

(19)



(11)

EP 3 686 309 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
29.07.2020 Bulletin 2020/31

(51) Int Cl.:
C22C 38/00 (2006.01) **C22C 38/02** (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01) **C22C 38/58** (2006.01)
F17C 3/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19305077.0**

(22) Date de dépôt: **22.01.2019**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
 GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
 PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
 Etats d'extension désignés:
BA ME
 Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
 • **LAURAIN, Nicolas**
78470 SAINT REMY LES CHEVREUSE (FR)
 • **REYDET, Pierre-Louis**
58130 URZY (FR)
 • **ESCOT, Marielle**
58000 SAINT ELOI (FR)

(71) Demandeur: **Gaztransport et Technigaz**
78470 Saint Rémy les Chevreuse (FR)

(74) Mandataire: **Loyer & Abello**
9, rue Anatole de la Forge
75017 Paris (FR)

(54) **SYSTEME DE STOCKAGE ET/OU DE TRANSPORT POUR UN GAZ LIQUEFIE**

(57) Un système de stockage et/ou de transport pour un gaz liquéfié comporte un contenant (4, 6) destiné à être en contact avec le gaz liquéfié, dans lequel le contenant est essentiellement constitué de tôles métalliques soudées ensemble de manière étanche, au moins une dite tôle métallique étant en un alliage à base de fer-manganèse comprenant, en poids :

$$25,0\% \leq \text{Mn} \leq 32,0\%$$

$$7,0\% \leq \text{Cr} \leq 14,0\%$$

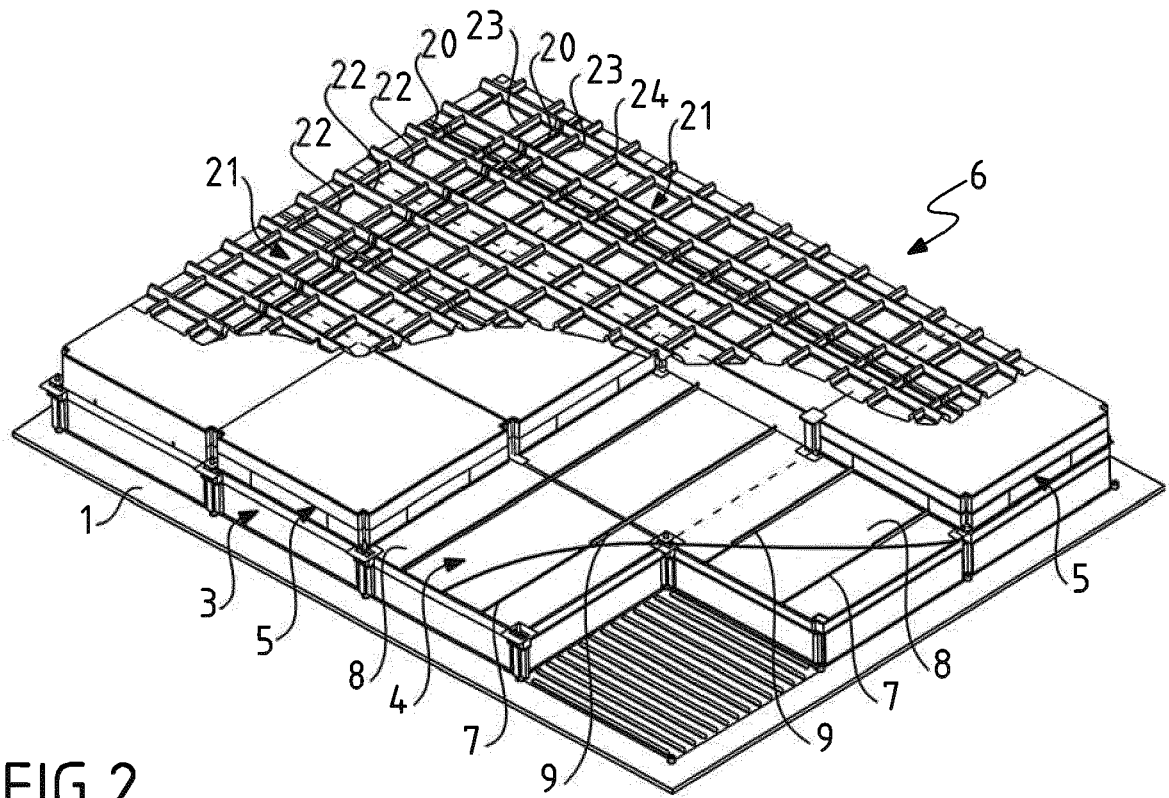
$$0 \leq \text{Ni} \leq 2,5\%$$

$$0,05\% \leq \text{N} \leq 0,30\%$$

$$0,1 \leq \text{Si} \leq 0,5\%$$

optionnellement $0,010\% \leq \text{terres rares} \leq 0,14\%$
 le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

EP 3 686 309 A1



Description**Domaine technique**

- 5 **[0001]** L'invention se rapporte au domaine du stockage et du transport des gaz liquéfiés, en particulier à des contenants métalliques étanches convenant pour stocker, transférer ou transporter des fluides froids tels que les gaz liquéfiés.
- [0002]** L'invention concerne notamment des membranes métalliques étanches pour le transport, le transfert et le stockage des gaz liquéfiés fabriquées à partir de tôles métalliques soudées ensemble de manière étanche.

10 **Arrière-plan technologique**

[0003] Des cuves étanches et thermiquement isolantes à membranes métalliques étanches sont notamment employées pour le stockage de gaz naturel liquéfié (GNL), pouvant être stocké à pression atmosphérique à environ -162°C. Ces cuves peuvent être installées à terre ou sur un ouvrage flottant. Dans le cas d'un ouvrage flottant, la cuve peut être destinée au transport de gaz naturel liquéfié ou à recevoir du gaz naturel liquéfié servant de carburant pour la propulsion de l'ouvrage flottant.

15 **[0004]** Afin de limiter les contraintes d'origine thermique dans une telle membrane métallique étanche, il est courant d'utiliser des alliages à forte teneur en Nickel connus sous le nom Invar® et qui présentent un coefficient de dilatation thermique remarquablement faible. Toutefois, la proportion élevée de Nickel rend ces alliages relativement coûteux. De plus, la soudabilité de ces alliages sur d'autres métaux ne donne pas toujours satisfaction, notamment en termes de tenue mécanique des soudures hétérogènes.

20 **[0005]** On connaît des alliages à base de fer comprenant également du carbone et du manganèse dédiés aux applications cryogéniques commercialisés par la société coréenne Posco. Ces aciers comprennent, en poids :

$$25 \quad 0,35\% \leq C \leq 0,55\%$$

$$30 \quad 22,0\% \leq Mn \leq 26,0\%$$

$$3.0\% \leq Cr \leq 4,0\%$$

$$35 \quad 0 \leq Si \leq 0,3\%$$

le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

[0006] Cependant, ces alliages ne donnent pas entière satisfaction.

40 **[0007]** En effet, même s'ils sont satisfaisants d'un point de vue de leur coefficient de dilatation thermique et de leur résilience à température ambiante et à température cryogénique (- 196°C), les inventeurs de la présente invention ont constaté qu'ils présentaient une sensibilité à la fissuration à chaud plus élevée que les alliages actuels Invar® et acier inoxydable 304L.

45 **[0008]** Par ailleurs, les inventeurs de la présente invention ont également observé que ces aciers présentaient une sensibilité à la corrosion élevée. Or, une bonne résistance à la corrosion est importante pour les applications mentionnées ci-dessus, en particulier dans le cas de bandes minces, notamment afin de limiter les risques de rupture en fatigue ou de rupture sous contrainte des pièces et structures fabriquées à partir de ces alliages.

50 **[0009]** Une bonne résistance à la corrosion est particulièrement importante dans le cadre des pièces et assemblages prévus pour le stockage et le transport de gaz liquéfiés. En effet, ces pièces et assemblages peuvent être soumis à une corrosion atmosphérique relativement importante dans la mesure où les chantiers de construction des navires de transport de gaz liquéfiés intégrant de telles pièces et assemblages, ainsi que les sites de montage des tubes de transport de gaz liquéfiés sont généralement situés en bord de mer. Or, une corrosion sur une profondeur supérieure à une profondeur critique augmente le risque de rupture en fatigue, liée notamment aux refroidissements et réchauffages cycliques, ou de rupture sous contrainte des pièces et structures fabriquées à partir de ces alliages. Ces alliages ne sont donc pas entièrement satisfaisants pour les applications mentionnées ci-dessus.

55 **Résumé**

[0010] Une idée à la base de l'invention est d'employer, dans des applications de stockage et de transport des gaz

EP 3 686 309 A1

liquéfiés, des tôles faites d'alliages qui présentent une haute teneur en manganèse, suffisante pour remplacer le Nickel en tant que stabilisateur de la phase austénitique à basse température, et qui présentent d'autres propriétés satisfaisantes pour ces applications.

[0011] Une autre idée à la base de l'invention est de satisfaire des exigences cumulées relatives à :

- la faible contraction thermique lors du refroidissement depuis la température ambiante
- la stabilité de la phase austénitique en service, pour conserver la ductilité à basse température,
- la résistance à la corrosion,
- la soudabilité, y compris en soudure hétérogène avec les aciers au carbone et aciers inoxydables,
- la tenue mécanique des soudures et donc l'absence de fissuration à chaud,
- la résilience à froid,
- la tenue mécanique en fatigue et en cyclage thermique.

