

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MÉCANIQUE DES ACIERS 9% NI UTILISÉS DANS LA CONSTRUCTION DES RÉSERVOIRS DE STOCKAGE DE GNL

Sara Hany^{1,2,3}, Benoit Duponchel⁴, Christophe Poupin¹, Antoine Aboukaïs¹, Dorothée Dewaele⁵, Robert Lorange³, Jean-Bernard Vogt⁶, Jérémie Bouquerel⁶, Hassine Kacem⁷, Saïd Hariri⁷, Eugène Bychkov² et Edmond Abi Aad^{1,3}

¹L'Unité de chimie environnementale et interaction sur le vivant, université du Littoral Côte d'Opale, 145 av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

²Laboratoire de physicochimie de l'atmosphère, université du Littoral Côte d'Opale, 189A, av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

³ INNOCOLD, institut technologique du froid, 145 av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

⁴L'unité de dynamique et structure des matériaux moléculaires, université du Littoral Côte d'Opale, 145 av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

⁵Le centre commun des mesures, université du Littoral Côte d'Opale, 145 av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

⁶UMET, UMR CNRS/USTL/ENSCL 8207, bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

⁷Dept. technologie de polymères et composites et ingénierie mécanique, école des mines de Douai 941, rue Charles Bourseul, B.P. 10838, 59508 Douai Cedex, France
sara.hany@univ-littoral.fr

RÉSUMÉ

Durant les dernières années, en raison de l'accroissement des problèmes environnementaux et de l'importante augmentation du prix du pétrole, la demande de gaz naturel est devenue très forte. Ces événements ont conduit au développement de la construction de réservoirs de stockage de gaz naturel liquéfié (GNL) dans le monde entier. La cuve intérieure des réservoirs principalement construite en acier à 9% de nickel, présente d'excellentes propriétés mécaniques aux très basses températures (-163 °C: ténacité, ductilité et résistance à la fissuration. Afin de garantir la fiabilité et la sécurité des ouvrages métalliques exposés à des températures cryogéniques pendant une longue période, il est nécessaire d'évaluer les propriétés structurales et mécaniques du métal de base pour éviter des dommages. Les caractérisations physico-chimiques ont été réalisées en utilisant des techniques de pointes telles que: la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES), la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence des rayons X (FRX) et la spectroscopie Mössbauer. Une étude, menée en parallèle sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 9% Ni - QT en utilisant le test de résilience Charpy à la température de l'azote liquide, les essais de Small punch test (SPT) à température ambiante et à la température de l'azote liquide, a pu montrer une augmentation de la limite d'élasticité et de la charge de rupture à température cryogénique.

Mots-clés: réservoirs de stockage de GNL, acier cryogénique à 9% Ni, température cryogénique, études structurales

ABSTRACT

In recent years, due to the increase of environmental issues and the severe rise of oil price, the demand for natural gas continues to increase. These events led to the increase of constructions of liquefied natural gas (LNG) storage tanks worldwide. For storing LNG, the inner tanks have mostly been constructed of 9% Ni steel, which has excellent mechanical properties at very low temperatures (-163°C): toughness, ductility and crack resistance. In order to assure the reliability and safe level of the metallic structures being exposed to cryogenic temperatures for a long period of time, it is necessary to estimate structural and mechanical properties of the base metal in order to avoid damages. The physico-chemical characterizations were led using the inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP -AES), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and the Mossbauer Spectroscopy (MS). A study carried out in parallel on the mechanical properties of the 9% Ni steel - QT using the Charpy impact test at the temperature of liquid nitrogen, the small punch test (SPT) at room temperature and at the temperature of liquid nitrogen, was able to show an increase in the yield strength and the breaking load at cryogenic temperature.

