

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 974 678 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**26.01.2000 Bulletin 2000/04**

(51) Int Cl.7: **C22C 38/04**, C22C 38/08,  
C22C 38/44, C22C 38/46

(21) Numéro de dépôt: **99401632.7**

(22) Date de dépôt: **01.07.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **21.07.1998 FR 9809271**

(71) Demandeur: **CREUSOT-LOIRE INDUSTRIE  
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Bocquet, Pierre  
71390 Buxy (FR)**

• **Mabelly, Philippe  
71200 Le Creusot (FR)**  
• **Bourges, Philippe  
71200 Le Creusot (FR)**

(74) Mandataire: **Neyret, Daniel Jean Marie  
USINOR  
Direction Propriété Industrielle  
Immeuble Pacific  
11, cours Valmy - TSA 10001  
La Défense 7  
92070 La Défense Cedex (FR)**

(54) **Procédé et acier pour la fabrication d'une enceinte chaudronnée, travaillant en présence d'hydrogène sulfuré**

(57) Procédé de fabrication d'une enceinte chaudronnée destinée à travailler sous pression entre - 40 °C et 200 °C en présence d'H<sub>2</sub>S dans les conditions définies par la norme NACE MR 0175-97 selon lequel : on fabrique des composants de l'enceinte en acier de composition chimique : 0,03 % ≤ C ≤ 0,15 % ; 0 % ≤ Si ≤ 0,5 % ; 0,4 % ≤ Mn ≤ 2,5 % ; 0,5 % ≤ Ni ≤ 3 % ; 0 % ≤ Cr ≤ 1 % ; 0 % ≤ Mo ≤ 0,5 % ; 0 % ≤ Al ≤ 0,07 % ; 0 % ≤ Ti ≤ 0,04 % ; 0 % ≤ B ≤ 0,004 % ; 0 % ≤ V ≤ 0,02 % ; 0 % ≤ Nb ≤ 0,05 % ; Cu ≤ 1 % ; S ≤ 0,015 % ; P ≤ 0,03 % ; le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration ; CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20

+ Ni/40 ≤ 0,35 ; trc 800/500 ≤ 10 s ; les composants étant trempés et revenus ; la structure est martensitique ou martensito-bainitique avec moins de 10 % de ferrite ; la température de revenu est < 680°C. On effectue éventuellement un détensionnement à une température ≥ 595°C. On soude les composants dans des conditions telles que le temps de refroidissement tr entre 800 °C et 500 °C de la ZAC soit > 5 secondes, et on effectue un traitement thermique post-soudage entre 595°C et 680°C, l'acier étant tel que Rm ≥ 550 MPa, Re ≥ 450 MPa, A % ≥ 17 %, KCV ≥ 40 J à - 40°C, et la dureté en tous points de la surface de l'enceinte est ≤ 248 HV. Enceinte obtenue et acier.

**EP 0 974 678 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention est relative à la fabrication d'enceintes chaudronnées destinées à travailler sous pression dans des conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrée par l'H<sub>2</sub>S.

**[0002]** Dans l'industrie pétrochimique on utilise des enceintes chaudronnées pour traiter des gaz ayant de fortes teneurs en H<sub>2</sub>S. Ces enceintes qui travaillent sous pression et contiennent des gaz inflammables posent des problèmes de sûreté importants qui sont résolus en appliquant des règles de construction codifiées par différentes normes ou codes de construction, en particulier la norme NACE MR 0175-97 et les codes du type du code ASME. L'H<sub>2</sub>S, en particulier en présence d'humidité, engendre des risques de rupture par corrosion sous contrainte, et la norme NACE définit des conditions de pression partielle d'H<sub>2</sub>S pour lesquelles des règles particulières de constructions doivent être respectées pour garantir la sûreté des installations. Ces règles de construction sont également définies par la norme et s'imposent aux constructeurs.

**[0003]** D'une façon générale, la norme NACE MR 0175-97 impose que les matériaux doivent donner des résultats satisfaisants lorsqu'ils sont soumis à des essais de fissuration en présence d'hydrogène définis par la norme NACE TM 0177-90, et indique d'une façon très générale les matériaux et les conditions de mise en oeuvre susceptibles de donner satisfaction. Pour les enceintes chaudronnées, il est théoriquement possible d'utiliser des aciers au carbone ou faiblement alliés, aussi bien à l'état normalisé qu'à l'état trempé revenu, à condition que ceux-ci contiennent moins de 1 % de nickel et qu'ils aient une dureté inférieure ou égale à 22 HRC. Si les enceintes ou leurs composants ont été détensionnés, le détensionnement doit avoir été exécuté au dessus de 595 °C. De plus, après assemblage par soudage des composants, les enceintes doivent être soumises à un traitement thermique post-soudage à une température supérieure à 620 °C de façon à obtenir une dureté inférieure ou égale à 22 HRC en tous points.