[0012] Pour cela, l'invention fournit un système de stockage et/ou de transport pour un gaz liquéfié comportant un contenant destiné à être en contact avec le gaz liquéfié, dans lequel le contenant est essentiellement constitué de tôles métalliques soudées ensemble de manière étanche. Une des, certaines des ou toutes les tôles métalliques sont en un alliage à base de fer-manganèse qui comprend, en fraction massique :

$$25,0\% \leq \text{Mn} \leq 32,0\%$$

$$7,0\% \leq \text{Cr} \leq 14,0\%$$

$$0 \leq \text{Ni} \leq 2,5\%$$

$$0,05\% \leq \text{N} \leq 0,30\%$$

$$0,1 \leq \text{Si} \leq 0,5\%$$

optionnellement $0,010\% \leq \text{terres rares} \leq 0,14\%$

le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

[0013] Selon des modes de réalisation particuliers, l'alliage comprend une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute(s) combinaison(s) techniquement possible(s) :

- La teneur en chrome est comprise entre 8,5% et 11,5% en poids.
- La teneur en nickel est comprise entre 0,5% et 2,5% en poids.
- La teneur en azote comprise entre 0,15% et 0,25% en poids.
- Les terres rares comprennent un ou plusieurs éléments choisis parmi : le lanthane, le cérium, l'yttrium, le praséodyme, le néodyme, le samarium et l'ytterbium .
- L'alliage fer-manganèse tel que décrit ci-dessus présente un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre -180°C et 0°C inférieur ou égal à 8,5.10-6/°C.
- L'alliage à base de fer-manganèse tel que décrit ci-dessus présente une température de Néel $T_{\text{Néel}}$ supérieure ou égale à 40°C.
- L'alliage à base de fer-manganèse tel que décrit ci-dessus présente, lorsqu'il est élaboré en bande mince d'épaisseur inférieure ou égale à 3 mm, l'une au moins parmi les caractéristiques suivantes :
 - une résilience KCV sur éprouvette réduite de 3 mm d'épaisseur et à température cryogénique (-196°C) supérieure ou égale à 80 J/cm², et par exemple supérieure ou égale à 100 J/cm²
 - une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ à -196°C supérieure ou égale à 700 MPa ;
 - une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ à température ambiante (20°C) supérieure ou égale à 300 MPa.
- L'alliage à base de fer-manganèse tel que décrit ci-dessus est austénitique à température cryogénique et à température ambiante.

[0014] Dans ces alliages, la fonction des différents éléments chimiques peut être schématisée comme suit.

[0015] Le manganèse Mn favorise la ductilité en stabilisant la phase austénitique déformable à froid. Il favorise donc le durcissement par maclage sans perte de ductilité, ce qui se traduit par un grand allongement à la rupture.

[0016] Le Chrome Cr garantit la tenue à la corrosion atmosphérique. En combinaison avec l'azote, il permet l'obtention d'une couche de passivation superficielle. La teneur doit cependant être limitée pour éviter la formation d'une phase indésirable (phase sigma).

[0017] Optionnellement, une petite quantité de nickel Ni peut être utilisée pour aussi stabiliser la phase austénitique à basse température, par exemple à -163°C, et assurer ainsi l'absence de transition de phase avec le refroidissement et l'écrouissage.

[0018] L'azote N joue un rôle de stabilisateur de la phase austénitique et aussi de protection contre la corrosion. De préférence, l'indice de résistance à la piqûration ou PREN (pour *pitting resistance number*) de l'alliage est compris entre 11 et 15. On rappelle la définition de cet indice :

$$\text{PREN} = [\text{Cr}] + 3,3 * [\text{Mo}] + 16 * [\text{N}]$$

où [X] désigne la fraction massique de l'élément chimique X exprimée en pourcentage.

[0019] La carbone C doit rester en petites quantités compte tenu de son affinité avec le chrome qui risque de produire une précipitation de carbures. Le durcissement induit par le carbone peut aussi s'avérer défavorable à la soudabilité. Il favorise cependant la tenue mécanique, augmente la limite élastique Re et la charge à la rupture Rm.

[0020] Le silicium Si résulte de l'élaboration et doit être limité pour préserver la soudabilité. Il joue cependant un rôle stabilisateur.

[0021] Les éléments métalliques tels que les terres rares, en particulier le cérium Ce et le lanthane La et l'yttrium Y, améliorent de manière remarquable la soudabilité de l'alliage.

[0022] Un tel alliage est un acier austénitique à haut manganèse. Il s'agit d'un alliage austénitique à température ambiante et à température cryogénique (-196°C).

[0023] Par éléments résiduels résultant de l'élaboration, on entend des éléments qui sont présents dans les matières premières utilisées pour élaborer l'alliage ou qui proviennent des appareils utilisés pour son élaboration, et par exemple des réfractaires des fours. Ces éléments résiduels n'ont pas d'effet métallurgique sur l'alliage.

[0024] Les éléments résiduels comprennent notamment un ou plusieurs éléments choisis parmi : le carbone (C), l'aluminium (Al), le sélénium (Se), le soufre (S), le phosphore (P), l'oxygène (O), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), l'étain (Sn), le niobium (Nb), le vanadium (V), le titane (Ti) et le plomb (Pb).

[0025] Pour chacun des éléments résiduels listés ci-dessus, les teneurs maximales sont, de préférence, choisies de la manière suivante, en poids :

C ≤ 0,05% en poids, et de préférence C ≤ 0,035% en poids,
 Al ≤ 0,02% en poids, et de préférence Al ≤ 0,005% en poids,
 Se ≤ 0,02% en poids, et de préférence Se ≤ 0,01% en poids, encore plus avantageusement Se ≤ 0,005% en poids,
 S ≤ 0,005% en poids, et de préférence S ≤ 0,001 % en poids
 P ≤ 0,04% en poids, et de préférence P ≤ 0,02% en poids
 O ≤ 0,005% en poids, et de préférence O ≤ 0,002% en poids
 Co, Cu, Mo ≤ 0,2% en poids chacun
 Sn, Nb, V, Ti ≤ 0,02% en poids chacun
 Pb ≤ 0,001% en poids.

[0026] En particulier, la teneur en sélénium est limitée selon les plages mentionnées ci-dessus dans le but d'éviter des problèmes de fissuration à chaud qui pourraient résulter d'une présence de sélénium trop élevée dans l'alliage. De manière avantageuse, la fraction massique de l'élément chimique Se est inférieure à 10ppm, de préférence inférieure à 5ppm, dans l'alliage à base de fer-manganèse.

[0027] L'alliage à base de fer-manganèse présente en particulier :

- un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre -180°C et 0°C inférieur ou égal à $8,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; et
- une température de Néel $T_{\text{Néel}}$ supérieure ou égale à 40°C, et, lorsqu'il est élaboré en bande mince d'épaisseur inférieure ou égale à 3 mm,
- une résilience KCV sur éprouvette réduite de 3 mm d'épaisseur et à température cryogénique (-196°C) supérieure ou égale à 80 J/cm², et par exemple supérieure ou égale à 100 J/cm² ;
- une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ à -196°C supérieure ou égale à 700 MPa ; et

- une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ à température ambiante (20°C) supérieure ou égale à 300 MPa.

[0028] Par conséquent, cet alliage présente des propriétés de dilatation thermique, de résilience et de résistance mécanique satisfaisantes pour son utilisation pour les applications mentionnées précédemment, notamment à température cryogénique, telles que par exemple le transport et le stockage de fluides cryogéniques.

[0029] L'alliage à base de fer-manganèse présente en outre une résistance à la corrosion caractérisée par un courant critique de corrosion en milieu H_2SO_4 (2 mol.l⁻¹) strictement inférieur à 230mA/cm² et un potentiel de piqûre V en milieu NaCl (0,02 mol.l⁻¹) strictement supérieur à 40mV, le potentiel de piqûre étant déterminé par référence à un potentiel de référence, l'électrode à hydrogène (ENH). L'alliage à base de fer-manganèse présente ainsi une résistance à la corrosion supérieure ou égale à celle de l'Invar®-M93. On note dans ce contexte que l'Invar®-M93 est un matériau habituellement utilisé dans le cadre des applications mentionnées précédemment, notamment à température cryogénique.

[0030] L'alliage à base de fer-manganèse présente également une soudabilité satisfaisante, et notamment une bonne tenue à la fissuration à chaud. En particulier, comme cela est expliqué ci-dessous, il présente une longueur de fissures inférieure ou égale à 7 mm lors d'un essai Varestreint pour 3% de déformation plastique. Par conséquent, l'alliage à base de fer-manganèse présente une tenue à la fissuration très supérieure à celle observée pour les alliages Fe-Mn antérieurs.

[0031] Plus particulièrement, dans l'alliage à base de fer-manganèse, le manganèse, à une teneur inférieure ou égale à 32,0% en poids permet d'obtenir un coefficient moyen de dilatation thermique inférieur à 8,5.10⁻⁶/°C entre -180°C et 0°C. Ce coefficient de dilatation thermique est satisfaisant pour l'utilisation de l'alliage dans le cadre des applications envisagées, et en particulier dans le cadre d'applications cryogéniques.

[0032] Par ailleurs, la teneur en manganèse supérieure ou égale à 25,0% en poids, associée à une teneur en chrome inférieure ou égale à 14,0% en poids permet d'obtenir une bonne stabilité dimensionnelle de l'alliage à température ambiante et à température cryogénique (-196°C). En particulier, la température de Néel de l'alliage est alors strictement supérieure à 40°C, et ne risque pas d'être atteinte aux températures habituelles d'utilisation de l'alliage. Or, une utilisation de l'alliage à des températures supérieures à la température de Néel risque de générer des variations importantes de dilatation des pièces et assemblages soudés à température ambiante. En effet, le coefficient de dilatation de l'acier à haut manganèse décrit ci-dessus est de l'ordre de 8.10⁻⁶/°C à des températures inférieures ou égales à la température de Néel, alors qu'il est de l'ordre de 16.10⁻⁶/°C pour des températures supérieures à la température de Néel.

[0033] Le chrome à une teneur inférieure ou égale à 14,0% en poids permet d'obtenir une bonne résilience KCV sur éprouvette réduite de 3 mm d'épaisseur et à température cryogénique (-196°C), et en particulier une résilience KCV à -196°C supérieure ou égale à 50 J/cm². Au contraire, les inventeurs ont constaté qu'une teneur en chrome strictement supérieure à 14,0% en poids risque de résulter en une trop grande fragilité de l'alliage à température cryogénique.

[0034] Par ailleurs, à une teneur supérieure ou égale à 7,0% en poids, le chrome permet d'obtenir une bonne soudabilité de l'alliage. Les inventeurs ont constaté que la soudabilité tend à se dégrader pour des teneurs en chrome strictement inférieures à 7,0% en poids. Le chrome contribue également à améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage.