Keywords: LNG tanks, 9% Ni cryogenic steel, cryogenic temperature, structural studies

INTRODUCTION

L'augmentation de la consommation d'énergie, les risques liés à l'énergie nucléaire et la virulence des opposants à ce type d'énergie, ainsi que la raréfaction du pétrole et l'augmentation de son coût d'extraction, incitent les industriels à trouver de nouvelles sources d'énergie. Le gaz naturel pouvant se substituer au pétrole, en particulier le GNL qui permet son transport par voie maritime, est l'une d'entre elles. Ainsi l'utilisation du GNL comme source d'énergie et l'installation des terminaux méthaniers connaissent un intérêt croissant.

Le GNL représente la solution idéale pour acheminer le gaz naturel issu de gisements éloignés vers les marchés gaziers lorsqu'il n'est pas possible de construire un gazoduc. Le GNL contribue ainsi à la diversification et à la sécurisation des approvisionnements en gaz naturel des pays consommateurs dont plus particulièrement le Japon et l'Europe.

Les qualités environnementales du gaz naturel en font un carburant de choix : c'est une énergie relativement propre, non toxique, non corrosif, pratique, de pouvoir calorifique raisonnable, source d'énergie bon marché, en phase liquide il est environ deux fois plus léger que l'eau (1m^3 de GNL = 600m^3 de gaz naturel gazeux). Dans les flottes de véhicules où les évaporations du GNL peuvent être contrôlées de façon appropriée, le stockage de GNL plutôt que de gaz naturel comprimé procure des avantages en termes de compacité et de poids des réservoirs ainsi que de débit d'emplissage.

La réduction de volume apportée par le GNL est utilisée pour transporter l'énergie en liquéfiant le gaz naturel à proximité de la source, en transportant le produit ainsi obtenu par voie maritime jusqu'à un terminal situé près de zones de consommation dans lesquels le GNL est regazéifié et injecté dans le réseau de gaz naturel.

Les installations de gaz naturel liquéfié ont la particularité de fonctionner à de très basses températures, ce qui nécessite l'utilisation de matériaux ayant des caractéristiques de ténacité particulières à ces températures extrêmes.

Les aciers alliés existent depuis plusieurs siècles, et de nouveaux alliages sont constamment développés pour accommoder les nouveaux besoins de l'industrie. En fonction des éléments d'alliage, on adapte les aciers à des besoins spécifiques. Ainsi différents types d'acier alliés sont utilisés dans la construction des réservoirs, des tuyauteries respectivement pour contenir et transporter des gaz et des liquides à très basse température.

Ces aciers alliés spéciaux qui offrent une excellente résistance à de très basses températures sont qualifiés d'aciers cryogéniques.

Les réservoirs, les tuyauteries attenantes au réservoir, les tuyauteries de transfert et les bras de chargement du GNL à -163 °C, exigent des matériaux ductiles, tenaces, présentant une bonne aptitude au soudage c'est-à-dire sans risque de rupture fragile, et une résistance élevée (Jang *et al.*, 2003). Ils présentent des valeurs très élevées de ductilité, ténacité, ainsi qu'une charge de rupture et une limite d'élasticité élevées à température ambiante, mais beaucoup plus élevées à température cryogénique à cause du fort durcissement qui s'opère à basse température (Lebel *et al.*, 2013).

Les aciers classiques ne répondent pas à ces caractéristiques, c'est pourquoi des aciers cryogéniques à 9% Ni ayant subi des traitements thermiques appropriés ont été développés afin d'être utilisés dans la construction des réservoirs pour le stockage des liquides cryogéniques (Primig & Leitner, 2011). Les tuyauteries de GNL devant, en plus des propriétés des réservoirs, présenter d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion, à cause de leur contact direct avec le milieu extérieur, certaines d'entre elles sont en acier austénitique de type 304/304L ou 316/316L.

Dans ce travail sera étudié, pour les réservoirs de stockage du GNL, l'acier à 9% Ni - QT (trempé revenu). Cet acier a été caractérisé à l'état initial par différentes techniques physico-chimiques: analyses élémentaires: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), fluorescence X, microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Mössbauer. Les analyses structurales montrent la prédominance de la phase martensitique en présence de l'austénite résiduelle pour l'acier 9% Ni - QT.