**[0004]** En général, les enceintes sous pression travaillant dans les conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrée par l'H<sub>2</sub>S sont fabriquées en utilisant des aciers au carbone et au manganèse à l'état normalisé dont la résistance à la traction garantie R<sub>m</sub> ne dépasse pas 485 MPa. Il en résulte des épaisseurs de paroi importantes et donc des poids élevés pour les équipements ainsi construits. Le poids élevé est une gêne, notamment pour les équipements installés sur les plates-formes marines.

**[0005]** Afin d'augmenter les caractéristiques mécaniques garanties, il a été proposé d'utiliser les aciers au carbone et au manganèse à l'état trempé revenu. Mais ces aciers ne permettent pas de garantir une résistance à la traction supérieure à 500 MPa ni une limite d'élasticité supérieure à 400 MPa. De plus, ces caractéristiques ne peuvent être garanties que pour des épaisseurs ne dépassant pas environ 80 mm.

**[0006]** On peut également utiliser des aciers à bas carbone micro alliés au vanadium ou au niobium, obtenus par laminage contrôlé. Ces aciers permettent d'atteindre un niveau de résistance à la traction garanti d'environ 550 MPa et un niveau de limite d'élasticité garanti d'environ 450 MPa. Mais, d'une part ces aciers ne sont pas utilisables pour fabriquer des pièces formées à chaud, d'autre part, ils ne sont applicables qu'à des épaisseurs inférieures à 40 mm.

**[0007]** Certes, il existe bien des aciers faiblement alliés utilisés en chaudronnerie à l'état trempé-revenu qui permettent d'obtenir des caractéristiques mécaniques de calcul plus élevées, mais, ces aciers ne permettent pas de satisfaire aux conditions imposées par la norme NACE. De plus, ils demandent des précautions de soudage qu'il n'est pas toujours facile de respecter avec fiabilité sur les chantiers, notamment lorsqu'on effectue des opérations de réparation. L'utilisation de ces aciers pour le type d'application envisagé ici, engendrerait des risques de défauts dans les soudures, et, en conséquence, des risques d'incidents graves.

**[0008]** Plus précisément, pour fabriquer des enceintes chaudronnées sûres, on doit choisir des conditions de soudage adaptées, caractérisées notamment par une température de préchauffage minimale et une énergie de soudage par unité de longueur minimale. Ces conditions de soudage peuvent être synthétisées sous la forme d'un temps de refroidissement entre 800°C et 500°C du cordon de soudure ou de la zone affectée par la chaleur de soudage (comme cela est défini dans la norme NF A 36-000). Pour satisfaire au critère de dureté maximale de 22 HRC, les inventeurs ont constaté que ce temps de refroidissement doit être supérieur à une valeur critique qu'ils ont appelé « trc 800/500 » (qui sera défini de façon plus complète plus loin), et qui est fonction de l'acier utilisé et des contraintes imposées par les codes de construction. Le soudage est d'autant plus délicat à réaliser avec fiabilité que cette valeur est élevée. Les aciers trempés revenus utilisés en chaudronnerie ont un trc 800/500 (temps de refroidissement critique entre 800°C et 500°C) supérieur à 10 s, ce qui est trop important pour permettre d'utiliser ces aciers dans des conditions satisfaisantes pour fabriquer des enceintes sous pression résistant à l'H<sub>2</sub>S.

**[0009]** Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un moyen pour fabriquer des enceintes chaudronnées travaillant en milieu H<sub>2</sub>S, plus légères que les enceintes connues, tout en étant aussi sûres.

**[0010]** A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une enceinte chaudronnée destinée à travailler sous pression entre - 40°C et 200°C dans les conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrés par l'H<sub>2</sub>S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97 selon lequel :

- on fabrique des composants de l'enceinte chaudronnée en acier dont la composition chimique comprend, en poids :

0,03 %  $\leq$  C  $\leq$  0,15%

0 %  $\leq$  Si  $\leq$  0,5%

0,4 %  $\leq$  Mn  $\leq$  2,5 %

0,5 %  $\leq$  Ni  $\leq$  3 %

0 %  $\leq$  Cr  $\leq$  1%

0 %  $\leq$  Mo  $\leq$  0,5%

0 %  $\leq$  Al  $\leq$  0,07 %

0 %  $\leq$  Ti  $\leq$  0,04 %

avec, de préférence Al + Ti  $\geq$  0,01 %

0 %  $\leq$  B  $<$  0,004%

0 %  $\leq$  V  $\leq$  0,02 %

0 %  $\leq$  Nb  $\leq$  0,05 %

Cu  $\leq$  1 %

S  $\leq$  0,015 %

P  $\leq$  0,03 %

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique étant telle que CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40  $<$  0,35, et telle que le trc 800/500 soit inférieur à 10s, les composants étant trempés et revenus, après ou avant mise en forme, de façon à obtenir une structure martensitique ou martensito-bainitique revenue contenant moins de 10 % de ferrite, et de préférence ne contenant pas de ferrite, le revenu étant effectué à une température T<sub>R</sub> de préférence inférieure à 680°C,