[0035] De préférence, la teneur en chrome est comprise entre 8,5% et 11,5% en poids. Une teneur en chrome comprise dans cette plage aboutit à un compromis encore meilleur entre une température de Néel élevée et une tenue à la corrosion élevée.

[0036] Le nickel à une teneur inférieure ou égale à 2,5% en poids permet d'obtenir un coefficient moyen de dilatation thermique entre -180°C et 0°C inférieur ou égal à 8,5.10⁻⁶/°C. Ce coefficient de dilatation thermique est satisfaisant pour l'utilisation de l'alliage dans le cadre des applications envisagées, et notamment des applications cryogéniques mentionnées précédemment. Au contraire, les inventeurs ont constaté que le coefficient de dilatation thermique risque de se dégrader pour des teneurs en nickel strictement supérieures à 2,5% en poids.

[0037] De préférence, la teneur en nickel est comprise entre 0,5% et 2,5% en poids. En effet, une teneur en nickel supérieure ou égale à 0,5% en poids permet d'améliorer encore la résilience de l'alliage à température cryogénique (-196°C).

[0038] L'azote, à des teneurs supérieures ou égales à 0,05% en poids, contribue à améliorer la tenue à la corrosion. Cependant, sa teneur est limitée à 0,30% en poids afin de conserver une soudabilité et une résilience à température cryogénique (-196°C) satisfaisantes.

[0039] De préférence, la teneur en azote est comprise entre 0,15% et 0,25% en poids. Une teneur en azote comprise dans cette plage permet d'obtenir un compromis encore meilleur entre les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion.

[0040] Le silicium, présent dans l'alliage à une teneur comprise entre 0,1% et 0,5% en poids agit comme désoxydant dans l'alliage.

[0041] L'alliage comprend, à titre optionnel, des terres rares à une teneur comprise entre 0,010% et 0,14% en poids. Les terres rares sont, de préférence, choisies parmi l'yttrium (Y), le cérium (Ce), le lanthane (La), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le samarium (Sm) et l'ytterbium (Yb) ou les mélanges d'un ou plusieurs de ces éléments. Selon un exemple particulier, les terres rares comprennent un mélange de cérium et de lanthane ou de l'yttrium, utilisé seul ou mélangé avec du cérium et du lanthane.

[0042] En particulier, les terres rares consistent en du lanthane et/ou de l'yttrium, la somme des teneurs en lanthane et en yttrium étant comprise entre 0,010% et 0,14% en poids.

[0043] En variante, les terres rares consistent en du cérium, la teneur en cérium étant comprise entre 0,010% et 0,14% en poids.

5 **[0044]** De préférence, la fraction massique cumulée du ou des éléments métalliques choisis parmi Ce et La est comprise entre 100ppm et 200ppm dans l'alliage à base de fer-manganèse.

[0045] En variante, les terres rares consistent en un mélange de lanthane, d'yttrium, de néodyme et de praséodyme, la somme des teneurs en lanthane, yttrium, néodyme et praséodyme étant comprise entre 0,010% et 0,14% en poids. Dans ce cas, on ajoute les terres rares par exemple sous la forme de Mischmetal à une teneur comprise entre 0,010% et 0,14% en poids. Le Mischmetal contient du lanthane, de l'yttrium, du néodyme et du praséodyme dans les proportions suivantes : Ce : 50%, La : 25%, Nd : 20% et Pr : 5%.

[0046] La présence de terres rares, et plus particulièrement d'un mélange de cérium et de lanthane ou d'yttrium, aux teneurs indiquées ci-dessus permet d'obtenir un alliage présentant une très bonne tenue à la fissuration à chaud, et, par conséquent, une soudabilité encore améliorée.

15 **[0047]** A titre d'exemple, la teneur en terres rares est comprise entre 150 ppm et 800 ppm.

[0048] Avantageusement, l'alliage à base de fer-manganèse présente :

- un coefficient de dilatation thermique inférieur à $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en valeur moyenne sur une plage de température comprise entre 0°C et -180°C, de préférence inférieur à $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,
- 20 - une température de Néel $T_{\text{Néel}}$ supérieure ou égale à 40°C, et, lorsqu'il est élaboré en bande mince d'épaisseur inférieure ou égale à 3 mm,
- une résilience sur éprouvette réduite de 3 mm d'épaisseur à -196°C supérieure à 80 J/cm², de préférence supérieure à 100 J/cm²,
- une limite élastique $R_{p0,2}$ supérieure à 700 MPa à -196°C,
- 25 - une charge à la rupture R_m supérieure ou égale à 1000 MPa à -163°C
- un allongement à la rupture supérieur à 40% à -163°C
- et une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ à température ambiante (20°C) supérieure ou égale à 300 MPa.

[0049] L'élaboration de l'alliage à base de fer-manganèse peut impliquer les étapes qui vont être maintenant décrites

30 **[0050]** A titre d'exemple, il est élaboré dans un four électrique à arc, puis est affiné en poche par des méthodes habituelles (décarburation, désoxydation et désulfuration), qui peuvent notamment comprendre une étape de mise sous pression réduite. En variante, l'alliage à base de fer-manganèse est élaboré en four sous vide à partir de matières premières à bas résiduels.

[0051] On fabrique ensuite, par exemple, des bandes à chaud ou à froid à partir de l'alliage ainsi élaboré.

35 **[0052]** A titre d'exemple, on utilise le procédé suivant pour fabriquer de telles bandes à chaud ou à froid.

[0053] On coule l'alliage sous forme de demi-produits tels que des lingots, des électrodes de refusion, des brames, notamment des brames minces d'épaisseur inférieure à 200 mm, en particulier obtenues par coulée continue, ou des billettes.

[0054] Lorsque l'alliage est coulé sous forme d'électrode de refusion, celle-ci est avantagement refondue sous vide ou sous laitier électro-conducteur afin d'obtenir une meilleure pureté et des demi-produits plus homogènes.

[0055] Le demi-produit ainsi obtenu est ensuite laminé à chaud à une température comprise entre 950°C et 1220°C pour obtenir une bande à chaud.

[0056] L'épaisseur de la bande à chaud est notamment comprise entre 2 mm et 6,5 mm.

45 **[0057]** Selon un mode de réalisation, le laminage à chaud est précédé d'un traitement thermique d'homogénéisation chimique à une température comprise entre 950°C et 1220°C pendant une durée comprise entre 30 minutes à 24 heures. Le procédé d'homogénéisation chimique est notamment réalisé sur la brame, en particulier la brame mince.

[0058] La bande à chaud est refroidie à température ambiante pour former une bande refroidie, puis enroulée en bobines.

50 **[0059]** Optionnellement, la bande refroidie est ensuite laminée à froid pour obtenir une bande à froid présentant une épaisseur finale avantagement comprise entre 0,5 mm et 2 mm. Le laminage à froid est effectué en une passe ou en plusieurs passes successives.

[0060] A l'épaisseur finale, la bande à froid est, optionnellement, soumise à un traitement thermique de recristallisation dans un four statique pendant une durée allant de 10 minutes à plusieurs heures et à une température supérieure à 700°C. En variante, elle est soumise à un traitement thermique de recristallisation dans un four de recuit continu pendant une durée allant de quelques secondes à 1 minute environ, à une température supérieure à 900°C dans la zone de maintien du four, et sous atmosphère protégée de type N_2/H_2 (30%/70%) avec une température de givre comprise entre -50°C et -15°C. La température de givre définit la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère de traitement thermique.

EP 3 686 309 A1

[0061] Un traitement thermique de recristallisation peut être réalisé, dans les mêmes conditions, en cours de laminage à froid, à une épaisseur intermédiaire entre l'épaisseur initiale (correspondant à l'épaisseur de la bande à chaud) et l'épaisseur finale. L'épaisseur intermédiaire est par exemple choisie égale à 1,5 mm lorsque l'épaisseur finale de la bande à froid est de 0,7 mm.

[0062] La méthode d'élaboration de l'alliage et de fabrication de bandes à chaud et à froid en cet alliage sont données uniquement à titre d'exemple.

[0063] En particulier, la bande présente une épaisseur inférieure ou égale à 6,5 mm, et de préférence inférieure ou égale à 3 mm.

[0064] Une telle bande est par exemple une bande à froid fabriquée par le procédé décrit ci-dessus ou une bande à chaud obtenue à l'issue de l'étape de laminage à chaud du procédé décrit ci-dessus.

[0065] Le laminage à froid peut être réalisé en une ou plusieurs étapes, chacune pouvant être éventuellement suivie d'un recuit de recristallisation afin de régler la taille des grains de microstructure. Les recuits de recristallisation lors des étapes de laminage à froid permettent de régler la limite élastique et d'améliorer la soudabilité.

Exemples 1

[0066] Des alliages A, B, C et D sont préparés en faisant varier la teneur de certains constituants, comme indiqué dans le tableau 1. Le tableau 2 indique les propriétés physiques mesurées pour ces alliages. La phase après refroidissement est déterminée par analyse microstructurale. γ désigne la phase austénitique et ε désigne la phase martensitique. La charge à la rupture à -163°C R_m , la limite élastique à -163°C $R_{p0,2}$ et l'allongement à rupture à -163°C A sont déterminés par des essais de traction. La résilience est mesurée à l'aide d'une éprouvette Charpy.

[0067] Ces mesures montrent que les alliages C et D présentent des propriétés très avantageuses pour une application de confinement de liquide cryogénique tel qu'un gaz liquéfié.

[0068] Des essais Varestraint ont en outre été réalisés pour les alliages B, C et D et ont démontré l'absence de risque de fissuration à chaud.

Tableau 1

Composition	%Mn	%Cr	%Ni	N
A	18	10	2	0,1
B	24	10	2	0,1
C	30	10	2	0,1
D	28	10,5	2	0,2

Tableau 2

Composition	Phase après refroidissement	Dilatation thermique de -180°C à 0°C α (10^{-6} K^{-1})	Charge à la rupture à -163°C R_m (MPa)	Limite élastique à -163°C $R_{p0,2}$ (MPa)	Allongement à rupture à -163°C A (%)	Résilience à -196°C (J/cm^2)
A	$\gamma + 10\% \varepsilon$	6,3	1029	300	79	208
B	$\gamma + 2\% \varepsilon$	7,4	1040	438	58	120
C	γ	7,5	980	495	79	140
D	γ	8	1100	500	45	110

[0069] Les propriétés mécaniques R_m , $R_{p0,2}$ et A sont données ici à titre de comparaison pour une taille de grain identique dans tous les alliages. Ces propriétés peuvent être modifiées par traitement thermique.