Une étude, menée en parallèle sur les caractéristiques mécaniques de l'acier 9% Ni - QT en utilisant le test de résilience Charpy à la température de l'azote liquide, les essais de Small punch test (SPT) et de traction à température ambiante et à température de l'azote liquide, a pu montrer une augmentation de la limite d'élasticité et de la charge de rupture à température cryogénique.

MATÉRIEL ET/OU MÉTHODE

Les essais sur le 9% Ni, ont été réalisés à partir d'échantillons prélevés sur une tôle de dimensions 7230x3020mm ep.14mm en acier à 9% Ni trempé et revenu (QT) X8Ni9 dans son état initial (n'ayant subi aucun essai de fatigue mécanique ou thermique) QT640 (suivant la norme NF EN 10028-4) coulée N°17785 tôle N°205815-2.

Quenched and tempered-QT- (trempe et revenu) consiste en :

- Trempe: austénitisation à 800 °C, 1min/mm (mini 15min) puis trempe à l'eau
- Revenu: Chauffage à 600 °C 1min/mm (mini 30min) puis refroidissement à l'air calme.

Les caractérisations physico-chimiques sur le 9% Ni à l'état initial ont été étudiées en utilisant des techniques de pointes telles que : la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et la fluorescence des rayons X (FRX) permettant de déterminer la composition chimique élémentaire de l'acier à 9% Ni; la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Mössbauer permettant de déterminer les phases cristallines présentes au niveau de l'acier à 9% Ni et la microscopie électronique à balayage (MEB) permettant de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon et d'étudier le comportement ductile ou fragile de l'acier à 9% Ni après déformation mécanique par Small Punch Test (SPT).

Les caractéristiques mécaniques de l'acier 9% Ni - QT ont été étudiées en utilisant le test de résilience Charpy à la température de l'azote liquide et les essais de Small punch test (SPT) à température ambiante et à température de l'azote liquide.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La composition chimique de l'acier à 9% Ni, à l'état initial, obtenue par les différentes méthodes d'analyses élémentaires citées ci-dessus (fluorescence X, ICP AES), ainsi que la composition fournie par l'aciériste et le pourcentage requis par la norme EN 10028-4 ; X8Ni9 figurent dans le Tableau 1.

Les valeurs obtenues suite aux analyses chimiques sont comparables aux résultats fournis par l'aciériste et sont conformes aux normes.

Les caractérisations structurales de l'acier 9% Ni à l'état initial ont été menées par DRX et spectroscopie Mössbauer.

La Figure 1 montre le diffractogramme de RX de l'acier 9% Ni métal de base (MB) sous forme d'une plaquette solide plate d'épaisseur 1 mm.

Ce diffractogramme montre la présence de la phase martensitique ainsi que de l'austénite résiduelle pour l'acier 9% Ni – QT à l'état initial.

Par DRX, la phase austénitique résiduelle n'était pas très bien détectée, c'est pourquoi nous avons eu recours à la spectroscopie Mössbauer pour bien détecter la présence de cette phase. Le spectre Mössbauer obtenu (Figure 2) est constitué d'un ensemble de multiplets dont la forme et la position (déplacement chimique) sont à la fois caractéristiques du nombre d'oxydation, mais aussi de la nature et de la géométrie des plus proches voisins de l'élément chimique étudié.

Les échantillons étudiés par spectroscopie Mössbauer, sont des aciers 9% Ni sous forme de poudre, obtenus à l'aide du papier abrasif Émeri à base d'alumine inerte en spectroscopie Mössbauer. La Figure 2 permet de déduire la présence de deux phases cristallines différentes : la martensite en présence de l'austénite résiduelle.

