 약 15.0중량% 미만, 바람직하게는 약 10.0중량% 미만의 크롬을 함유하는 탄소강 또는 저크롬강이다. 이러한 물질의 부식 보호는 판 표면상의 보호성  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  필름에 의존한다. 그러나, 이러한 강의 크롬 농도는 이러한 보호성 필름을 형성하기에 충분하지 않고, 오히려 스피넬 및 자철석 유형 산화물 및 황화물로 구성된 복잡한 부식 스케일을 형성한다. 이러한 부식 스케일은 거친 표면, 높은 표면적 및 코크 및 코크 전구체의 고착을 위한 다수의 표면 부위를 야기한다.

[0018]

열거된 저크롬강은 침전 강화 및/또는 그레인 정유를 위해 소량의 탄화물 구성체, 예컨대 바나듐, 닉오븀 및 티타늄을 함유할 수 있다. 이러한 합금 요소는 또한 저크롬강의 변형, 경도 및 용접성에 영향을 줄 수 있다. 3개의 일반적인 유형의 크립-내성 저크롬강은 CrMo강, CrMoV강 및 개질된 CrMo강이다. CrMo강은 배관, 파이프, 열교환기, 슈퍼 가열기 판 및 압력 용기를 위해 정유소, 화학 산업 및 발전소에서 광범위하게 사용된다. 이러한 강의 주요 이점은 Mo 및 Cr 첨가로부터의 개선된 크립강도 및 Cr로부터의 강화된 부식 내성이다. CrMo강의 크립강도는 주로 하기 2개의 원인으로부터 유래한다: 탄소, 몰리브데늄 및 크롬에 의한 페라이트 매트릭스의 고체-용액 강화, 및 탄화물에 의한 침전경화. 크립강도는, 항상은 아니지만 일반적으로, Mo 및 Cr의 보다 높은 양에 의해 증가한다. 크립강도에 대한 Cr 및 Mo의 효과는 오히려 복잡하다. 예를 들어, T22강은 T5강보다 높은 크립강도를 갖는다.

[0019]

합성원유는 역청, 셰일, 타르 샌드 또는 초중질유의 가공으로부터 유도되고, 또한 정유작동에서 가공된다. 이러한 합성원유, 이러한 공급원료가 너무 중질이고 오염물이 많이 전형적인 정유소에서 처리하기 힘들므로, 추가적인 파울링 문제를 제공한다. 이러한 물질은 종종 생산지에서 예비 처리되고, 이어서 합성원유로서 정유소로 선적된다. 이러한 원유는, 예컨대 타르 샌드의 경우 미립자 규토질 무기 물질을 함유할 수 있다. 일부는 또한 가열로 판내에 중합체성부착물 침착물을 형성하기 쉬운 반응성 올레핀계 물질을 함유할 수 있다.

[0020]

현재, 정유작동을 위해 가열로 판내의 부식 및 파울링을 감소시키기 위해 이용 가능한 다양한 표면개질기술이 존재한다. 이들중 대부분은 박막코팅에 기초하고, 알로나이징(alonizing), 헥사메틸다이실라잔(HMDS) 및 액체상 실리케이트 코팅을 포함한다. 알로나이징은 확산합금방법이고, 고온에서 금속 표면에 적용된다. 따라서, 약  $100\mu\text{m}$  두께의 알루미늄 강화된 층이 금속 표면상에 형성된다. 그러나, 이러한 코팅은, 이러한 모든 상대적으로 얇은 코팅의 특징으로서, 충내의 공극, 결함 및 금속간 취성상태에 기인하여 불량한 기계적 완전성 및 열안정성을 나타내고, 낮은 신뢰도를 갖는다.

[0021]

따라서, 현재 기술과 관련된 결점을 갖지 않는, 정유 가공작동에서 가열로 판내의 부식 및 파울링을 유의하게 감소시키기 위한 요구가 존재한다.

**발명의 내용**

[0022]

본 개시내용에 따라서, (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소강 또는 저크롬강으로부터 형성된 외부판층; (ii) 5.0내지 10.0중량%의 Al, 20.0내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크합금을 외부판층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접함으로써 상기 알루미나-형성 벌크합금으로부터 형성된 내부판층; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는, 내부판층의 표면상에 형성된 산화물층을

포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이로운 이원금속 관이 제공된다.

[0023] 본 개시내용의 추가 양상은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 10.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접함으로써 상기 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는, 내부 관 층의 표면상에 형성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이로운 이원금속 관이 제공된다.

[0024] 본 개시내용의 다른 양상은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층을 제공하는 단계; (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되는 내부 관 층을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접하는 단계; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 층을 내부 관 층의 표면상에 형성하는 단계를 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관의 이로운 제조 방법에 관한 것이다.

[0025] 본 개시내용의 또 다른 양상은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 10.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층을 제공하는 단계; (ii) 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되는 내부 관 층을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접하는 단계; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 층을 내부 관 층의 표면상에 형성하는 단계를 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관의 이로운 제조 방법에 관한 것이다.

[0026] 본 개시내용의 또 다른 추가 양상은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접함으로써 상기 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는, 내부 관 층의 표면상에 형성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일에 이원금속 관을 제공하는 단계를 포함하는, 정유 공정 작동에서 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 부식, 코크화 및/또는 파울링을 감소시키는 이로운 방법에 관한 것이다.