Exemple 2

[0070] Un alliage est préparé avec la composition indiquée dans le tableau 3 (fractions massiques) :

EP 3 686 309 A1

Tableau 3

Mn	Cr	Ni	Si	N	S (ppm)	C (ppm)	Ce (ppm)	La (ppm)
28,7	10,4	1,91	0,282	0,181	50	220	81	80

[0071] La tôle initiale obtenue avec 3,5mm d'épaisseur est laminée à froid jusqu'à 1mm. Un traitement de recristallisation de 10 min à 850°C permet d'obtenir une taille de grain très petite (4µm) et une limite élastique très élevée, autour de 500MPa. Il se produit un palier d'écoulement susceptible d'engendrer des défauts de répétabilité des formes lors du formage des membranes. Les paramètres du recuit de recristallisation sont investigués pour moduler la taille de grains. Les tailles de grains correspondantes G sont rassemblées dans le tableau 4, mesurées selon la norme ASTM E112-10.

Tableau 4

Temps de recuit à 1000°C (min)	5	20	45	60
G (ASTM E112)	8	7,5	7	6,5

[0072] La tenue mécanique d'une soudure homogène entre deux pièces réalisées en l'alliage fer-manganèse ou d'une soudure hétérogène entre une pièce réalisée en l'alliage fer-manganèse et une pièce réalisée dans un alliage différent, et notamment en acier inoxydable 304L et en Invar® M93, a été investiguée par des essais de traction. Ces essais ont été réalisés en utilisant l'alliage selon l'exemple 16 du tableau 6 en tant qu'alliage fer-manganèse.

[0073] Plus particulièrement, on a réalisé des soudures homogènes en soudant entre eux en bout à bout deux coupons prélevés dans une bande réalisée dans l'alliage fer-manganèse selon l'exemple 16 du tableau 6. On a également réalisé des soudures hétérogènes en soudant en bout à bout un coupon prélevé dans une bande réalisée dans l'alliage selon l'exemple 16 du tableau 6 à un coupon prélevé dans une bande réalisée en Invar® M93 ou à un coupon prélevé dans une bande réalisée en acier inoxydable 304L.

[0074] Par ailleurs, on a réalisé, à titre de comparaison, des soudures homogènes en soudant entre eux en bout à bout deux coupons prélevés dans des bandes réalisées en Invar® M93 et des soudures hétérogènes en soudant entre eux en bout à bout un coupon prélevé dans une bande réalisée en Invar® M93 et un coupon prélevé dans une bande réalisée en acier inoxydable 304L.

[0075] Les résultats sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Résultats des essais de traction

Nature de l'assemblage soudé bout à bout	exemple 16- exemple 16	Exemple 16-Inox 304L	Exemple16 -Invar M93	Invar M93 - Invar M93	Inox 304L- Invar M93
Résistance mécanique à la rupture de l'assemblage soudé à 25°C (MPa)	615	475	425	410	330

[0076] Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante comme il est d'usage pour les essais de qualification de soudage.

[0077] Ces essais montrent que l'alliage à base de fer-manganèse présente une soudabilité satisfaisante avec l'acier inoxydable et l'Invar®.

Exemples 3

[0078] Les inventeurs ont réalisé des coulées de laboratoire d'alliages présentant des compositions telles que définies ci-dessus, ainsi que d'alliages comparatifs, présentant des compositions différentes de la composition décrite ci-dessus.

[0079] Ces alliages ont été élaborés sous vide, puis transformés à chaud par laminage pour obtenir des bandes de dimensions 35 mm de largeur et 4 mm d'épaisseur.

[0080] Ces bandes ont ensuite été usinées pour obtenir une surface dénuée d'oxydation à chaud.

[0081] Les compositions d'alliage de chacune des bandes testées sont exposées dans le tableau 6 ci-après.

[0082] Les inventeurs ont réalisé sur les bandes obtenues des essais Varestreint suivant la norme européenne FD CEN ISO/TR 17641-3 sous 3,2% de déformation plastique afin d'évaluer leur tenue à la fissuration à chaud. Ils ont mesuré la longueur totale de fissures développées durant l'essai, et ont classé les bandes en trois catégories :

- les bandes présentant, à l'issue de l'essai, une longueur totale de fissures inférieure ou égale à 2 mm ont été

EP 3 686 309 A1

considérées comme présentant une excellente tenue à la fissuration à chaud,

- les bandes présentant, à l'issue de l'essai, une longueur totale de fissures comprise entre 2 mm et 7 mm ont été considérées comme présentant une bonne tenue à la fissuration à chaud, tandis que
- les bandes présentant une longueur totale de fissures strictement supérieure à 7 mm ont été considérées comme présentant une tenue à la fissuration à chaud insuffisante.

[0083] Les résultats de ces essais sont exposés dans la colonne intitulée « Essais Varestraint » du tableau 1 ci-après. Dans cette colonne, on a noté :

- « 1 » : les bandes présentant une excellente tenue à la fissuration à chaud ;
- « 2 » : les bandes présentant une bonne tenue à la fissuration à chaud ;
- « 3 » : les bandes présentant une tenue à la fissuration à chaud insuffisante.

[0084] La tenue à la fissuration à chaud constitue un aspect important de la soudabilité d'un alliage, la soudabilité étant d'autant meilleure que la tenue à la fissuration est importante.

[0085] Les inventeurs ont également testé la tenue à la corrosion par la réalisation d'essais potentiométriques. A cet effet, ils ont réalisé les tests suivants :

- évaluation de la corrosion généralisée par mesure du courant critique de corrosion $J_{\text{acier Mn}}$ en milieu H_2SO_4 (2 mol.l⁻¹) et comparaison de ce courant à celui mesuré pour des bandes en Invar®-M93 ($J_{\text{Invar M93}} \sim 230 \text{ mA/cm}^2$) ;
- évaluation de la corrosion localisée par mesure du potentiel de piqure V en milieu NaCl (0,02 mol.l⁻¹) et comparaison de ce potentiel V avec celui de l'Invar®-M93 ($V_{\text{Invar M93}}/E_{\text{ENH}} \sim 40 \text{ mV}$), où E_{ENH} est le potentiel de référence par rapport à l'électrode à hydrogène.

[0086] On rappelle que l'Invar®-M93 présente la composition suivante, en pourcentage en poids :

$$35\% \leq \text{Ni} \leq 36.5\%$$

$$0,2\% \leq \text{Mn} \leq 0,4\%$$

$$0,02 \leq \text{C} \leq 0,04\%$$

$$0,15 \leq \text{Si} \leq 0,25\%$$

optionnellement

$$0 \leq \text{Co} \leq 20\%$$

$$0 \leq \text{Ti} \leq 0,5\%$$

$$0,01\% \leq \text{Cr} \leq 0,5\%$$

le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

[0087] Si $J_{\text{acier Mn}} < J_{\text{Invar M93}}$ et $V_{\text{acier Mn}}/E_{\text{ENH}} > V_{\text{Invar M93}}/E_{\text{ENH}}$, l'acier testé est jugé plus résistant à la corrosion que l'Invar M93.

[0088] Si $J_{\text{acier Mn}} > J_{\text{Invar M93}}$ OU $V_{\text{acier Mn}}/E_{\text{ENH}} < V_{\text{Invar M93}}/E_{\text{ENH}}$, l'acier testé est jugé moins résistant à la corrosion que l'Invar®-M93.

[0089] Les résultats de ces tests sont résumés dans la colonne intitulée « Tenue à la corrosion » du tableau 6 ci-après. Dans cette colonne :

- la mention « > Invar » correspond à des bandes pour lesquelles $J_{\text{acier Mn}} < J_{\text{Invar M93}}$ et $V_{\text{acier Mn}}/E_{\text{ENH}} >$

$V_{\text{Invar M93}}/E_{\text{ENH}}$;

- la mention « < Invar » correspond à des bandes pour lesquelles $J_{\text{acier Mn}} > J_{\text{Invar M93}}$ ou $V_{\text{acier Mn}} / E_{\text{ENH}} < V_{\text{Invar M93}}/E_{\text{ENH}}$; et
- la mention « ~ Invar » correspond à des bandes pour lesquelles $J_{\text{acier Mn}} \approx J_{\text{Invar M93}}$ ou $V_{\text{acier Mn}} / E_{\text{ENH}} \approx V_{\text{Invar M93}}/E_{\text{ENH}}$.

[0090] Les inventeurs ont également réalisé des essais de résilience à -196°C sur éprouvette réduite (épaisseur ~ 3,5mm) et mesuré l'énergie de rupture par choc de la bande (notée KCV), conformément à la norme NF EN ISO 148-1. L'énergie de rupture est exprimée en J/cm². Elle traduit la résilience de la bande. Les résultats de ces tests sont résumés dans la colonne intitulée « KCV à -196°C » du tableau 1 ci-après.

[0091] Les inventeurs ont également réalisé des essais dilatométriques :

- de -180°C à 0°C afin de déterminer le coefficient moyen de dilatation thermique de l'alliage ; et
- de 20°C à 500°C afin de déterminer la température de Néel $T_{\text{Néel}}$ de l'alliage. La température de Néel correspond à la température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique.

[0092] Plus particulièrement, le coefficient moyen de dilatation thermique est déterminé en mesurant la variation de longueur en micromètres entre -180°C et 0°C d'une éprouvette de longueur 50 mm à 0°C. Le coefficient moyen de

dilatation thermique est alors obtenu par application de la formule suivante: $\frac{1}{L_0} \times \frac{L_0 - L_1}{T_0 - T_1}$ où $L_0 - L_1$ représente la variation de longueur en micromètres entre 0°C et -180°C, L_0 représente la longueur de l'éprouvette à 0°C, T_0 est égale à 0°C et T_1 est égale à -180°C.