TABLEAU 1

Composition Chimique de l'Acier 9% Ni à l'État Initial

Eléments	% Obtenu sur produit par nos analyses	% Requis par la norme EN 10028-4; X8Ni9	% Lu sur certificat de réception de la tôle
Mn	0.540 ± 0.03	0.30-0.80	0.53
Co	0.044 ± 0.002		
Al	0.044 ± 0.002		0.048
Cu	0.063 ± 0.003		0.06
Cr	0.046 ± 0.002		0.04
Ni	8.97 ± 0.449	8.50-10	8.99
Mo	0.013 ± 0.0005	≤ 0.10	0.01
Fe	90 ± 4.5		
Ti	0.012 ± 0.0005		0.001
P	0.007 ± 0.0004	≤ 0.020	0.006
C	0.0499 ± 0.0025	≤ 0.10	0.04
N	0.0037 ± 0.0002		0.004
H	0.025 ± 0.0013		
S	0.0002 ± 0.00001	≤ 0.010	0.001
O	0.0145 ± 0.0007		
Nb			0.004
W	0.127 ± 0.006		
Si	0.252 ± 0.013	≤ 0.35	0.23
V	0.0034 ± 0.0002	≤ 0.05	0.003
B	0.0011 ± 0.00005		
Sn	0.05 ± 0.0025		

Les échantillons étudiés par spectroscopie Mössbauer, sont des aciers 9% Ni sous forme de poudre, obtenus à l'aide du papier abrasif Émeri à base d'alumine inerte en spectroscopie Mössbauer. La Figure 2 permet de déduire la présence de deux phases cristallines différentes: la martensite en présence de l'austénite résiduelle.

La phase martensitique est caractérisée par la présence d'un sextuplet (6 raies). La martensite est ferromagnétique et elle présente un ordre magnétique.

La présence du nickel tout autour du ^{57}Fe dans la structure de l'acier, modifie le champ magnétique interne et rend l'étude de la phase martensitique plus compliquée par spectroscopie Mössbauer, à cause de la présence de plusieurs sextuplets avec des paramètres différents.

La phase austénitique se caractérise par la présence d'un singlet (1 raie). L'austénite est paramagnétique et ne présente pas d'ordre magnétique.

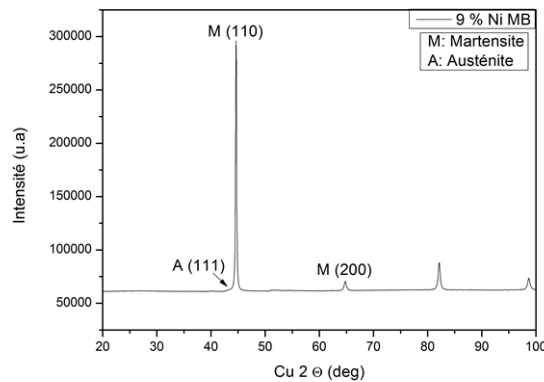


Figure 1. Diffractogramme de RX de l'acier 9% Ni MB sous forme d'une plaquette solide plate d'épaisseur 1 mm.

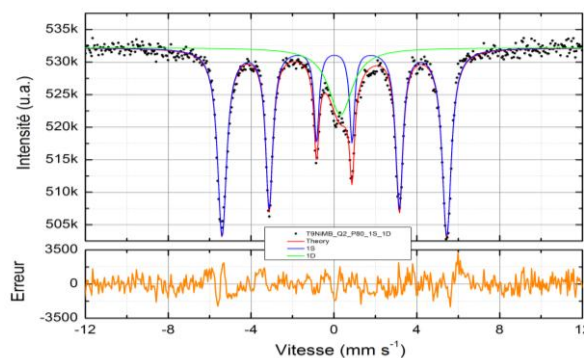


Figure 2. Spectre Mössbauer de la poudre d'acier 9% Ni obtenue par papier émeri P80.

Afin de concevoir des structures à grande échelle comme des réservoirs de GNL, il est nécessaire et important de connaître les propriétés mécaniques des matériaux dans les conditions de service (Shin, 2000).