[0027] 본 개시내용의 또 다른 추가 양상은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 10.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접함으로써 상기 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는, 내부 관 층의 표면상에 형성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일에 이원금속 관을 제공하는 단계를 포함하는, 정유 공정 작동에서 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 탄화수소 공급 원료의 운반으로부터의 부식, 코크화 및/또는 파울링을 감소시키는 이로운 방법에 관한 것이다.

[0028] 이원금속 관을 위한 개시된 조성 및 본 개시내용의 제조 및 사용 방법 및 이로운 적용 및/또는 용도의 상기 특성 및 특질 및 다른 특성 및 특질은, 특히 본원에 첨부된 도면과 함께 읽히는 경우, 하기 명세서로부터 명백할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0029] 당업자가 본원의 대상 발명을 제조하고 사용하는 것을 돋기 위하여, 하기 도면을 제공한다.

도 1은 외부 9Cr(T9) 강 층 및 내부 알루미나-형성 플라즈마 분말 용접(PPW) 층을 나타내는 이원금속 관의 단면

주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 도시한다.

도 2는 본 개시내용의 알루미나-형성 이원금속 관의 각각의 주요 원소의 에너지 분산 X-선 분광법(EDXS) 농도 선 프로파일을 도시한다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0030]

본원 명세서 및 청구범위내의 모든 수치 값은 "약" 또는 "대략"에 의해 수식되고, 이러한 값은 당업자에 의해 고려되는 실험 오차 및 편차가 고려된다.

[0031]

본 개시내용은 정유 공정 노의 복사 코일을 위한 알루미나-형성 이원금속 관의 조성, 제조 방법 및 사용 방법을 제공한다. 본 개시내용은 또한 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일, 및 코크화되기 쉬울 수 있는, 탄화수소 공정 스트림을 운반하거나 전달하기 위한 정유 공정 노내의 다른 부품의 코크화 및 고온 부식에 저항하는 안정하고 내구성이 있는 표면을 달성하는 방법 및 이를 위한 신규한 조성을 제공한다. 본 개시내용은 또한 가열로 판, 정유 공정 노, 및 파울링되기 쉬울 수 있는, 공정 스트림을 운반하거나 전달하기 위해 사용된 다른 부품의 파울링 및 고온 부식에 저항하는 안정하고 내구성이 있는 표면을 달성하는 방법 및 이를 위한 신규한 조성을 제공한다.

[0032]

하나의 비제한적인 예시적인 양태에서, 본 개시내용은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되되, 외부 관 층의 내부 표면상의 PPW 공정에 의해 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 탄화수소 공급 원료가 유동하는 내부 관 층의 표면상에 형성되되, 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 이루어진 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관이 제공된다. 산화물 층은 유리하게는 알루미나이다.

[0033]

다른 예시적인 양태에서, 본 개시내용은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 10.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되되, 외부 관 층의 내부 표면상의 PPW 공정에 의해 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 탄화수소 공급 원료가 유동하는 내부 관 층의 표면상에 형성되되, 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 이루어진 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일을 통한 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관이 제공된다.

[0034]

본원에 개시된 이원금속 관은 하기 상세히 기술된 산화물 층, 내부 관 층 및 외부 관 층을 포함한다.

[0035]

#### 산화물 층

[0036]

하나의 양태에서, 산화물 층은 단일 층 또는 다중 층이고, 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 및 이들의 혼합물로 이루어지고, 알루미나-형성 벌크 합금을 구성하는 요소로부터 형성된 일부 불순물 산화물을 함유할 수 있다. 하나의 이로운 산화물 층은 실질적으로 알루미나이다. 알루미나 층은 유리하게는 알루미나-형성 벌크 합금의 총 중량을 기준으로 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si 및 35.0중량% 이상의 Fe, 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된다. 산화물 층의 두께는 적어도 1nm 내지 100 $\mu$ m, 적어도 10nm 내지 50 $\mu$ m, 또는 적어도 100nm 내지 10 $\mu$ m일 수 있다.

[0037]

알루미나-형성 벌크 합금의 표면상의 산화물 층은 알루미나-형성 벌크 합금을 석유화학 또는 정유 공정 장치의 탄화수소 공정 스트림에 노출시켜 사용하는 동안에 동일 반응계에서 형성된다. 다르게는, 알루미나-형성 벌크 합금상의 산화물 층은 이원금속 관 물질을 제어된 저 산소 부분압 환경에 노출함으로써 사용 전에 형성된다.

[0038]

다른 양태에서, 본원에 기술된 알루미나-형성 벌크 합금상의 산화물 층은 또한 알루미나-형성 벌크 합금을 제어된 저 산소 부분압 환경에 노출시킴으로써 알루미나-형성 벌크 합금상에 형성될 수 있다. 제어된 저 산소 부분압 환경은 공기보다 적은 열역학적 산소 부분압을 갖는 기체 환경이다. 제어된 저 산소 부분압 환경의 비제한적인 예는 정유소 또는 석유화학 플랜트 증기, 기체 H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub> 혼합물 및 기체 CO<sub>2</sub>:CO 혼합물이다. 제어된 저 산소 부분압 환경은 추가로 다른 기체, 예컨대 CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Ar 및 탄화수소를 함유할 수 있고, 이는 추가로 알루미나-형성 벌크 합금상에 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 및 이들의 혼합물을 포함하는 안정한 산화물 층의 형성을 가능하게 한다. 따라서, 보호성 산화물 층은 알루미나-형성 벌크 합금을 석유화학 및

정유 공정 장치의 탄화수소 공정 스트림에 노출시키기 전에 형성될 수 있다. 제어된 저 산소 부분압 환경의 비제한 적인 예시적인 온도 범위는 500 내지 1200°C 또는 600 내지 1100°C일 수 있다. 비제한적인 예시적인 노출 시간은 1 내지 500시간, 1 내지 300시간 또는 1 내지 100시간일 수 있다.