- après mise en forme des composants, on effectue éventuellement un détensionnement à une température supérieure ou égale à 595°C,

- on soude les composants de l'enceinte chaudronnée avec une énergie de soudage et des conditions de préchauffage tels que le temps de refroidissement tr 800/500 entre 800°C et 500°C de la zone affectée par la chaleur de soudage soit supérieur ou égal à 5 secondes,

- et on effectue un traitement thermique post-soudage à une température T<sub>PS</sub> supérieure à 595°C et inférieure à 680°C, et de préférence inférieure à 650°C, l'acier ayant alors une résistance à la traction supérieure ou égale à 550 MPa, une limite d'élasticité supérieure ou égale à 450 MPa, un allongement A % supérieur à 17 %, et une résilience KCV à - 40°C supérieure à 40 Joules, et la dureté en tous points de la surface de l'enceinte est inférieure à 248 HV.

**[0011]** De préférence, la composition chimique de l'acier est telle que Nb + V  $\leq$  0,02 % ; de préférence également, elle est telle que :

0,04 %  $\leq$  C  $\leq$  0,09 %

Cr  $\leq$  0,6 %

0,2 %  $<$  Mo  $<$  0,5 %

**[0012]** L'invention concerne également une enceinte chaudronnée destinée à travailler sous pression entre - 40°C et 200°C dans les conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrée par l'H<sub>2</sub>S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97 . Cette enceinte chaudronnée est constituée d'un acier dont la composition chimique comprend, en poids :

0,03 %  $\leq$  C  $\leq$  0,15%

0 %  $\leq$  Si  $\leq$  0,5%

0,4 %  $\leq$  Mn  $\leq$  2,5 %

0,5 %  $\leq$  Ni  $\leq$  3 %

0 %  $\leq$  Cr  $\leq$  1%

0 %  $\leq$  Mo  $\leq$  0,5%

0 %  $\leq$  Al  $\leq$  0,07 %

0 %  $\leq$  Ti  $\leq$  0,04 %

avec, de préférence Al + Ti  $\geq$  0,01 %

0 %  $\leq$  B  $<$  0,004 %

0 %  $\leq$  V  $\leq$  0,02%

0 %  $\leq$  Nb  $\leq$  0,05 %

Cu  $\leq$  1 %

S  $\leq$  0,015 %

P  $\leq$  0,03 %

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique étant telle que CET = C + (Mn

+ Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35 et telle que trc 800/500 soit inférieure à 10s. L'acier a une structure martensitique ou martensito-bainitique revenue contenant moins de 10 % de ferrite, et de préférence ne contenant pas de ferrite, une résistance à la traction Rm supérieure ou égale à 550 MPa, une limite d'élasticité supérieure ou égale à 450 MPa, un allongement A % supérieur à 17 %, et une résilience KCV à - 40°C supérieure ou égale à 40 Joules, De plus, la

**[0013]** De préférence, la composition de l'acier est telle que Nb + V ≤ 0,02 %. Il est également préférable que :

0,04 % ≤ C ≤ 0,09 %

Cr ≤ 0,6 %

0,2 % ≤ Mo ≤ 0,5%

**[0014]** L'épaisseur des parois de l'enceinte chaudronnée peut être comprise entre 50 mm et 300 mm.

**[0015]** L'invention concerne, enfin, un acier pour la fabrication d'enceintes chaudronnées destinée à travailler sous pression entre - 40°C et 200°C dans les conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrés par l'H<sub>2</sub>S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97, la composition chimique comprenant, en poids :

0,03 % ≤ C ≤ 0,15 %

0 % ≤ Si ≤ 0,5%

0,4 % ≤ Mn ≤ 2,5 %

0,5 % ≤ Ni ≤ 3 %

0 % ≤ Cr ≤ 1 %

0 % ≤ Mo ≤ 0,5 %

0 % ≤ Al ≤ 0,07 %

0 % ≤ Ti ≤ 0,04 %

avec, de préférence Al + Ti ≥ 0,01 %

0 % ≤ B ≤ 0,004 %

0 % ≤ V ≤ 0,02 %

0 % ≤ Nb ≤ 0,05 %

Cu ≤ 1 %

S ≤ 0,015 %

P ≤ 0,03 % le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique étant telle que CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35, l'acier ayant un trc 800/500 inférieur à 10s.