La dureté du 9% Ni à l'état initial a été mesurée par indentation Vickers sous une charge de 5 Kg sur des échantillons prélevés dans le sens longitudinal et transversal au laminage. Pour l'échantillon prélevé dans le sens longitudinal de laminage, la dureté moyenne est de $249 \pm 2,7$ HV.

Pour l'échantillon prélevé dans le sens transversal de laminage, la dureté moyenne est de $248 \pm 1,6$ HV.

Dans le sens long et le sens travers, la différence de dureté est de l'ordre de 1 ± 2 HV. Les valeurs de dureté Vickers ne présentent donc pas de variation significative en fonction du sens du prélèvement.

L'essai Small Punch Test SPT s'apparente à un essai d'emboutissage réalisé sur de petits échantillons (Hamdane, 2012; Serre & Vogt, 2007). D'un point de vue économique, le SPT est très attractif car il permet d'effectuer de nombreux essais avec une petite quantité de matière (Hamdane, 2012). Par comparaison avec l'essai de traction l'essai de SPT est plus sévère car l'état des contraintes est biaxial en surface de l'éprouvette pour les faibles déformations (Serre & Vogt, 2007).

Le choix de cet essai dans cette étude est justifié par son avantage à caractériser de petites zones: par exemple, la zone affectée thermiquement dans les assemblages soudés.

La technique du SPT consiste à appliquer un effort à l'aide d'un indenteur sur une plaque mince qui est posée sur un alésage. L'essai se déroule jusqu'à rupture de l'échantillon (Isselin, 2003).

L'évolution de la force (en N) en fonction du déplacement de la traverse de la machine d'essai (en mm) est enregistrée durant l'essai. À partir de la courbe force-déplacement et en examinant l'allure obtenue (Figure 3), une idée préliminaire sur le comportement fragile ou ductile du matériau peut être donnée. Elle se consolide par la suite par l'observation de la forme de fissure et elle se confirme par les observations des faciès de rupture.

Les efforts sont appliqués par une machine électro mécanique (MTS DY 35) de traction / compression. Les essais sont réalisés avec un déplacement de traverse contrôlé et à une vitesse de 0,5 mm/min.

Les échantillons testés sont de forme carrée de 8×8 mm² ayant une épaisseur de 500 (± 20) μ m. Cette épaisseur est obtenue par polissage mécanique des échantillons avant essai.

Les essais sont réalisés à température ambiante et à basse température (-196 °C). Les essais à froid sont effectués en plongeant l'ensemble du montage d'essai (mors inférieur, mors supérieur, échantillon et puncheur) dans un bain d'azote liquide, préalablement à l'essai.

Pendant l'essai, l'évolution de la force transmise par la bille sur l'échantillon ainsi que le déplacement de la traverse sont enregistrés. L'essai est arrêté lorsqu'on enregistre une chute importante de la force. Cette chute correspond à l'endommagement de l'échantillon qui se traduit par une baisse de rigidité résultant de la propagation et la coalescence des fissures. Après essai, les faciès de rupture sont observés au microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats sont interprétés selon le type du comportement observé.