#### [0039] 내부 관 층

하나의 양태에서, 알루미나-형성 별크 합금은 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si 및 35.0중량% 이상의 Fe를 포함한다. 본 개시내용의 알루미나-형성 별크 합금 조성은 정유 공정 노의 탄화수소 스트림에 노출되는 경우 가열로 관의 부식 및 코크화를 완화시키기 위한 이원금속 관으로서 사용하기 위한 종래 기술의 합금 조성에 비해 상당한 이점을 제공한다. 구체적으로, 예기치 않게, 알루미나-형성 별크 합금 조성내의 Si와 조합된 Fe 및 Cr 함량 둘다가 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr, 10.0중량% 미만의 Cr, 7.5중량% 미만의 Cr 또는 5.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강에 의한 크랙-부재 이원금속 관을 제작하는데 이롭다는 것을 발견하였다.

하나의 양태에서, 알루미나-형성 별크 합금은 알루미나-형성 별크 합금의 총 중량을 기준으로 35.0중량% 이상의 철, 40.0중량% 이상의 철, 43.0중량% 이상의 철 또는 46.0중량% 이상의 철을 포함한다. 알루미나-형성 별크 합금내의 철의 존재는 본 개시내용의 크랙-부재 이원금속 관을 제조하기 위한 탄소 강 또는 저 크롬 강과의 개선된 열 및 기계 상용성을 제공한다. 크롬 함량이 탄소 강 또는 저 크롬 강에서 감소하면, 알루미나-형성 별크 합금내의 철 함량은 증가되어야 한다. 비제한적인 예로서, 알루미나-형성 별크 합금내의 철 함량은 9Cr(T9)강이 본 개시내용의 크랙-부재 이원금속 관을 제조하는 경우 35.0중량% 이상이다. 다른 비제한적인 예로서, 알루미나-형성 별크 합금내의 철 함량은 5Cr(T5)강이 본 개시내용의 크랙-부재 이원금속 관을 제조하는 경우 40.0중량% 이상이다. 또 다른 비제한적인 예로서, 알루미나-형성 별크 합금내의 철 함량은 2.25Cr(T22) 또는 1.25Cr(T11)강이 본 개시내용의 크랙-부재 이원금속 관을 제조하는 경우 바람직하게는 43.0중량% 이상이다. 알루미나-형성 별크 합금내의 보다 높은 철 함량은 본 개시내용의 크랙-부재 이원금속 관을 제조하기 위한 탄소 강 또는 저 크롬 강과의 개선된 열 및 기계 상용성을 제공한다.

알루미나-형성 별크 합금은 5.0 내지 10.0중량%의 알루미늄, 5.0 내지 9.0중량%의 알루미늄, 또는 5.0 내지 8.0중량%의 알루미늄을 포함한다. 알루미나-형성 별크 합금은 20.0 내지 25.0중량%의 크롬, 20.0 내지 24.0중량%의 크롬, 또는 20.0 내지 23.0중량%의 크롬을 추가로 포함한다. 알루미나-형성 별크 합금은 또한 0.4중량% 미만의 규소, 0.3중량% 미만의 규소, 또는 0.25중량% 미만의 규소를 포함할 수 있다. 알루미나-형성 별크 합금내의 과량의 규소(예컨대, 0.5중량% 초과의 규소)는, 플라즈마 분말 용접 방법에 의해 형성되는 경우, 탄소 강 또는 저 크롬 강상의 고체화-유도된 크래킹을 촉진할 수 있다. 하나의 양태에서, 알루미나-형성 별크 합금은 0.1중량% 미만의 탄소, 0.08중량% 미만의 탄소, 또는 0.05중량% 미만의 탄소를 포함할 수 있다. 탄소는 탄화물 침전물의 형태로서 알루미나-형성 별크 합금에 존재할 수 있고, 긴 시간 동안 고온에 노출되는 경우, 알루미나-형성 별크 합금의 크립 강도를 제공한다.

예를 들어, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Pb, Pd, Pt, Cu, Ag 및 Au와 같은 합금 원소는, 이러한 원소가 표면 탄소 전달 반응을 촉진하지 않으므로, 감소된 코크화를 제공한다. 예를 들어, Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag 및 Au와 같은 합금 원소는 증가된 코팅 완전성, 안정성 및 내구성을 제공하고, 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성되는 경우 결합-부재 알루미나 층을 제공한다. 하나의 양태에서, 본원에 개시된 알루미나-형성 별크 합금은 Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Pb, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.1 내지 2.0중량%를 포함한다. 다른 양태에서, 본원에 개시된 알루미나-형성 별크 합금은 Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.1 내지 2.0중량%를 포함한다.