**[0016]** De préférence, la composition chimique est telle que Nb + V ≤ 0,02 %. Il est également préférable que :

0,04% ≤ C ≤ 0,09%

Cr ≤ 0,6 %

0,2 % ≤ Mo ≤ 0,5%

**[0017]** L'invention va maintenant être décrite plus en détails et illustrée par des exemples.

**[0018]** Pour fabriquer une enceinte chaudronnée destinée à travailler sous pression entre - 40°C et 200°C dans les conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrée par l'H<sub>2</sub>S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97, on utilise un acier dont la composition chimique comprend, en poids :

- de 0,03 % à 0,15 %, et de préférence moins de 0,09 % de carbone pour obtenir une résistance à la traction suffisante tout en permettant d'obtenir une dureté sous cordon inférieure à 248 HV après traitement thermique après soudage,
- de 0 % à 0,5 % de silicium pour désoxyder,
- de 0,4 % à 2,5 % de manganèse pour obtenir une résistance à la traction suffisante tout en permettant l'adoucissement des zones affectées par la chaleur de soudage et en améliorant la résilience à basse température des structures bainitiques, lorsque le métal en contient,
- de 0,5 % à 3 % de nickel pour améliorer la trempabilité, ce qui est nécessaire pour obtenir les propriétés mécaniques souhaitées pour de fortes épaisseurs, tout en permettant l'adoucissement des zones affectées par la chaleur de soudage et en améliorant la résilience à basse température des structures bainitiques, lorsque le métal en contient,
- moins de 1 %, et de préférence, moins de 0,6 % de chrome, cet élément est favorable à l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques après revenu, mais rend difficile l'obtention d'une dureté sous cordon inférieure à 248 HV,
- moins de 0,5 % de molybdène, pour les mêmes raisons que le chrome, mais, de préférence plus de 0,2 % pour faciliter l'obtention des caractéristiques mécaniques après un revenu important,
- éventuellement, jusqu'à 0,02 % de vanadium et jusqu'à 0,05 % de niobium ; de préférence, la somme des teneurs en vanadium et niobium ne doit pas dépasser 0,02 % ; ces éléments permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques mais rendent difficile l'obtention d'une dureté sous cordon après traitement thermique après soudage inférieure à 248 HV,
- moins de 1 % de cuivre ; cet élément est en général une impureté apportée par les matières premières ; il peut

également être ajouté pour augmenter les caractéristiques mécaniques de traction par un effet de durcissement structural en présence de nickel ; mais, en trop grande quantité, il rend difficile le formage à chaud,

- de 0 % à 0,07 % d'aluminium pour désoxyder et fixer l'azote toujours présent, au moins à titre de résidu de l'élaboration,
- éventuellement jusqu'à 0,04 % de titane pour fixer l'azote,
- de préférence, la somme des teneurs en aluminium et titane doit être supérieure à 0,01 %, notamment pour contrôler la taille du grain,
- éventuellement jusqu'à 0,004 % de bore pour augmenter la trempabilité,

Le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. Ces impuretés sont, notamment, le soufre et le phosphore dont les teneurs doivent, de préférence rester inférieures, respectivement, à 0,015 % pour améliorer la résistance à l'H<sub>2</sub>S, et à 0,03 % pour limiter la sensibilité de l'acier à la fragilité de revenu réversible.

**[0019]** Pour obtenir une bonne soudabilité, la composition chimique est telle que :

$$CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 \leq 0,35$$

(dans cette expression, C, Mn, etc représentent les teneurs en % des éléments correspondants)

De plus, l'acier est choisi pour que le temps de refroidissement critique trc 800/500 soit inférieur à 10s.

**[0020]** Le temps de refroidissement critique trc 800/500 est mesuré par une série d'essais B.O.P. (Bead On Plate) qui consistent à mesurer la dureté sous cordon sur un échantillon de 20 mm d'épaisseur sur lequel on a réalisé un cordon de soudure par le procédé à arc submergé, puis un traitement thermique post-soudage consistant en un maintien à 620°C pendant 4 heures, ce maintien étant précédé d'un chauffage et suivi par un refroidissement effectué tous les deux à une vitesse inférieure à 50°C/heure. Pour déterminer trc 800/500, on fait varier l'énergie de soudage entre 1 kJ/mm et 3 kJ/mm, ce qui fait varier le temps de refroidissement tr 800/500 entre 4s et 20s, puis on trace la courbe donnant la dureté sous cordon en fonction du temps de refroidissement tr 800/500, et on détermine le temps de refroidissement tr 800/500 pour lequel la dureté sous cordon est de 248 HV ; ce temps est le temps de refroidissement critique trc 800/500. La dureté sous cordon est mesurée selon la norme française NF A 81-460.