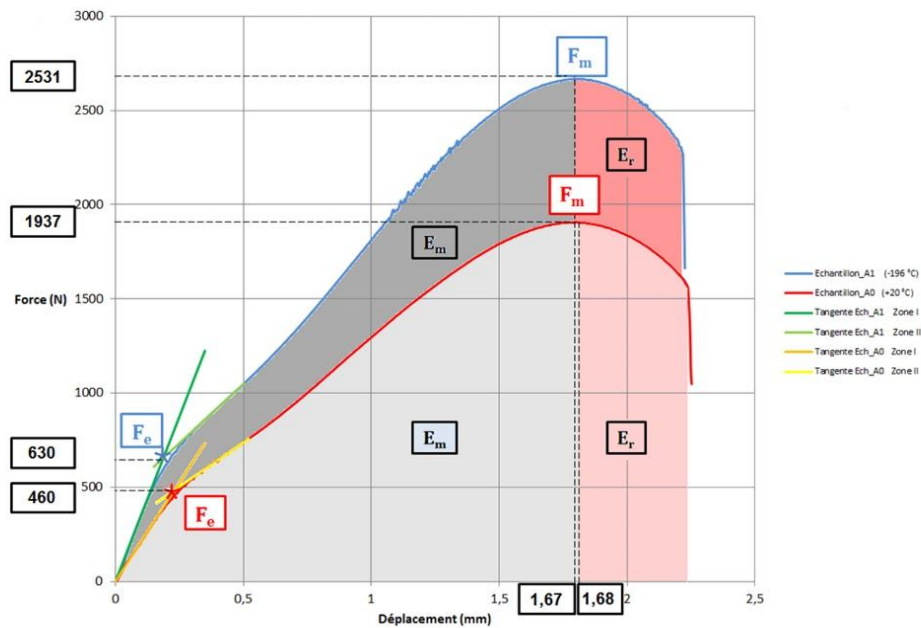


Figure 3. Courbes force-déplacement à T ambiante et à -196 °C.

La courbe, à la température de -196 °C, atteint la force maximale moyenne de 2531 N, contre 1937 N à température ambiante (Figure 3). De plus, l'allongement et l'énergie nécessaire à la rupture sont respectivement de 1.67 mm et 6.99 J/mm à la température de -196 °C, contre 1.67 mm et 5.53 J/mm à température ambiante.

L'abaissement de la température, de l'ambiante à -196 °C, apporte une amélioration des propriétés mécaniques de l'acier à 9% Ni, sans affecter sa ductilité (le déplacement à la force maximale a à peu près la même valeur aux deux températures).

Afin de confirmer ces résultats et explorer leurs aspects à l'échelle microscopique, une analyse fractographique au MEB a ensuite été effectuée.

La fissure des échantillons testés à température ambiante est un arc circulaire. Cette fissure délimite le dôme, qui prend la forme de la bille, du reste de l'échantillon, confirmant sa ductilité (Figure 4 a). On constate que l'épaisseur au niveau de la rupture est très fine suite à une striction importante avant la rupture du matériau.

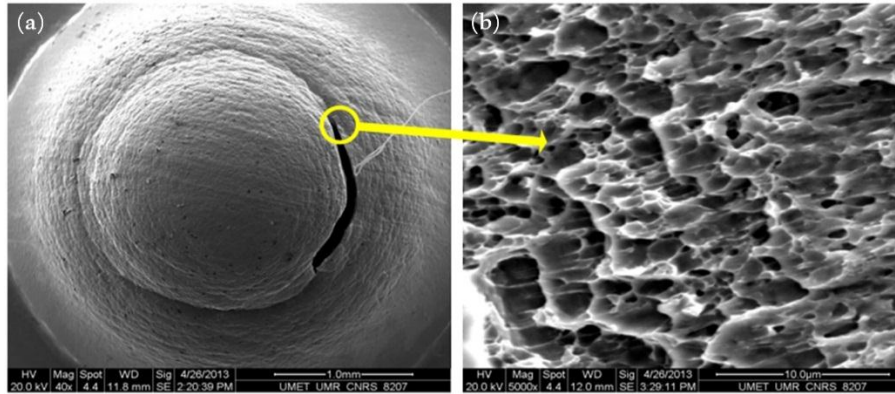


Figure 4. Acier à 9% Ni déformé à T ambiante (a) fissure macroscopique circulaire (b) faciès de rupture: rupture ductile.

La Figure 4b illustre un faciès de rupture présentant des cupules, signe de l'importante déformation plastique qui a eu lieu avant la rupture ductile du matériau.