알루미나-형성 별크 합금은 Sc, La, Y, Ce 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.01 내지 2.0중량%를 추가로 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 알루미나-형성 별크 합금은 35.0중량%의 철, 6.0중량%의 알루미늄, 22.0중량%의 크롬, 및 0.5중량%의 이트륨 및 잔량의 Ni를 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 알루미나-형성 별크 합금은 40.0중량%의 철, 5.5중량%의 알루미늄, 21.0중량%의 크롬, 0.3중량% 이트륨 및 잔량의 Ni를 포함한다. 알루미나-형성 별크 합금은 Al, Si, Sc, La, Y, Ce 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 원소의 산화물 입자 0.01 내지 2.0중량%를 추가로 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 알루미나-형성 별크 합금은 35.0중량%의 철, 6.0중량%의 알루미늄, 22.0중량%의 크롬, 0.5중량%  $Y_2O_3$  및 잔량의 Ni를 포함한다. 또 다른 양태에서, 알루미나-형성 별크 합금은 40.0중량%의 철, 5.5중량%의 알루미늄, 21.0중량%의 크롬, 0.3중량%  $Y_2O_3$  및 잔량의 Ni를 포함한다. 알루미나-형성 별크 합금은 Mn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W 및 이들의 조합으로

부터 선택된 1종 이상의 원소 0.01 내지 4.0중량%를 추가로 포함할 수 있다. 상기 원소는 침전 강화 및/또는 그레인 정유를 제공하고, 플라즈마 분말 용접 방법에 의해 형성되는 경우 알루미나-형성 벌크 합금의 변형 경화 및 용접성에 영향을 준다.

[0045] 하나의 이로운 양태에서, 알루미나-형성 벌크 합금은 0.34중량%의 Si, 20.70중량%의 Cr, 5.66중량%의 Al, 41.40중량%의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함한다. 또 다른 이로운 양태에서, 알루미나-형성 벌크 합금은 0.17중량%의 Si, 21.28중량%의 Cr, 5.67중량% Al, 41.55중량%의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함한다. 또 다른 이로운 양태에서, 알루미나-형성 벌크 합금은 0.20중량%의 Si, 22.10중량%의 Cr, 6.90중량% Al, 36.30중량%의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함한다. 다른 이로운 양태에서, 알루미나-형성 벌크 합금은 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함한다. 또 다른 이로운 양태에서, 알루미나-형성 벌크 합금은 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함한다.

[0046] 알루미나-형성 벌크 합금은 0.1 내지 30.0중량%의 금속간 침전물(intermetallic precipitate), 예컨대 비제한적으로  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$  및 시그마-상(sigma-phase)을 추가로 포함할 수 있다. 알루미나-형성 벌크 합금은 0.01 내지 5.0중량%의 개재물(inclusion), 예컨대 비제한적으로 산화물, 탄화물, 질화물 및 탄화질화물 개재물을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 금속간 침전물 및 개재물은 알루미나-형성 벌크 합금을 구성하는 원소, 예컨대 비제한적으로 Fe, Ni, Cr, Al 및 Si로부터 형성된다. 모든 금속간 침전물, 및 산화물, 탄화물, 질화물 및 탄화질화물 개재물은 개선된 고온 크립 강도를 제공할 수 있다.

[0047] 본 개시내용의 알루미나-형성 벌크 합금은 적은 다공도를 갖고, 이는 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 탄화수소 공급 원료에 노출되는 경우 부식 및 코팅에 대한 개선된 내성에 공헌한다. 알루미나-형성 벌크 합금은 2.0부피% 미만의 다공도, 1.0부피% 미만의 다공도, 0.5부피% 미만의 다공도, 또는 0.1부피% 미만의 다공도를 갖는다. 알루미나-형성 벌크 합금내의 과도한 다공도는 정유 공정 노내의 탄화수소 공급 원료의 기체 분자를 위한 경로로서 기체 분자를 알루미나-형성 벌크 합금 내부로 전달하는 역할을 한다. 기체 분자의 전달은 알루미나-형성 벌크 합금의 부식 및 기계적 강도의 저하를 유발한다. 따라서, 최소량의 다공도를 포함하는 알루미나-형성 벌크 합금을 달성하는 것이 유리하다.

[0048] 하나의 이로운 양태에서, 알루미나-형성 벌크 합금의 낮은 다공도는 분말 플라즈마 용접(PPW) 방법에 의해 형성될 수 있다. PPW는 열 분무와 같은 코팅 기술이 아닌 용접 오버레이(welding overlay) 기술이다. PPW에 의해, 금속 분말이 용융되고, 베이스 판의 내부 표면상에 플라즈마 토치에 의해 용접된다. 1.0 내지 3.0mm, 1.5 내지 2.5mm 또는 1.75 내지 2.25mm의 두께를 갖는 금속 오버레이는 베이스 판에 강하게 결합되고, 거의 공극이 없는 층을 제공한다. 알루미나-형성 벌크 합금은 선택적으로 포스트-어닐링(post-annealing), 템퍼링(tempering), 레이저 용융 및 이들의 조합에 의해 보다 높은 밀도의 물질을 제공할 수 있다.

[0049] 대조적으로, 통상적인 열 분무 코팅 공정, 예컨대 플라즈마, HVOF 및 폭발 건은 일반적으로 보다 높은 다공도를 갖는 코팅 금속 층을 생산한다. 통상적인 열 분무 코팅은 용융되거나 연화된 입자가 기판상의 충격에 의해 적용된 공정에 의해 생산된다. 코팅은 종종, 높은 속도로 차가운 표면을 때림으로써 평평하게 된 작은 방울의 신속한 고체화에 의해 생성된 망상 또는 판상 그레인 구조를 함유한다. 모든 입자가 정확히 동일한 크기이고, 동일한 온도 및 속도를 보장하는 것은 어렵다. 따라서, 열 분무 공정중의 충격에 대한 개별적인 입자의 조건의 변화가 과도한 당공도를 포함하는 불균질한 구조를 야기한다.