**[0021]** A noter que la norme NACE fait référence à une dureté sous cordon inférieure à 22 HRC. Mais, la mesure de dureté HRC est souvent difficile à réaliser, de plus de par son principe, elle fait une moyenne locale de la dureté. Il est préférable et plus facile de réaliser une mesure de dureté Vickers, et du fait de la relation entre dureté Vickers et dureté Rockwell C, en garantissant une dureté Vickers inférieure ou égale à 248 HV, on garantit une dureté Rockwell C inférieure à 22 HRC.

**[0022]** Avec cet acier coulé sous forme de brames ou de lingots, on fabrique des composants d'enceinte chaudronnée. Ces composants peuvent être des viroles obtenues soit par forgeage soit par enroulage de tôles ; ils peuvent être aussi des fonds en forme de calotte sphérique obtenus par forgeage ou par emboutissage de plaques circulaires. Ces composants dont les parois peuvent avoir une épaisseur comprise entre 50 mm et 300 mm, sont mis en forme à chaud ou à froid, soumis à un traitement thermique de trempe et revenu, puis assemblées par soudage. L'enceinte ainsi obtenue est enfin soumise à un traitement thermique « post-soudage ». L'ensemble du traitement thermique est ajusté pour que la structure de l'acier soit martensitique ou martensito-bainitique revenue, contenant moins de 10 % de ferrite, et de préférence ne contenant pas de ferrite, et pour que :

- la résistance à la traction Rm de l'acier soit supérieure ou égale à 550 MPa,
- la limite d'élasticité Re de l'acier soit supérieure ou égale à 450 MPa,
- l'allongement A% de l'acier soit supérieur ou égal à 17 %,
- la résilience KCV de l'acier, à - 40°C soit supérieure ou égale à 40 Joules (moyenne de 3 essais),
- et la dureté en tous points de l'enceinte soit inférieure à 248 HV.

**[0023]** La trempe est effectuée après réchauffage au dessus du point AC<sub>3</sub> de l'acier par refroidissement à l'eau, à l'huile, à l'air soufflé ou à l'air, selon l'épaisseur du composant.

**[0024]** Le traitement thermique comporte au moins un revenu effectué après la trempe et réalisé à une température en général supérieure à 550°C, et de préférence inférieure à 680°C. Lorsque le revenu est effectué à une température supérieure à 680°C, il correspond à un traitement « intercritique ». Dans ce cas, il peut être nécessaire de contrôler le refroidissement comme après une trempe.

**[0025]** Le traitement « post-soudage » est un revenu réalisé à une température supérieure ou égale à 595°C, et de préférence supérieure à 620°C, mais inférieure à 680°C.

**[0026]** Selon la nature des pièces et le mode de fabrication, le traitement de trempe et de revenu peut être fait avant ou après mise en forme, et le revenu peut être destiné simplement à faciliter la mise en forme ou au contraire à conférer

à l'acier ses propriétés définitives. Dans le premier cas, les propriétés définitives de l'acier lui sont conférées par le traitement post-soudage, et la température de revenu préalable est inférieure à la température de traitement post-soudage. Dans le deuxième cas, le traitement post-soudage sert essentiellement à détensionner l'enceinte et à adoucir les zones affectées par la chaleur de soudage ; le traitement post-soudage doit, alors, être effectué à une température inférieure à la température de revenu.

**[0027]** Pour obtenir des soudures satisfaisantes, par exemple à l'aide du procédé SAW (Submerged Arc Welding : arc submergé sous flux en poudre) en utilisant des produits d'apport à basse teneur en hydrogène (< 5 ml/100gr), on effectue un préchauffage à une température inférieure à 125°C et on choisit une énergie de soudage comprise entre 1 kJ/mm et 5 kJ/mm, de telle sorte que dans la phase de refroidissement du cordon de soudure, le temps de refroidissement entre 800 °C et 500 °C,  $tr_{800/500}$  soit supérieur ou égal à 5 s. Ces paramètres peuvent être déterminés en fonction de l'épaisseur de la paroi à souder et des conditions particulières de soudage, par exemple en utilisant la méthode définie dans la norme NF A 36.000.

**[0028]** La température  $T_{PS}$  de traitement post-soudage permettant d'obtenir une dureté sous cordon inférieure à 248 HV (ou 22 HRC) dépend, en partie du paramètre  $tr_{800/500}$ , il en résulte qu'il est préférable de déterminer simultanément les conditions de soudage et de traitement post-soudage, ce qui peut être fait par quelques essais B.O.P. sur des échantillons.