[0093] La température de Néel est déterminée en mesurant $L(T)$, où L est la longueur de l'échantillon à la température T , puis en calculant la pente dL/dT . La température de Néel correspond à la température de changement de pente de cette courbe.

[0094] Les résultats de ces essais sont indiqués respectivement dans les colonnes intitulées « CTE [-180°C à 0°C] » et « $T_{\text{Néel}}$ » du tableau 1 ci-après.

[0095] Enfin, les inventeurs ont réalisé des essais mécaniques par traction plane à -196°C pour mesurer la limite élastique à 0,2% d'allongement $R_{p0,2}$ à -196°C. Les résultats de ces essais sont résumés dans la colonne intitulée « $R_{p0,2}$ à -196°C » du tableau 1 ci-après.

Tableau 6 : Compositions d'alliages et résultats des essais

N°	Fe	Mn	Cr	Ni	N	Ce +La	Y	Si	C	Al	Se S P O	Autres	Essai Var- estrain	Tenue à la corrosion	KCV à -196°C (J/cm ²)	T _{Néel} (°C)	CTE [- 180°C à (10 ⁻⁶ /°C)	Rp _{0,2} à -196°C (Mpa)
1	Bal.	25,0	3,6	0,18	mini	mini	mini	0,30	0,4	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2	Bal.	25,0	3,6	0,18	mini	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Bal.	23,0	6,5	0,18	mini	mini	mini	0,28	0,45	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	58	n.d.	n.d.
4	Bal.	23,0	6,5	0,18	mini	mini	mini	0,28	mini	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	60	n.d.	n.d.
5	Bal.	28,0	6,5	2,1	0,1	mini	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	120	88	8,5	710
6	Bal.	28,0	8,0	2,1	0,1	mini	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	122	72	8,4	740
7	Bal.	28,0	10,2	1,8	mini	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	2	< Invar	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8	Bal.	28,0	10,2	1-8	0,1	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	125	62	8,3	760
9	Bal.	28,0	12,1	1,8	0,35	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	< 50	52	8,3	1220
10	Bal.	28,0	13,5	2,0	0,1	mini	mini	0,28	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	120	42	8,3	815
11	Bal.	28,0	16,0	2,0	0,1	mini	mini	0,28	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	< 50	< 40	9,2	1260
12	Bal.	27,8	10,1	0-3	0,15	mini	mini	0,26	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	120	75	7,7	880
13	Bal.	27,8	10,1	2,8	0,15	mini	mini	0,26	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	n.d.	n.d.	8,8	875
14	Bal.	22,0	9,9	2,0	0,15	0,015	mini	0,20	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	115	< 40	8,1	690
15	Bal.	25,5	9,9	2,0	0,15	0,035	mini	0,20	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	122	51	8,3	815
16	Bal.	28,0	10,0	1,8	0,15	0,050	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	95	61	8,3	880
17	Bal.	31,5	10,0	1-8	0,15	0,075	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	105	70	8,4	1020
18	Bal.	31,5	10,0	1,8	0,15	0,150	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	95	72	8,4	990
19	Bal.	28,0	9,5	1,9	0,2	mini	0,040	0,24	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	100	63	8,3	1010
20	Bal.	28,0	9,5	1,9	0,2	mini	0,080	0,24	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	105	64	8,4	980
21	Bal.	28,0	9,5	1,9	0,2	mini	0,200	0,24	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	85	63	8,3	1000

[0096] Dans le tableau 6 ci-dessus, « n.d. » signifie que la valeur considérée n'a pas été déterminée. Par ailleurs, les essais conformes à l'invention ont été soulignés.

[0097] Dans ce tableau :

5 - pour les éléments C, Al, Se, S, P, O, « mini » signifie :

C < 0,05% en poids,
Al < 0,02% en poids,
Se < 0,001% en poids,
10 S < 0,005% en poids,
P < 0,04% en poids,
O < 0,002% en poids,

15 - les éléments notés « Autres » incluent Co, Cu, Mo, Sn, Nb, V, Ti et Pb, et, dans cette colonne, « mini » signifie :

- Co, Cu, Mo < 0,2% en poids,
- Sn, Nb, V, Ti < 0,02% en poids, et
- Pb < 0,001 % en poids.

20 **[0098]** Pour l'azote, « mini » signifie N < 0,03% en poids. A ces teneurs, l'azote est considéré comme un élément résiduel.

[0099] Pour les terres rares, à savoir Ce, La et Y, « mini » signifie que l'alliage comprend au plus des traces de ces éléments, de préférence une teneur en chacun de ces éléments inférieure ou égale à 1 ppm.

[0100] Les essais numérotés 6, 8, 10, 12, 15 à 17, 19 et 20 sont conformes à l'invention.

25 **[0101]** On constate que les bandes réalisées suivant ces essais présentent une bonne, voir une excellente, tenue à la fissuration à chaud (cf. colonne essais Varestreint), et présentent donc une bonne soudabilité.

[0102] Par ailleurs, ces bandes présentent une résistance à la corrosion supérieure ou égale à celle de l'Invar M93, un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre -180°C et 0°C inférieur ou égal à $8,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, une température de Néel supérieure ou égale à 40°C, une résilience KCV à -196°C supérieure ou égale à 80 J/cm² et une limite d'élasticité
30 $R_{p0,2}$ à -196°C supérieure ou égale à 700 MPa.

[0103] Les bandes réalisées dans l'alliage à base de fer-manganèse présentent donc des propriétés de dilatation thermique, de résilience et de résistance mécanique satisfaisantes pour leur utilisation pour des applications pour lesquelles une stabilité dimensionnelle élevée sous l'effet des variations de température est requise, notamment à température cryogénique.

35 **[0104]** Les alliages selon les essais numérotés 1 à 5 présentent une teneur en chrome strictement inférieure à 7,0% en poids. On constate que les bandes correspondantes présentent une mauvaise tenue à la fissuration à chaud, et donc une soudabilité peu satisfaisante. Par ailleurs, les essais 1 et 3 montrent que cette mauvaise tenue à la fissuration à chaud n'est pas compensée par l'ajout de carbone, même à des teneurs relativement élevées.

[0105] L'alliage selon l'essai 11 présente une teneur en chrome strictement supérieure à 14,0% en poids. On observe
40 que les bandes correspondantes présentent une fragilité importante à température cryogénique, se traduisant par une résilience KCV strictement inférieure à 50 J/cm². On observe également que cet alliage présente une température de Néel strictement inférieure à 40°C.

[0106] L'alliage selon l'essai numéroté 13 présente une teneur en nickel strictement supérieure à 2,5% en poids. On observe que les bandes correspondantes présentent un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre -180°C et
45 0°C strictement supérieur à $8,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

[0107] La comparaison des essais 7 et 8 montre que, toutes choses étant égales par ailleurs, l'augmentation de la teneur en azote permet d'améliorer la tenue à la corrosion. Par ailleurs, l'alliage selon l'essai numéroté 9 présente une teneur en azote strictement supérieure à 0,30% en poids, et on observe qu'il présente une soudabilité et une résilience KCV à -196°C dégradées.

50 **[0108]** Par ailleurs, comme le montre la comparaison des essais 14 et 15, la diminution de la teneur en manganèse, toutes choses étant égales par ailleurs, résulte en une diminution de la température de Néel.

[0109] On observe également que les bandes correspondant aux essais 14, 17, 19 et 20, qui comprennent des terres rares dans des proportions comprises entre 0,010% et 0,14% en poids présentent une excellente résistance à la fissuration à chaud, avec des longueurs de fissures inférieures à 2 mm. Au contraire, les bandes correspondant aux essais
55 18 et 21 présentent une teneur en terres rares strictement supérieure à 0,14% en poids, et l'on constate que ces bandes présentent une soudabilité dégradée.

[0110] L'alliage à base de fer-manganèse peut être avantageusement utilisé dans toute application dans laquelle une bonne stabilité dimensionnelle, associée à une bonne résistance à la corrosion et une bonne soudabilité sont désirées,

notamment dans le domaine cryogénique ou encore dans le domaine de l'électronique.

[0111] Compte tenu de leurs propriétés, les alliages sélectionnés ci-dessus peuvent être avantageusement utilisés pour la fabrication d'assemblages soudés destinés à des applications cryogéniques, et notamment de cuves ou de tubes de transport ou de stockage de gaz liquéfiés.

[0112] Les alliages Fe-Mn sélectionnés ci-dessus conviennent particulièrement pour des applications de stockage et de transport des gaz liquéfiés, en particulier pour réaliser des systèmes de confinement relativement minces aussi appelés membranes, par exemple dans des épaisseurs inférieures ou égales à 3mm, de préférence inférieures ou égales à 2mm, voire inférieures ou égales à 1mm.

[0113] Selon un mode de réalisation correspondant, le système de stockage et/ou transport est réalisé sous la forme d'une cuve étanche et thermiquement isolante et comporte en outre une structure porteuse et une barrière thermiquement isolante disposée entre la structure porteuse et le contenant. Dans une telle cuve, le contenant est essentiellement réalisé sous la forme d'une membrane métallique retenue sur une surface intérieure de la barrière thermiquement isolante.

[0114] Selon un mode de réalisation du système de confinement, les tôles métalliques formant la membrane métallique sont ondulées et comportent au moins une série d'ondulations parallèles pour favoriser un allongement élastique de la membrane dans au moins une direction. De telles ondulations peuvent être saillantes sur une surface intérieure ou extérieure de la membrane métallique.

[0115] De telles ondulations peuvent être réalisées sous différentes formes. Selon un mode de réalisation, une première série d'ondulations parallèles s'étend selon une première direction et une deuxième série d'ondulations parallèles s'étend selon une deuxième direction sécante, de préférence orthogonale, à la première direction. Dans des modes de réalisation, les ondulations des deux séries peuvent présenter des intersections ou, au contraire, ne pas présenter d'intersections.