[0050] 본 개시내용의 한 양상에 따라서, 본원에 개시된 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 가열로 판의 벽의 내부 표면은 40마이크로인치( $1.1\mu\text{m}$ ) 미만, 20마이크로인치( $0.5\mu\text{m}$ ) 미만, 또는 10마이크로인치( $0.25\mu\text{m}$ ) 미만의 평균 표면 거칠기(Ra)를 가질 수 있다. 다양한 양태에서, 본원에 개시된 다수의 가열로 판의 내부 표면은 상기 표면 거칠기를 가질 수 있다. 이러한 표면 거칠기는 코크화를 더욱 감소시킬 수 있다. 가열로 판의 내부 직경 내의 부드러운 표면은 판을 통해 유동하는 탄화수소 공급 원료의 코크화를 감소시킬 수 있다.

[0051] 표면 거칠기를 감소시키는 예시적인 비제한적인 수단은 기계 연마, 전해 연마, 래핑(lapping) 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 코팅된 금속의 표면 거칠기를 감소시키는 추가의 이점이 존재한다. 하나의 이점은 부착물의 선형 성장 속도(부착물 침착물의 연속적인 두께 성장을 야기함)를 유한한 두께에 도달하고 이어서 두께 성장을 중단하는 점근 성장 속도로 이동시키는 것이다.

[0052] 외부 관 층

[0053] 본 개시내용의 다른 양상에 따라서, 알루미나-형성 이원금속 판의 외부 관 층은 강의 총 중량을 기준으로 15.0

중량% 미만, 10.0중량% 미만, 7.5중량% 미만, 또는 5.0중량% 미만의 크롬을 함유하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성될 수 있다. 하나의 이로운 외부 관 층은 저 크롬 강으로부터 형성된다. 이러한 저 크롬 강의 비제한적인 예는 표 1에 열거된 T11, T22, T5 및 T9를 포함한다. 따라서, 본 개시내용의 알루미나-형성 별크 합금은 낮은 다공도 및 크랙-부재 야금 결합을 보장하기 위하여 PPW 방법에 의해 저 크롬 강의 내부 표면에 적용될 수 있다. 사용중에, 또는 탄화수소 공급 원료에 노출되기 전에, 보호성 알루미나 층이 알루미나-형성 별크 합금의 표면상에 형성되고, 이는 부식 및 코크화 내성을 제공한다.

#### [0054] 다른 예시적인 양태

따라서, 본 개시내용은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성되되, 외부 관 층의 내부 표면상의 PPW 공정에 의해 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 탄화수소 공급 원료가 유동하는 내부 관 층의 표면상에 형성되되, 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 구성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일에 사용하기 위한 이원금속 관이 제공된다

다른 양태에서, 본 개시내용은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 10.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성되되, 외부 관 층의 내부 표면상의 PPW 공정에 의해 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 탄화수소 공급 원료가 유동하는 내부 관 층의 표면상에 형성되되, 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 구성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일에 사용하기 위한 이원금속 관이 제공된다

본 개시내용은 또한 정유 공정 작동에서 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 부식, 코크화 및/또는 파울링을 감소시키는 방법을 제공한다. 상기 방법 (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성되되, 외부 관 층의 내부 표면상의 PPW 공정에 의해 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 탄화수소 공급 원료가 유동하는 내부 관 층의 표면상에 형성되되, 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 구성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일에 사용하기 위한 이원금속 관을 제공한다.

다른 양태에서, 정유 공정 작동에서 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 부식, 코크화 및/또는 파울링을 감소시키는 방법은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 10.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층; (ii) 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성되되, 외부 관 층의 내부 표면상의 PPW 공정에 의해 형성된 내부 관 층; 및 (iii) 탄화수소 공급 원료가 유동하는 내부 관 층의 표면상에 형성되되, 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 혼합물로 실질적으로 구성된 산화물 층을 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일에 사용하기 위한 이원금속 관을 제공하는 단계를 포함한다.

본 개시내용은 또한 (i) 강의 총 중량을 기준으로 15.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층을 제공하는 단계; (ii) 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성되는 내부 관 층을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접하는 단계; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 층을 내부 관 층의 표면상에 형성하는 단계를 포함하는, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관의 제조 방법을 제공한다.

다른 양태에서, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 탄화수소 공급 원료의 운반을 위한 이원금속 관의 제조 방법은 (i) 강의 총 중량을 기준으로 10.0중량% 미만의 Cr을 포함하는 탄소 강 또는 저 크롬 강으로부터 형성된 외부 관 층을 제공하는 단계; (ii) 5.0 내지 8.0중량%의 Al, 20.0 내지 24.0중량%의 Cr, 0.3중량% 미만의 Si, 40.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni를 포함하는 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성되는 내부 관 층을 외부 관 층의 내부 표면상에 플라즈마 분말 용접하는 단계; 및 (iii) 알루미나, 크로미아, 실리카, 몰라이트, 스피넬 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 층을 내부 관 층의 표면상에 형성하는 단계를 포함한다.

[0061] 이점 및 적용

[0062] 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 탄화수소 공급 원료에 노출된 가열로 판의 부식, 파울링 및 코크화를 감소시키는 금속 표면은 본원에 개시된 알루미나-형성 별크 합금으로 구성될 수 있다.