**[0029]** A titre d'exemple, on peut utiliser des aciers ayant les compositions chimiques suivantes (en % en poids) :

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	V	CET
A	0,08	0,24	0,89	1,8	0,25	0,4	0,21	0,01	0,28
B	0,07	0,23	1,57	1,37	0,21	0,21	0,23	0,01	0,30
C	0,06	0,23	1,72	1,77	0,11	0,21	0,24	0,01	0,31
D	0,06	0,23	1,32	1,6	0,26	0,25	0,2	0,01	0,28
E	0,06	0,16	0,9	1,87	0,25	0,4	0,21	0,01	0,25

**[0030]** Ces aciers peuvent être trempés puis revenus à 665 °C pour obtenir une structure martensite-bainitique revenue, exempte de ferrite ayant une dureté comprise entre 195 et 210 HV. Ces aciers ont un temps de refroidissement critique  $tr_{800/500}$  inférieur à 10 s comme le montrent les résultats suivants, obtenus en utilisant la méthode décrite plus haut :

HV sous cordon					
$tr_{800/500}$ (s)	A	B	C	D	E
5	255	246	241	250	248
11	243	234	229	228	243
14	241	239	236	240	243
24,7	236	229	226	231	239

**[0031]** Ces résultats conduisent à des temps de refroidissement critique  $tr_{800/500}$  de 8 s pour A, inférieurs à 4 s pour B et C, de 6 s pour D et de 5 s pour E. Les duretés obtenues sur le métal de base correspondent à une résistance à la traction comprise entre 580 et 640 MPa.

**[0032]** A titre d'exemple également, on peut utiliser un acier ayant la composition suivante :

5	
10	
15	
20	
25	
30	
35	
40	
45	
50	
55	

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	S	P	Sn	As	Sb	CET
0,04	0,14	1,20	0,85	0,18	0,29	0,72	0,02	0,002	0,006	0,015	0,014	0,001	0,26

## EP 0 974 678 A1

**[0033]** Cet acier a un temps de refroidissement critique trc 800/500 inférieur à 4 s.

**[0034]** Avec cet acier on a fabriqué une enceinte sous pression constituée de tôles de 95 mm d'épaisseur trempées et revenues à 550°C, ayant une structure martensito-bainitique revenue exempte de ferrite, dont les caractéristiques mécaniques mesurées au quart-épaisseur dans le sens travers long étaient :

- limite d'élasticité  $R_{p0,2} = 495$  MPa
- résistance  $R_m = 555$  MPa
- allongement  $A \% = 29$  %
- striction  $Z \% = 79$  %
- résilience Charpy V (moyenne de trois essais):
  - KCV à - 20°C > 286 J
  - KCV à - 40°C > 263 J

Les tôles ont été soudées à l'arc submergé avec un fil du type E 9018 G avec chanfrein en X, en position 3 G, avec une énergie de soudage moyenne de 2,6 J/mm, une température de préchauffage de 75 °C et une température entre passes de 100°C. Après soudage, l'enceinte a été soumise à un traitement thermique de détente consistant en un chauffage à la vitesse de 50°C/h jusqu'à 610°C, puis un maintien à cette température pendant 6 heures, puis un refroidissement à la vitesse maximale de 50°C/h jusqu'à la température ambiante.

**[0035]** On mesuré les caractéristiques mécaniques obtenues dans les soudures et obtenu les résultats suivants :

- traction en travers de la soudure à la température ambiante :  $R_m$  584 MPa avec rupture dans le métal de base,
- traction dans le métal déposé, sens long, à la température ambiante :  $R_{p0,2} = 591$  MPa;  $R_m = 667$  MPa ;  $A = 24$  % ;
- résiliences Charpy V à - 40°C :

en métal déposé = 66 J  
en ZAT = 257 J

- dureté HV10 mesurées en travers de la soudure au quart-épaisseur :

métal de base = 181 à 192 HV  
ZAT = 216 à 221 HV  
métal déposé = 228 à 242 HV

Par ailleurs on a effectué sur ce métal des essais NACE selon la norme NACE TM 0177 qui ont donné des résultats satisfaisants.

**[0036]** Avec un acier selon l'art antérieur, l'enceinte sous pression aurait dû être construite avec des tôles de 106 mm d'épaisseur. On a ainsi obtenu un gain de poids de 12 %.

**[0037]** A titre de contre exemple, on connaît un acier trempé revenu permettant d'obtenir sur tôles à peu près les mêmes caractéristiques de traction que ci-dessus, et qui a la composition chimique suivante :



5	
10	
15	
20	
25	
30	
35	
40	
45	
50	
55	

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	S	P	Sn	CET
0,075	0,245	1,32	0,509	0,147	0,212	0,17	0,018	0,047	0,0007	0,0088	0,009	0,26

Mais, cet acier présente l'inconvénient d'avoir un temps de refroidissement critique  $trc\ 800/500$  très élevé, puisque pour un temps de refroidissement de 10,4 s, la dureté sous cordon est de 262 HV après un traitement post-soudage de 4h à 620°C, ce qui ne permet pas de satisfaire aux conditions imposées par la norme NACE.