[0116] Les ondulations de la membrane métallique peuvent en particulier être réalisées dans les tôles métalliques par pliage ou par emboutissage. Par un procédé de pliage, il est notamment possible de réaliser une ondulation s'étendant d'un bord à l'autre de la tôle métallique sans étirement significatif de la tôle métallique, ce qui préserve sa résistance mécanique à la fatigue. En assemblant les tôles métalliques, ces ondulations peuvent être disposées dans l'alignement les unes des autres pour former, sur une surface intérieure ou extérieure de la membrane métallique, un canal continu s'étendant sur tout ou partie de la paroi de cuve. Un tel canal continu peut être utilisé pour faire circuler un gaz neutre dans la paroi de cuve. Par un procédé d'emboutissage, il est notamment possible de réaliser une ondulation plus courte, ne s'étendant pas d'un bord à l'autre de la tôle métallique, ce qui limite ou évite la formation de canaux de grande longueur.

[0117] Selon un mode de réalisation, les tôles métalliques ondulées sont faites de l'alliage à base de fer-manganèse et présentent une taille de grain mesurée selon ASTM E112-10 comprise entre 6 et 8. Cette taille normalisée qui désigne des grains relativement gros et influence la limite élastique. Par exemple les tôles métalliques ondulées faites de l'alliage à base de fer-manganèse présentent ainsi une limite élastique $R_{p0,2}$ à 20°C inférieure à 350 MPa, de préférence comprise entre 300 et 350 MPa. Une telle limite élastique favorise la formabilité de l'alliage.

[0118] Selon un mode de réalisation du système de confinement, la cuve étanche et thermiquement isolante présente au moins une paroi plane et la membrane métallique de la paroi plane est réalisée sous la forme d'une membrane tendue dans une direction longitudinale de la paroi plane, les tôles métalliques qui forment la membrane métallique étant réalisées sous la forme de bandes s'étendant dans la direction longitudinale et dont une portion centrale est plane pour reposer sur la surface intérieure de la barrière thermiquement isolante.

[0119] Dans ce cas, les tôles métalliques réalisées sous la forme de bandes peuvent présenter des bords longitudinaux relevés qui font saillie vers l'intérieur de la cuve par rapport à la portion centrale plane et qui sont soudés deux à deux pour former des soufflets de dilatation favorisant un allongement élastique de la membrane métallique dans une direction transversale perpendiculaire à la direction longitudinale.

[0120] De préférence dans ce cas, la membrane métallique de la paroi plane comporte en outre un support de soudure agencé longitudinalement entre deux bandes de la membrane tendue, le support de soudure étant lié à la barrière thermiquement isolante pour retenir la membrane tendue sur la barrière thermiquement isolante, un bord relevé de chacune desdites deux bandes étant soudé au support de soudure pour former un dit soufflet de dilatation.

[0121] Selon un mode de réalisation, le long d'au moins un bord d'extrémité longitudinale de la paroi plane, la cuve comporte une poutre de raccordement attachée à la structure porteuse et une extrémité de la membrane tendue est soudée sur la poutre de raccordement pour reprendre la force de tension de la membrane tendue dans la direction longitudinale. La poutre de raccordement est avantageusement réalisée dans l'alliage à base de fer-manganèse. La poutre de raccordement peut aussi être réalisée en Invar®.

[0122] Selon un mode de réalisation, les deux bandes et le support de soudure sont faits de l'alliage à base de fer-manganèse. Le support de soudure peut aussi être réalisé dans un autre métal, par exemple acier inoxydable ou Invar®.

[0123] Selon un mode de réalisation les tôles métalliques réalisées sous la forme de bandes sont faites de l'alliage à base de fer-manganèse et présentent une taille de grain mesurée selon ASTM E112-10 comprise entre 8,5 et 12. Cette taille normalisée qui désigne des grains relativement fins influence la limite élastique. Par exemple, les tôles métalliques réalisées sous la forme de bandes sont faites de l'alliage à base de fer-manganèse et présentent une limite élastique $R_{p0,2}$ à 20°C supérieure à 350 MPa, de préférence comprise entre 350 et 450 MPa. Dans ce cas, la limite élastique à

-163°C est de préférence comprise entre 750 et 950 MPa.

[0124] Une telle cuve étanche et thermiquement isolante peut être réalisée de différentes manières, par exemple avec une seule barrière étanche ou plusieurs barrières étanches successives. Dans une cuve à barrières multiples, l'alliage à base de fer-manganèse peut être employé dans la membrane secondaire et/ou dans la membrane primaire. On rappelle qu'une membrane secondaire désigne une membrane étanche agencée autour d'une membrane primaire et destinée à contenir le gaz liquéfié en cas de défaut ou de rupture de la membrane primaire.

[0125] Selon un mode de réalisation correspondant, le contenant est une membrane secondaire et la barrière thermiquement isolante est une barrière isolante secondaire, la cuve étanche et thermiquement isolante comportant en outre une barrière isolante primaire reposant sur la membrane secondaire et une membrane primaire retenue sur la barrière isolante primaire, de préférence une membrane primaire ondulée en acier inoxydable, par exemple inox 304L.

[0126] Selon un autre mode de réalisation, le contenant est une membrane primaire et la barrière thermiquement isolante est une barrière isolante primaire, la cuve étanche et thermiquement isolante comportant en outre une membrane secondaire agencée entre la barrière isolante primaire et la structure porteuse et retenue sur une barrière isolante secondaire agencée entre la membrane secondaire et la structure porteuse.

[0127] Une telle cuve étanche et thermiquement isolante peut faire partie d'une installation de stockage terrestre, par exemple pour stocker du GNL ou être installée dans une structure flottante, côtière ou en eau profonde, notamment un navire méthanier, une unité flottante de stockage et de regazéification (FSRU), une unité flottante de production et de stockage déporté (FPSO) et autres. Une telle cuve peut présenter différentes géométries, par exemple prismatique, cylindrique, sphérique ou autre.

[0128] Selon un mode de réalisation, l'invention fournit aussi un ouvrage flottant comportant une double coque et le système de stockage et/ou de transport précité peut être intégré dans la double coque. Une coque interne de l'ouvrage flottant forme alors la structure porteuse.

[0129] Par exemple, l'ouvrage flottant est réalisé sous la forme d'un navire de transport de gaz liquéfié, notamment un méthanier.

[0130] Selon un mode de réalisation, le système de stockage et/ou de transport pour un gaz liquéfié constitue un réservoir de carburant pour la propulsion de l'ouvrage flottant.

[0131] Selon un mode de réalisation, l'invention fournit aussi un système de chargement ou déchargement, comportant un ouvrage flottant précité, des canalisations isolées agencées de manière à relier la cuve étanche et thermiquement isolante installée dans la coque à une installation de stockage flottante ou terrestre et une pompe apte à entraîner un flux de gaz liquéfié à travers les canalisations isolées depuis ou vers l'installation de stockage flottante ou terrestre vers ou depuis la cuve étanche et thermiquement isolante.

[0132] Selon un mode de réalisation, l'invention fournit aussi un procédé de chargement ou déchargement d'un ouvrage flottant précité, dans lequel on achemine un flux de gaz liquéfié à travers des canalisations isolées depuis ou vers une installation de stockage flottante ou terrestre vers ou depuis la cuve étanche et thermiquement isolante.

[0133] Selon un autre mode de réalisation, le système de stockage et/ou de transport pour un gaz liquéfié est réalisé sous la forme d'un système de stockage terrestre. Le contenant peut aussi être réalisé sous la forme d'une cuve autoporteuse ou sous la forme d'une canalisation. Une telle cuve autoporteuse peut présenter différentes géométries, par exemple prismatique, cylindrique, sphérique ou autre.

[0134] L'invention fournit aussi un procédé de fabrication d'un contenant destiné à être en contact avec un gaz liquéfié pour le stockage, le transfert et/ou de transport du gaz liquéfié, comportant :

fournir une pluralité de tôles ou bandes métalliques réalisées en l'alliage à base de fer-manganèse précité, et souder lesdites tôles ou bandes métalliques ensemble de manière étanche sous la forme du contenant.

[0135] Par gaz liquéfié, on désigne un corps qui se présente à l'état de vapeur dans les conditions normales de température et de pression et qui a été refroidi pour se présenter dans une phase liquide. Différents gaz liquéfiés pouvant être stockés dans un tel système sont par exemple le GNL, le GPL, l'éthylène etc.

Brève description des figures

[0136] L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, détails, caractéristiques et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description suivante de plusieurs modes de réalisation particuliers de l'invention, donnés uniquement à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

La figure 1 est une vue écorchée en perspective d'une paroi de cuve à membrane selon un premier mode de réalisation.

La figure 2 est une vue écorchée en perspective d'une paroi de cuve à membrane selon un deuxième mode de

réalisation.

La figure 3 est une vue écorchée en perspective d'une paroi de cuve à membrane selon un troisième mode de réalisation.

La figure 4 est une vue schématique en perspective d'une membrane étanche ondulée formée de tôles embouties.

La figure 5 est une vue schématique en coupe d'une cuve autoporteuse embarquée dans la coque d'un navire.

La figure 6 est une représentation schématique écorchée d'une cuve de navire méthanier et d'un terminal de chargement/déchargement de cette cuve.

Description des modes de réalisation

[0137] La figure 1 est une vue schématique en perspective écorchée des parois étanches et isolantes d'une cuve prismatique, au niveau d'un angle entre une paroi de fond et une paroi transversale. La structure porteuse de la cuve est ici constituée par la coque interne d'un navire à double coque, dont on a représenté la paroi de fond au chiffre 1, et par des cloisons transversales 2, qui définissent des compartiments dans la coque interne du navire. Sur chaque paroi de la structure porteuse, une paroi correspondante de la cuve est réalisée par superposition de, successivement, une couche d'isolation secondaire 3, une membrane étanche secondaire 4, une couche d'isolation primaire 5 et une membrane étanche primaire 6.

[0138] Au niveau de l'angle entre les deux parois, les membrane étanches secondaires 4 des deux parois et les membranes étanches primaires 6 des deux parois sont reliées par un anneau de raccordement 15 sous la forme d'une poutre à section carré qui permet de reprendre les efforts de tension des membranes étanches résultant de la contraction thermique, de la déformation de la coque à la mer et des mouvements de la cargaison. Une structure possible de l'anneau de raccordement 15 est décrite plus en détails dans FR-A-2549575.