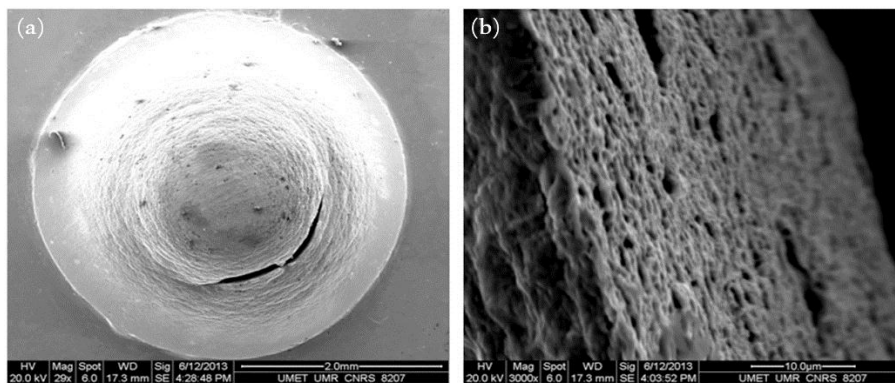


Figure 5. Acier à 9% Ni déformé à -196 °C (a) fissure macroscopique circulaire (b) faciès de rupture: rupture ductile.

L'observation au MEB de ces faciès de rupture (Figure 5b) révèle un endommagement ductile par la présence des cupules.

Les analyses fractographiques confirment que l'augmentation des propriétés mécaniques liée à l'abaissement de température ne s'est pas faite au détriment du mode d'endommagement, qui reste ductile.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis d'évaluer le comportement statique du métal de base (acier à 9% Ni) qui constitue les parois intérieures des réservoirs de gaz naturel liquéfié (GNL). Les

résultats obtenus sont conformes aux normes. L'acier 9% Ni est caractérisé par la présence de la phase martensitique en présence de l'austénite résiduelle.

L'acier à 9% Ni est utilisé dans les applications cryogéniques du fait de sa bonne résilience à basse température. Les essais SPT ont montré que l'abaissement de la température, de l'ambiante à -196 °C, apporte, une amélioration des propriétés mécaniques de l'acier à 9% Ni sans affecter sa ductilité du fait d'une consolidation plus importante qui s'opère à température cryogénique.

Par ailleurs l'ensemble de ces investigations doit également être mené sur les joints soudés. Leur interprétation nécessite d'identifier l'influence des traitements thermiques introduits par l'opération de soudage sur la microstructure du matériau.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les partenaires industriels d'INNOCOLD : « Dunkerque LNG; Entrepouse Contracting; Sofregaz; Europipe; BSL; Air Liquide Welding France; TS LNG; Fluxys; UIMM Côte d'Opale » pour leur aide financière.

RÉFÉRENCES

- Hamdane, O. 2012. *Étude des mécanismes de plasticité et d'endommagement de l'acier martensitique T91 en présence de sodium liquide*. Thèse de doctorat, université de sciences et technologies de Lille 1.
- Isselin, J. 2003. *Étude des propriétés mécaniques des composants de centrales thermiques : l'essai Punch Test*. Thèse de doctorat, université de sciences et technologies de Lille 1.
- Jang, J., Lee, J., Ju, J. 2003. Determination of microstructural criterion for cryogenic toughness variation in actual HAZs using microstructure-distribution maps. *Materials Science and Engineering*, A351: 183-189.
- Lebel, F., Abi-Aad, E., Duponchel, B., Propriol Serre, I., Ringot, S., Langry, P., Aboukais, A. 2013. Thermal ageing process at laboratory scale to evaluate the lifetime of Liquefied Natural Gas storage and loading/unloading materials. *Materials and Design*, 44: 283-290.
- Primig, S., Leitner, H. 2011. Separation of overlapping retained austenite decomposition and cementite precipitation reactions during tempering of martensitic steel by means of thermal analysis. *ThermochimicaActa*, 526: 111-117.
- Serre, I., Vogt, J.-B. 2000. Liquid metal embrittlement of T91 martensitic steel evidenced by small punch test. *Nuclear Engineering and Design*, 237(7): 677-685.
- Shin, H.-S., Lee, H.-M., Kim, M.-S. 2000. Impact tensile behaviors of 9% nickel steel at low temperature. *International Journal of Impact Engineering*, 24(6-7): 571-581.