5

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'une enceinte chaudronnée destinée à travailler sous pression entre - 40 °C et 200 °C dans les conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrés par l'H<sub>2</sub>S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97 caractérisé en ce que :

10

- on fabrique des composants de l'enceinte chaudronnée en acier dont la composition chimique comprend, en poids :

15

$$0,03 \% \leq C \leq 0,15\%$$

$$0 \% \leq Si \leq 0,5\%$$

$$0,4 \% \leq Mn \leq 2,5 \%$$

$$0,5 \% \leq Ni \leq 3 \%$$

$$0 \% \leq Cr \leq 1 \%$$

20

$$0 \% \leq Mo \leq 0,5\%$$

$$0 \% \leq Al \leq 0,07 \%$$

$$0 \% \leq Ti \leq 0,04 \%$$

$$0 \% \leq B < 0,004 \%$$

$$0 \% \leq V \leq 0,02 \%$$

25

$$0 \% \leq Nb \leq 0,05 \%$$

$$Cu \leq 1 \%$$

$$S \leq 0,015 \%$$

$P \leq 0,03 \%$  le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique étant telle que  $CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35$  et telle que  $trc\ 800/500$  soit inférieur à 10 s, les composants étant trempés et revenus, après ou avant mise en forme, de façon à obtenir une structure martensitique ou martensito-bainitique contenant moins de 10 % de ferrite,

30

- après mise en forme des composants, on effectue éventuellement un détensionnement à une température supérieure ou égale à 595°C,
- on soude les composants de l'enceinte chaudronnée avec une énergie de soudage et des conditions de préchauffage tels que le temps de refroidissement  $tr\ 800/500$  entre 800 °C et 500 °C de la zone affectée par la chaleur soit supérieur ou égal à 5 secondes,
- et on effectue un traitement thermique post-soudage à une température  $T_{PS}$  supérieure à 595°C et inférieure à 680°C, l'acier ayant alors une résistance à la traction supérieure ou égale à 550 MPa, une limite d'élasticité supérieure ou égale à 450 MPa, un allongement A % supérieur à 17 %, et une résilience KCV à - 40°C supérieure à 40 Joules, et la dureté en tous points de la surface de l'enceinte est inférieure à 248 HV.

35

40

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition chimique de l'acier est telle que  $Nb + V \leq 0,02 \%$

45

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que la composition chimique de l'acier est telle que :

$$0,04\% \leq C \leq 0,09\%$$

$$Cr \leq 0,6 \%$$

50

$$0,2 \% \leq Mo \leq 0,5\%$$

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la composition chimique de l'acier est telle que :  $Al + Ti \geq 0,01 \%$ .

55

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la température  $T_R$  de revenu est inférieure à 680 °C.

6. Enceinte chaudronnée destinée à travailler sous pression entre - 40°C et 200 °C dans les conditions de risque de

fissuration sous contrainte engendrés par l'H<sub>2</sub>S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97 caractérisé en ce que :

- elle est constituée d'un acier dont la composition chimique comprend, en poids :
  - 5             $0,03 \% \leq C \leq 0,15\%$
  - $0 \% \leq Si \leq 0,5\%$
  - $0,4 \% \leq Mn \leq 2,5 \%$
  - $0,5 \% \leq Ni \leq 3 \%$
  - $0\% \leq Cr \leq 1 \%$
  - 10            $0 \% \leq Mo \leq 0,5\%$
  - $0 \% \leq Al \leq 0,07 \%$
  - $0 \% \leq Ti \leq 0,04 \%$
  - $0 \% \leq B < 0,004 \%$
  - $0 \% \leq V \leq 0,02 \%$
  - 15            $0 \% \leq Nb \leq 0,05 \%$
  - $Cu \leq 1 \%$
  - $S \leq 0,015 \%$
  - $P \leq 0,03 \%$  le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique étant telle que  $CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35$  et telle que  $tr\ 800/500$  soit inférieur à 10 s,
  - 20           - l'acier a une structure martensitique ou martensito-bainitique contenant moins de 10 % de ferrite,
  - la résistance à la traction  $R_m$  de l'acier est supérieure ou égale à 550 MPa,
  - la limite d'élasticité  $R_e$  de l'acier est supérieure ou égale à 450 MPa,
  - l'allongement  $A\%$  de l'acier est supérieur ou égal à 17 %,
  - la résilience KCV de l'acier, à - 40°C est supérieure ou égale à 40 Joules,
  - 25           - et la dureté en tous points de la surface de l'enceinte est inférieure à 248 HV.
- 7. Enceinte chaudronnée selon la revendication 6 caractérisée en ce que la composition de l'acier est telle que  $Nb + V \leq 0,02 \%$ .
- 30           8. Enceinte chaudronnée selon la revendication 6 ou la revendication 7 caractérisée en ce que la composition de l'acier est telle que :
  - $0,04 \% \leq C \leq 0,09 \%$
  - $Cr \leq 0,6 \%$
  - $0,2 \% \leq Mo \leq 0,5\%$
- 35           9. Enceinte chaudronnée selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisée en ce que la composition chimique de l'acier est telle que :
  - $Al + Ti \geq 0,01 \%$ .
- 40           10. Enceinte chaudronnée selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 caractérisée en ce que son épaisseur de paroi est comprise entre 50 mm et 300 mm.
- 45           11. Acier pour la fabrication d'enceintes chaudronnées destinée à travailler sous pression entre - 40°C et 200°C dans les conditions de risque de fissuration sous contrainte engendrés par l'H<sub>2</sub>S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97 caractérisé en ce que sa composition chimique comprend, en poids :
  - $0,03 \% \leq C \leq 0,15\%$
  - $0 \% \leq Si \leq 0,5\%$
  - $0,4 \% \leq Mn \leq 2,5 \%$
  - $0,5 \% \leq Ni \leq 3 \%$
  - 50            $0 \% \leq Cr \leq 1 \%$
  - $0 \% \leq Mo \leq 0,5\%$
  - $0 \% \leq Al \leq 0,07 \%$
  - $0 \% \leq Ti \leq 0,04 \%$
  - $0 \% \leq B < 0,004 \%$
  - 55            $0 \% \leq V \leq 0,02 \%$
  - $0 \% \leq Nb \leq 0,05 \%$
  - $Cu \leq 1 \%$
  - $S \leq 0,015 \%$