[0139] Les membranes étanches secondaires 4 et primaires 6 sont ici des membranes tendues. Chacune d'elles est constituée d'une série de virures parallèles à bords relevés 8, qui sont disposées alternativement avec des supports de soudure allongés 9. Les supports de soudure 9 sont retenus à chaque fois à la couche d'isolation sous-jacente, par exemple en étant logés dans des rainures 7 ménagées dans les plateaux de couvercles de boîtes remplies de matière isolante. Cette structure alternée est réalisée sur toute la surface des parois, ce qui peut impliquer de très grandes longueurs. Sur ces grandes longueurs, les soudures étanches entre les bords relevés des virures et les supports de soudure intercalés entre eux peuvent être réalisées sous la forme de cordons de soudure rectilignes parallèles à la paroi.

[0140] Les alliages Fe-Mn précités peuvent être employés pour réaliser les virures 8 à un coût moins élevé que l'invar ®. L'épaisseur des virures 8 est par exemple comprise entre 0,5 et 1,5 mm, de préférence environ 0,7mm.

[0141] Les alliages Fe-Mn précités peuvent être aussi employés pour réaliser les supports de soudure 9 à un coût moins élevé que l'invar ®. L'épaisseur des supports de soudure 9 est par exemple comprise entre 0,5 et 1,5 mm.

[0142] Enfin, les alliages Fe-Mn précités peuvent être aussi employés pour réaliser l'anneau de raccordement 15 à un coût moins élevé que l'invar ®. L'épaisseur des tôles formant l'anneau de raccordement 15 est par exemple comprise entre 0,5 et 1,5 mm. Les virures 8 réalisées en alliage Fe-Mn peuvent aussi être soudées à un anneau de raccordement 15 en invar ®, compte-tenu de la bonne soudabilité des deux métaux.

[0143] Les soudures des virures parallèles à bords relevés 8 disposées alternativement avec les supports de soudure allongés 9 peuvent être réalisées au moyen d'une machine automatique de soudure par induction. D'autres détails sur la réalisation de ces soudures peuvent être trouvés dans la publication WO-A-2012072906.

[0144] Dans le mode de réalisation de la figure 2, les éléments analogues ou identiques à ceux de la figure 1 portent le même chiffre de référence.

[0145] La membrane secondaire 4 reste une membrane tendue analogue à la figure 1 tandis que la membrane primaire 6 est ici une membrane ondulée formée de tôles rectangulaires 21 soudées à clin au niveau de zones de recouvrement 20. Les tôles rectangulaires portent deux séries d'ondulations équidistantes 22 et 23 s'étendant dans deux directions orthogonales, parallèlement aux bords des tôles rectangulaires. Les ondulations 22 et 23 présentent des intersections 24.

[0146] Les alliages Fe-Mn précités peuvent être employés pour réaliser tout ou partie de la membrane secondaire 4 comme indiqué précédemment. Dans ce cas, selon un premier mode de réalisation, les tôles rectangulaires 21 de la membrane primaire 6 sont en acier inoxydable 304L.

[0147] Selon un deuxième mode de réalisation, les alliages Fe-Mn précités peuvent être aussi employés pour réaliser les tôles rectangulaires 21. L'épaisseur des tôles 21 est par exemple comprise entre 0,5 et 1,5 mm, de préférence environ 1,2 mm. Les ondulations 22 et 23 peuvent être formées par pliage.

[0148] Du fait de la bonne soudabilité des alliages Fe-Mn précités sur l'acier inoxydable, l'acier inoxydable peut être employé pour réaliser des pièces auxquelles la membrane primaire 6 en alliage Fe-Mn est localement soudée, notamment

des bandes de d'ancrage 28 fixées sur la barrière thermiquement isolante primaire 5, omises sur la figure 2 mais représentées sur la figure 3.

[0149] Une membrane tendue et une membrane ondulée fonctionnent différemment et nécessitent des propriétés mécaniques différentes. Dans une membrane tendue, la contraction thermique a pour effet de créer une forte contrainte de tension statique dans la direction longitudinale. De plus, sensiblement aucun déplacement des tôles ne peut avoir lieu dans la direction longitudinale. Il est donc souhaitable que la limite élastique des virures 8 soit très élevée. Pour cela, on préfère une taille de grain relativement petite, par exemple G compris entre 8 et 12,5.

[0150] Dans la membrane ondulée, une déformation des ondulations et un déplacement des portions planes de la membrane située entre les ondulations ont lieu en réponse aux sollicitations thermiques ou autres. Il n'est donc pas nécessaire que la limite élastique des tôles 21 soit aussi élevée. Pour cette application on préfère une taille de grain relativement plus grosse, par exemple G compris entre 6 et 8.

[0151] Dans le mode de réalisation de la figure 3, les éléments analogues ou identiques à ceux de la figure 2 portent le même chiffre de référence.

[0152] La membrane primaire 6 reste ici une membrane ondulée formée de tôles rectangulaires 21 dont les ondulations font saillie vers l'intérieur de la cuve.

[0153] La membrane secondaire 34 est une autre membrane métallique ondulée, également formée de tôles rectangulaires soudées à clin au niveau de zones de recouvrement. Ses ondulations 35 font saillie vers l'extérieur de la cuve et sont logées dans des rainures ménagées sur la surface intérieure de la barrière d'isolation secondaire 3. Des tiges 36 fixées sur la surface intérieure de la barrière d'isolation secondaire 3 traversent la membrane secondaire 34 et servent à fixer des panneaux isolants formant la barrière d'isolation primaire 5.

[0154] Les alliages Fe-Mn précités peuvent être employés pour réaliser tout ou partie de la membrane secondaire 34 et/ou la membrane primaire 6 ondulée.

[0155] Les soudures des tôles rectangulaires ondulées peuvent être réalisées au moyen d'une machine automatisée comportant une torche de soudure mobile, par exemple comme décrit dans EP-A-0611217.

[0156] Les membranes ondulées 6 et 34 des figures 2 et 3 présentent des ondulations continues s'étendant d'un bord à l'autre des plaques de tôles. Des ondulations peuvent être réalisées avec d'autres géométries.

[0157] Dans une cuve à membrane intégrée dans un structure porteuse telle qu'illustrée aux figures 1 à 3, les membranes étanches forment deux contenant étanches imbriqués l'un dans l'autre et destinés à confiner le gaz liquéfié, à savoir un contenant primaire essentiellement constitué de la membrane primaire et un contenant secondaire essentiellement constitué de la membrane secondaire. Certaines parties du contenant primaire et/ou du contenant secondaire peuvent cependant être réalisées par d'autres pièces, éventuellement plus épaisses que les tôles formant la membrane elle-même. Ces autres pièces sont par exemple situées au niveau des arêtes entre deux parois de la cuve, selon la technique connue, par exemple sous la forme de pièces d'angle auxquelles sont raccordées les membranes des deux parois adjacentes à l'arête, comme dans le cas de la poutre à section carré précitée.

[0158] Par exemple la figure 4 représente une membrane métallique 40, pouvant être réalisée dans les alliages Fe-Mn précités, formée de tôles rectangulaires soudées à clin au niveau de zones de recouvrement 41 et qui comporte des ondulations embouties 42 et 43. Les ondulations embouties 42 et 43 sont interrompues à distance les unes des autres et ne présentent donc pas d'intersections. La membrane métallique 40 peut être employée en tant que membrane unique et/ou membrane primaire et/ou membrane secondaire.

[0159] En référence à la figure 5, on a partiellement représenté, en coupe transversale, une cuve autoporteuse 50 pouvant être réalisée dans les alliages Fe-Mn précités. La cuve autoporteuse 50 est formée de tôles plus épaisses soudées ensemble, par exemple avec une épaisseur de 5 à 20mm, et qui forment une enveloppe étanche 51, par exemple de forme polyédrique, ainsi que des raidisseurs, à savoir raidisseurs transversaux 52 et raidisseurs longitudinaux 53. Dans l'exemple représenté la cuve autoporteuse 50 est embarquée dans la coque 55 d'un navire. Elle est supportée sur la paroi de fond de la coque 55 par des supports 54. Une isolation thermique non représentée est de préférence insérée dans l'espace 56 entre la cuve autoporteuse 50 et la coque 55. La cuve autoporteuse 50, qui est illustrée ici en coupe, peut présenter une géométrie tridimensionnelle prismatique.

[0160] Les cuves décrites ci-dessus peuvent être utilisées dans différents types d'installations de stockage telles que des installations terrestres ou dans un ouvrage flottant comme un navire méthanier ou autre.

[0161] En référence à la figure 6, une vue écorchée d'un navire méthanier 70 montre une cuve étanche et isolante 71 de forme générale prismatique montée dans la double coque 72 du navire. La paroi de la cuve 71 comporte une barrière étanche primaire destinée à être en contact avec le GNL contenu dans la cuve, une barrière étanche secondaire agencée entre la barrière étanche primaire et la double coque 72 du navire, et deux barrières isolante agencées respectivement entre la barrière étanche primaire et la barrière étanche secondaire et entre la barrière étanche secondaire et la double coque 72.

[0162] De manière connue en soi, des canalisations de chargement/déchargement 73 disposées sur le pont supérieur du navire peuvent être raccordées, au moyen de connecteurs appropriés, à un terminal maritime ou portuaire pour transférer une cargaison de GNL depuis ou vers la cuve 71.

[0163] La figure 6 représente un exemple de terminal maritime comportant un poste de chargement et de déchargement 75, une conduite sous-marine 76 et une installation à terre 77. Le poste de chargement et de déchargement 75 est une installation fixe off-shore comportant un bras mobile 74 et une tour 78 qui supporte le bras mobile 74. Le bras mobile 74 porte un faisceau de tuyaux flexibles isolés 79 pouvant se connecter aux canalisations de chargement/déchargement 73. Le bras mobile 74 orientable s'adapte à tous les gabarits de méthaniers. Une conduite de liaison non représentée s'étend à l'intérieur de la tour 78. Le poste de chargement et de déchargement 75 permet le chargement et le déchargement du méthanier 70 depuis ou vers l'installation à terre 77. Celle-ci comporte des cuves de stockage de gaz liquéfié 80 et des conduites de liaison 81 reliées par la conduite sous-marine 76 au poste de chargement ou de déchargement 75. La conduite sous-marine 76 permet le transfert du gaz liquéfié entre le poste de chargement ou de déchargement 75 et l'installation à terre 77 sur une grande distance, par exemple 5 km, ce qui permet de garder le navire méthanier 70 à grande distance de la côte pendant les opérations de chargement et de déchargement.