[0063] 본 개시내용의 개시된 이원금속 판의 이점은 특히 정유소 가공 작동중 가열로 판의 감소된 부식 및/또는 감소된 파울링 및 정유 공정 노 작동중 가열로 판내의 감소된 부식 및/또는 감소된 코크화중 하나 이상을 포함한다. 보다 구체적으로, 본원에 개시된 조성의 이점은 비제한적으로 침탄 및 황화 부식의 감소 및 정유 가공 설비, 정유 공정 노, 보다 구체적으로 노 복사 코일내의 가열로 판, 및 부식되거나 코크화되기 쉬운, 다른 부수적이고 관련된 산업, 예컨대 합성 연료 가공(예컨대, 석탄으로부터 액체, 석탄 기화 및 기체로부터 액체로의 가공) 및 탄화수소 공정 공급 원료의 운반 또는 전달을 위한 다른 부품의 코크화의 감소를 포함한다. 본 개시내용은 또한 비제한적으로 정유 공정 노에서 만나는 탄화수소 공급 원료 스트림을 포함하는 공정 스트림과 관련된 부식 및 코크화의 감소에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 알루미나-형성 이원금속 판의 사용에 의한, 정유 공정 노의 가열로 판에서의 부식 및 코크화를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0064] 본원에 기술된 본 개시내용의 이원금속 판은 하기 비제한적인 유형의 적용 및 용도에 이용될 수 있다. 본 개시 내용의 알루미나-형성 별크 합금으로부터 이익을 얻을 수 있는 가열로 판의 표면은 사용중의 임의의 시간에 탄화수소 공정 스트림과 접촉되는 장비, 반응기 시스템 및 장치를 포함한다. 정유 공정 적용에서, 이러한 장비, 반응기 시스템 및 장치는 비제한적으로 정유소 가공 설비내의 대기 및 진공 종류 파이프스틸(pipes still), 코커 및 비스브레이커, 및 부식되거나 파울링되기 쉬울 수 있는, 공정 스트림을 운반하거나 전달하는데 사용되는 다른 부품을 포함한다. 석유화학 공정 적용에서, 이러한 장비, 반응기 시스템 및 장치는 비제한적으로 증기 크래커(steam cracker) 노내의 복사 코일, 대류 코일 및 전달 라인 교환기(TLE), 및 부식되거나 파울링되기 쉬울 수 있는, 공정 스트림을 운반하거나 전달하는데 사용되는 다른 부품을 포함한다.

[0065] 시험 방법

[0066] 화학적 조성은 전자 탐침 마이크로분석기(EPMA)에 의해 측정될 수 있다. EPMA는 화학 분석의 능력이 부가된 주사 전자 현미경(SEM)과 근본적으로 동일하다. EPMA의 제1 중요성은 광장 분산 분광법(WDS)에 의한 정확하고 정량적인 원소 분석을 획득하는 능력이다. 샘플의 상세한 이미지를 생성하는 능력과 함께 분석의 공간적인 스케일은 동일 반응계내의 물질을 분석하고 단일 상내의 복잡한 화학적 변형을 해결하도록 하는 것이다. 다르게는, 화학적 조성은 에너지 분산성 X-선 분광법(EDXS)에 의해 측정될 수 있다.

[0067] 거칠기는 통상적으로 산술 평균 거칠기(Ra)로 표시된다. 평균 선으로부터의 불규칙성의 거칠기 성분의 산술 평균 높이는 샘플 길이(L)내에서 측정된다. 표준 절단값은 0.8mm이고, 측정 길이는 4.8mm이다. 이러한 측정은, 본 개시내용에 따른 표면 거칠기의 측정에 사용된 문헌[ANSI/ASME B46.1 "Surface Texture - Surface Roughness, Waviness and Lay"]에 따른다.

[0068] 본 개시내용의 실시예가 하기 기술되지만, 본 발명을 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다.

[0069] 실시예[0070] 실시예 1: 9Cr(T9) 저 크롬 강으로 제조된 크랙-부재 알루미나-형성 이원금속 판

[0071] 5.00" OD x 4.25" ID x 12.0" L의 크기의 9Cr(T9) 노 판의 작은 분절을 제조하고, 판의 내부 표면을 PPW 공정으로 규격화하였다. 알루미나-형성 PPW 분말 "M"을 아르곤 기체 원자화 방법을 통해 제조하였다. 분말을 특정 크기로 체질하여 PPW 공정 동안의 유동을 용이하게 하였다. 분말 "M"의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:22.93Cr:6.68Al:33.76Fe:0.36Si였다. 분말 "M"을 PPW 방법에 의해 9Cr 노 판의 내부 표면상에 적용함으로써, 이원금속 판을 제조하였다.

[0072] 생성된 이원금속 판은 (i) T9 저 크롬 강으로 이루어진 9.5mm 두께의 외부 판 층; (ii) 알루미나-형성 별크 합금으로부터 형성된 2.0mm 두께의 내부 판 층; 및 (iii) 내부 판 층의 표면상에 형성된 50nm 두께의 순수한 알루미나 필름으로 이루어졌다. 외부 9Cr 강 층 및 내부 알루미나-형성 PPW 층을 나타내는 이원금속 판의 단면 이미지가 도 1에 제시된다.