## EP 0 974 678 A1

$P \leq 0,03 \%$  le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique étant telle que  $CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35$ , l'acier ayant un trc 800/500 inférieur à 10 s.

**12.** Acier selon la revendication 11 caractérisé en ce que sa composition chimique est telle que  $Nb + V \leq 0,02 \%$ .

**13.** Acier selon la revendication 11 ou la revendication 12 caractérisé en ce que sa composition chimique est telle que :

$$0,04 \% \leq C \leq 0,09\%$$

$$Cr \leq 0,6 \%$$

$$0,2 \% \leq Mo \leq 0,5\%$$

**14.** Acier selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que :  $Al + Ti \geq 0,01\%$ .



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 1632

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 007, 31 août 1995 (1995-08-31) & JP 07 109520 A (NIPPON STEEL CORP.), 25 avril 1995 (1995-04-25) * abrégé *	1,6,11	C22C38/04 C22C38/08 C22C38/44 C22C38/46
Y	US 3 110 635 A (GULYA; LUKENS STEEL CY.) 12 novembre 1963 (1963-11-12) * le document en entier *	1,6,11	
Y	US 3 110 586 A (GULYA ET AL.; LUKENS STEEL CY.) 12 novembre 1963 (1963-11-12) * le document en entier *	1,6,11	
Y	GB 1 020 572 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) * le document en entier *	1,6,11	
Y	GB 1 542 503 A (HITACHI SHIPBUILDING & ENGINEERING CO., LTD.) 21 mars 1979 (1979-03-21) * le document en entier *	1,6,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 589 (C-1124), 27 octobre 1993 (1993-10-27) & JP 05 171343 A (KAWASAKI STEEL CORP.), 9 juillet 1993 (1993-07-09) * abrégé *	1	C22C
Y	GB 1 034 424 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) * le document en entier *	1	
Y	GB 987 184 A (S.A. COCKERILL-OUGRÉE) * le document en entier *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20 septembre 1999	Examineur Lippens, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 1632

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE
Y	US 2 586 042 A (HODGE ET AL.; UNITED STATES STEEL COMPANY) 19 février 1952 (1952-02-19) * le document en entier *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 008, 29 septembre 1995 (1995-09-29) & JP 07 113140 A (KOBE STEEL LTD.), 2 mai 1995 (1995-05-02) * abrégé *	1	
A	SU 553 305 A (ZOREV ET AL.) * le document en entier *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20 septembre 1999	Examineur Lippens, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1632

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-09-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 07109520 A	25-04-1995	AUCUN	
US 3110635 A	12-11-1963	AUCUN	
US 3110586 A	12-11-1963	AUCUN	
GB 1020572 A		AUCUN	
GB 1542503 A	21-03-1979	JP 52021210 A JP 52065714 A	17-02-1977 31-05-1977
JP 05171343 A	09-07-1993	AUCUN	
GB 1034424 A		AUCUN	
GB 987184 A		AUCUN	
US 2586042 A	19-02-1952	AUCUN	
JP 07113140 A	02-05-1995	JP 2777538 B	16-07-1998
SU 553305 A		AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82