[0073] EPMA에 의해 측정된 알루미나-형성 별크 합금의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:20.70Cr:5.66Al:41.40Fe:0.34Si였다. Si 농도가 0.4중량% 미만이고, Fe 농도가 35.0중량% 이상이고, Cr 농

도가 20.0 내지 25.0중량%이므로, 크랙-부재 알루미나-형성 이원금속 관이 제조되었다. SEM을 사용한 상세한 현미경 검사는 내부 관 층의 원주형 그레인 구조가 PPW 공정에 의해 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되었음을 나타냈다. 또한, Al-풍부 Ni<sub>3</sub>Al 또는 NiAl 유형 그레인, 알루미늄 질화물 개재물 및 Cr-풍부 탄화물 침전물이 미세구조에서 관찰되었다. 도 2는 본 발명의 알루미나-형성 이원금속 관의 각각의 주요 원소의 EDXS 농도 선 프로파일을 나타낸다. 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층(PPW로서 표시됨)은 약 6중량% Al, 21중량%의 Cr, 42중량%의 Fe 및 잔량의 Ni를 나타냈다. EDXS는 EPMA만큼 정확하진 않지만, 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 내부 관 층이 5.0 내지 10.0중량%의 Al, 20.0 내지 25.0중량%의 Cr, 0.4중량% 미만의 Si, 35.0중량% 이상의 Fe 및 잔량의 Ni로 이루어지는 결과를 또한 제공한다. 각각의 데이터 점의 산란은 PPW 충내의 금속간 침전물, Cr-풍부 탄화물 침전물 및 알루미늄 질화물 개재물의 존재에 기인한다.

[0074] 실시예 2: 9Cr(T9) 저 크롬 강으로 제조된 크랙-부재 알루미나-형성 이원금속 관

5.00" OD x 4.25" ID x 12.0" L의 크기의 9Cr(T9) 노 관의 작은 분절을 제조하고, 관의 내부 표면을 PPW 공정으로 규격화하였다. 알루미나-형성 PPW 분말 "0"를 아르곤 기체 원자화 방법을 통해 제조하였다. 분말을 특정 크기로 체질하여 PPW 공정 동안의 유동을 용이하게 하였다. 분말 "0"의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:24.20Cr:6.25Al:32.20Fe:0.14Si였다. 분말 "0"를 PPW 방법에 의해 9Cr 노 관의 내부 표면상에 적용함으로써, 이원금속 관을 제조하였다.

[0076] 생성된 이원금속 관은 (i) T9 저 크롬 강으로 이루어진 9.5mm 두께의 외부 관 층; (ii) 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 2.0mm 두께의 내부 관 층; 및 (iii) 내부 관 층의 표면상에 형성된 50nm 두께의 순수한 알루미나 필름으로 이루어졌다. 외부 9Cr 강 층 및 내부 알루미나-형성 PPW 층을 나타내는 이원금속 관의 단면 이미지가 도 1에 제시된다.

[0077] EPMA에 의해 측정된 알루미나-형성 벌크 합금의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:21.28Cr:5.67Al:41.55Fe:0.17Si였다. Si 농도가 0.3중량% 미만이고, Fe 농도가 40.0중량% 이상이고, Cr 농도가 20.0 내지 24.0중량%이므로, 크랙-부재 알루미나-형성 이원금속 관이 제조되었다. SEM을 사용한 상세한 현미경 검사는 내부 관 층의 원주형 그레인 구조가 PPW 공정에 의해 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되었음을 나타냈다. 또한, Al-풍부 Ni<sub>3</sub>Al 또는 NiAl 유형 그레인, 알루미늄 질화물 개재물 및 Cr-풍부 탄화물 침전물이 미세구조에서 관찰되었다.

[0078] 실시예 3(비교 실시예): 9Cr(T9) 저 크롬 강으로 제조된 알루미나-형성 이원금속 관

5.00" OD x 4.25" ID x 12.0" L의 크기의 9Cr(T9) 노 관의 작은 분절을 제조하고, 관의 내부 표면을 PPW 공정으로 규격화하였다. 알루미나-형성 PPW 분말 "N"을 아르곤 기체 원자화 방법을 통해 제조하였다. 분말을 특정 크기로 체질하여 PPW 공정 동안의 유동을 용이하게 하였다. 분말 "N"의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:19.82Cr:7.36Al:39.30Fe:0.25Si였다. 분말 "N"을 PPW 방법에 의해 9Cr 노 관의 내부 표면상에 적용함으로써, 이원금속 관을 제조하였다.

[0080] 생성된 이원금속 관은 (i) T9 저 크롬 강으로 이루어진 9.5mm 두께의 외부 관 층; (ii) 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 2.0mm 두께의 내부 관 층; 및 (iii) 내부 관 층의 표면상에 형성된 50nm 두께의 순수한 알루미나 필름으로 이루어졌다. 외부 9Cr 강 층 및 내부 알루미나-형성 PPW 층을 나타내는 이원금속 관의 단면 이미지가 도 1에 제시된다.

[0081] EPMA에 의해 측정된 알루미나-형성 벌크 합금의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:17.07Cr:5.04Al:39.48Fe:0.21Si였다. Si 농도가 0.3중량% 미만이지만, Fe 농도가 40.0중량% 미만이고, Cr 농도가 또한 20.0중량% 미만이었다. Fe 및 Cr의 보다 적은 양에 기인하여, 생성된 알루미나-형성 이원금속 관은 표준 관통 시험 후 "블로우 홀(blow hole)" 크랙형 결함을 나타냈다. 이러한 결과는, 알루미나-형성 PPW 층에서 Si 농도가 0.3중량% 미만이더라도, 본 개시내용의 크랙-부재 이원금속 관을 제조하기 위해서 Fe 및 Cr 농도 둘다가 각각 적어도 40중량% 및 20중량%이어야 함을 확인한다.

[0082] 실시예 4: 9Cr(T9) 저 크롬 강으로 제조된 크랙-부재 알루미나-형성 이원금속 관

5.00" OD x 4.25" ID x 12.0" L의 크기의 9Cr(T9) 노 관의 작은 분절을 제조하고, 관의 내부 표면을 PPW 공정으로 규격화하였다. 알루미나-형성 PPW 분말 "N+O"를 아르곤 기체 원자화 방법을 통해 제조하였다. 분말을 특정 크기로 체질하여 PPW 공정 동안의 유동을 용이하게 하였다. 분말 "N+O"의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:22.01Cr:6.81Al:35.75Fe:0.22Si였다. 분말 "N+O"를 PPW 방법에 의해 9Cr 노 관의 내부 표면상에 적용함

으로써, 이원금속 관을 제조하였다.

[0084] 생성된 이원금속 관은 (i) T9 저 크롬 강으로 이루어진 9.5mm 두께의 외부 관 층; (ii) 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성된 2.0mm 두께의 내부 관 층; 및 (iii) 내부 관 층의 표면상에 형성된 50nm 두께의 순수한 알루미나 필름으로 이루어졌다. 외부 9Cr 강 층 및 내부 알루미나-형성 PPW 층을 나타내는 이원금속 관의 단면 이미지가 도 1에 제시된다.

[0085] EPMA에 의해 측정된 알루미나-형성 벌크 합금의 화학적 조성은 중량% 단위로 잔량의 Ni:22.10Cr:6.90Al:36.30Fe:0.20Si였다. Si 농도가 0.4중량% 미만이고, Fe 농도가 35.0중량% 이상이고, Cr 농도가 20.0 내지 24.0중량%이므로, 크랙-부재 알루미나-형성 이원금속 관이 제조되었다. SEM을 사용한 상세한 현미경 검사는 내부 관 층의 원주형 그레인 구조가 PPW 공정에 의해 알루미나-형성 벌크 합금으로부터 형성되었음을 나타냈다. 또한, Al-풍부 Ni<sub>3</sub>Al 또는 NiAl 유형 그레인, 알루미늄 질화물 개재물 및 Cr-풍부 탄화물 침전물이 미세구조에서 관찰되었다.

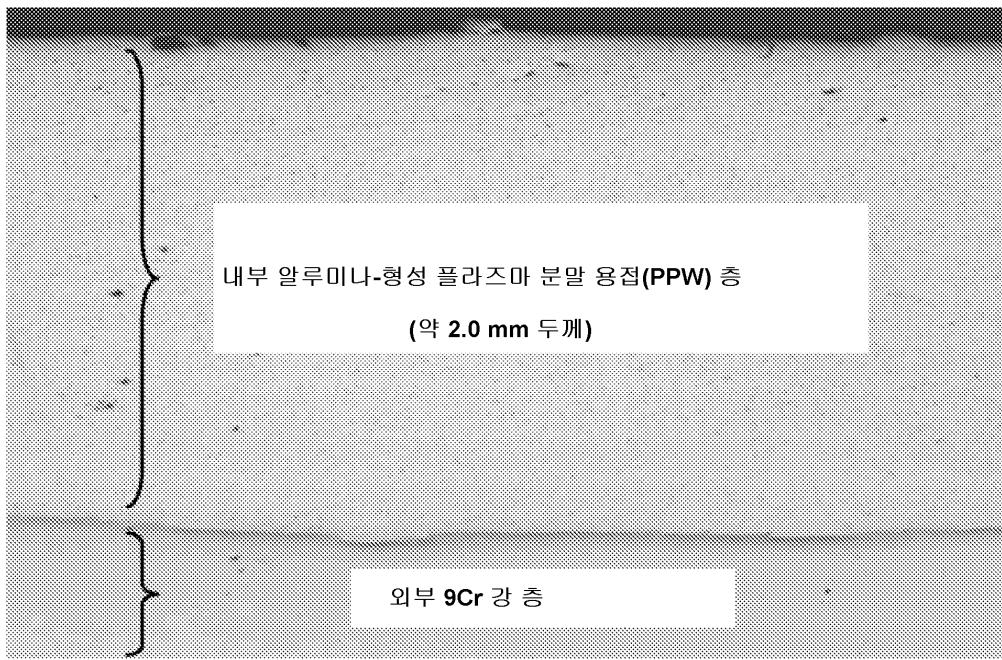
[0086] 본 출원인은 합리적으로 예상될 수 있는, 개시된 대상 발명의 모든 양태 및 적용을 개시하려고 시도하였다. 그러나, 등가물로서 남아 있는 예측할 수 없고 비실질적인 개질이 존재할 수 있다. 본 발명이 구체적이고 예시적인 이의 양태와 함께 기술되었지만, 상기 기재내용에 비추어 많은 변경, 개질 및 변형이 본 개시내용의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 당업자에게 명백할 것임이 분명하다. 따라서, 본 개시내용은 상기 명세서의 이러한 모든 변경, 개질 및 변형을 포함하는 것으로 의도된다.

[0087] 종래 문헌을 비롯한, 본원에 인용된 모든 특허, 시험 과정 및 다른 문헌은 이러한 개시내용이 본 발명과 불일치하지 않는 한, 그리고 이러한 혼입이 허용되는 모든 국가에 대해 참고로서 완전히 혼입된다.

[0088] 수치의 하한치 및 상한치가 본원에 열거된 경우, 임의의 하한치로부터 임의의 상한치까지의 범위가 고려된다.

## 도면

### 도면1



도면2