[0164] Pour engendrer la pression nécessaire au transfert du gaz liquéfié, on met en oeuvre des pompes embarquées dans le navire 70 et/ou des pompes équipant l'installation à terre 77 et/ou des pompes équipant le poste de chargement et de déchargement 75.

[0165] Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec plusieurs modes de réalisation particuliers, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'elle comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci entrent dans le cadre de l'invention.

[0166] L'usage du verbe « comporter », « comprendre » ou « inclure » et de ses formes conjuguées n'exclut pas la présence d'autres éléments ou d'autres étapes que ceux énoncés dans une revendication.

[0167] Dans les revendications, tout signe de référence entre parenthèses ne saurait être interprété comme une limitation de la revendication.

Revendications

1. Système de stockage et/ou de transport pour un gaz liquéfié comportant un contenant (4, 6, 34, 40, 50) destiné à être en contact avec le gaz liquéfié, dans lequel le contenant est essentiellement constitué de tôles métalliques soudées ensemble de manière étanche, au moins une dite tôle métallique étant en un alliage à base de fer-manganèse qui comprend, en fraction massique :

$$25,0\% \leq \text{Mn} \leq 32,0\%$$

$$7,0\% \leq \text{Cr} \leq 14,0\%$$

$$0 \leq \text{Ni} \leq 2,5\%$$

$$0,05\% \leq \text{N} \leq 0,30\%$$

$$0,1 \leq \text{Si} \leq 0,5\%$$

optionnellement $0,010\% \leq \text{terres rares} \leq 0,14\%$

le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

2. Système selon la revendication 1, dans lequel la teneur en chrome est comprise entre 8,5% et 11,5% en poids dans l'alliage à base de fer-manganèse.
3. Système selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la teneur en nickel est comprise entre 0,5% et 2,5% en poids dans l'alliage à base de fer-manganèse.
4. Système selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la teneur en azote est comprise entre 0,15% et 0,25% en poids dans l'alliage à base de fer-manganèse.
5. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les terres rares comprennent un ou

plusieurs éléments choisis parmi : lanthane (La), cérium (Ce), yttrium (Y), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), samarium (Sm), ytterbium (Yb).

6. Système selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la fraction massique cumulée des terres rares choisies parmi Ce et La est comprise entre 100ppm et 200ppm dans l'alliage à base de fer-manganèse.
7. Système selon l'une des revendications 1 à 6, réalisé sous la forme d'une cuve étanche et thermiquement isolante et comportant en outre une structure porteuse (1, 2) et une barrière thermiquement isolante (3, 5) disposée entre la structure porteuse et le contenant, et dans lequel le contenant est réalisé essentiellement sous la forme d'une membrane métallique (4, 6, 34) retenue sur une surface intérieure de la barrière thermiquement isolante.
8. Système selon la revendication 7, dans lequel les tôles métalliques (21, 40) formant la membrane métallique sont ondulées et comportent au moins une série d'ondulations parallèles pour favoriser un allongement élastique de la membrane dans au moins une direction.
9. Système selon la revendication 8, dans lequel les tôles métalliques (21, 40) formant la membrane métallique comportent une première série d'ondulations parallèles (22, 42) s'étendant selon une première direction et une deuxième série d'ondulations parallèles (23, 43) s'étendant selon une deuxième direction sécante, de préférence orthogonale, à la première direction.
10. Système selon la revendication 8 ou 9, dans lequel les ondulations de la membrane métallique sont réalisées dans les tôles métalliques par pliage ou par emboutissage.
11. Système selon l'une des revendications 8 à 10, dans lequel les tôles métalliques ondulées sont faites de l'alliage à base de fer-manganèse et présentent une taille de grain mesurée selon ASTM E112-10 comprise entre 6 et 8.
12. Système selon l'une des revendications 8 à 11, dans lequel les tôles métalliques ondulées sont faites de l'alliage à base de fer-manganèse et présentent une limite élastique $R_{p0,2}$ à 20°C inférieure à 350 MPa, de préférence comprise entre 300 et 350 MPa.
13. Système selon la revendication 7, dans lequel la cuve étanche et thermiquement isolante présente au moins une paroi plane et la membrane métallique (4, 6) de la paroi plane est réalisée sous la forme d'une membrane tendue dans une direction longitudinale de la paroi plane, les tôles métalliques qui forment la membrane métallique étant réalisées sous la forme de bandes (8) s'étendant dans la direction longitudinale et dont une portion centrale est plane pour reposer sur la surface intérieure de la barrière thermiquement isolante (3, 5).
14. Système selon la revendication 13, dans lequel les tôles métalliques réalisées sous la forme de bandes (8) présentent des bords longitudinaux relevés qui font saillie vers l'intérieur de la cuve par rapport à la portion centrale plane et qui sont soudés deux à deux pour former des soufflets de dilatation favorisant un allongement élastique de la membrane métallique dans une direction transversale perpendiculaire à la direction longitudinale.
15. Système selon la revendication 14, dans lequel la membrane métallique de la paroi plane comporte en outre un support de soudure (9) agencé longitudinalement entre deux bandes de la membrane tendue, le support de soudure (9) étant lié à la barrière thermiquement isolante pour retenir la membrane tendue sur la barrière thermiquement isolante, un bord relevé de chacune desdites deux bandes (8) étant soudé au support de soudure pour former un dit soufflet de dilatation.
16. Système selon la revendication 15, dans lequel les deux bandes (8) et le support de soudure (9) sont faits de l'alliage à base de fer-manganèse.
17. Système selon l'une des revendications 13 à 16 dans lequel, le long d'au moins un bord d'extrémité longitudinale de la paroi plane, la cuve comporte une poutre de raccordement (15) attachée à la structure porteuse (1, 2) et sur laquelle est soudée une extrémité de la membrane tendue (4, 6) pour reprendre la force de tension de la membrane tendue dans la direction longitudinale, la poutre de raccordement étant réalisée dans l'alliage à base de fer-manganèse.
18. Système selon l'une des revendications 13 à 17, dans lequel les tôles métalliques réalisées sous la forme de bandes (8) sont faites de l'alliage à base de fer-manganèse et présentent une taille de grain mesurée selon ASTM E112-10

comprise entre 8,5 et 12.

- 5 **19.** Système selon l'une des revendications 13 à 18, dans lequel les tôles métalliques réalisées sous la forme de bandes (8) sont faites de l'alliage à base de fer-manganèse et présentent une limite élastique $R_{p0,2}$ à 20°C supérieure à 350 MPa, de préférence comprise entre 350 et 450 MPa.
- 10 **20.** Système selon l'une des revendications 7 à 19, dans lequel ledit contenant est une membrane secondaire (4, 34) et la barrière thermiquement isolante est une barrière isolante secondaire, la cuve étanche et thermiquement isolante comportant en outre une barrière isolante primaire (5) reposant sur la membrane secondaire et une membrane primaire (6) retenue sur la barrière isolante primaire, de préférence une membrane primaire ondulée en acier inoxydable.
- 15 **21.** Système selon l'une des revendications 7 à 19, dans lequel ledit contenant est une membrane primaire (6) et la barrière thermiquement isolante est une barrière isolante primaire (5), la cuve étanche et thermiquement isolante comportant en outre une membrane secondaire (4, 34) agencée entre la barrière isolante primaire et la structure porteuse et retenue sur une barrière isolante secondaire agencée entre la membrane secondaire et la structure porteuse (1, 2).
- 20 **22.** Ouvrage flottant (70) comportant une double coque (72) et un système (71) selon l'une des revendications 7 à 21 intégré dans la double coque, dans lequel une coque interne de l'ouvrage flottant forme ladite structure porteuse.
- 25 **23.** Ouvrage flottant (70) selon la revendication 22, réalisé sous la forme d'un navire de transport de gaz liquéfié, notamment un méthanier.
- 30 **24.** Ouvrage flottant (70) selon la revendication 22, dans lequel le système de stockage et/ou de transport (71) pour un gaz liquéfié constitue un réservoir de carburant pour la propulsion de l'ouvrage flottant.
- 35 **25.** Système de chargement ou déchargement, comportant un ouvrage flottant (70) selon l'une des revendications 22 à 24, des canalisations isolées (73, 79, 76, 81) agencées de manière à relier la cuve étanche et thermiquement isolante (71) installée dans la coque (72) à une installation de stockage flottante ou terrestre (77) et une pompe apte à entraîner un flux de gaz liquéfié à travers les canalisations isolées depuis ou vers l'installation de stockage flottante ou terrestre vers ou depuis la cuve étanche et thermiquement isolante (71).
- 40 **26.** Procédé de chargement ou déchargement d'un ouvrage flottant (70) selon l'une des revendications 22 à 24, dans lequel on achemine un flux de gaz liquéfié à travers des canalisations isolées (73, 79, 76, 81) depuis ou vers une installation de stockage flottante ou terrestre (77) vers ou depuis la cuve étanche et thermiquement isolante (71).
- 45 **27.** Système selon l'une des revendications 7 à 21 réalisé sous la forme d'un système de stockage terrestre.
- 50 **28.** Système selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le contenant est réalisé sous la forme d'une cuve autoporteuse (50).
- 55 **29.** Système selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le contenant est réalisé sous la forme d'une canalisation.
- 60 **30.** Procédé de fabrication d'un contenant (4, 6, 34, 40, 50) destiné à être en contact avec un gaz liquéfié pour le stockage, le transfert et/ou de transport du gaz liquéfié, comportant :
fournir une pluralité de tôles ou bandes métalliques en un alliage à base de fer-manganèse qui comprend, en fraction massique :

$$25,0\% \leq \text{Mn} \leq 32,0\%$$

$$7,0\% \leq \text{Cr} \leq 14,0\%$$

$$0 \leq \text{Ni} \leq 2,5\%$$

EP 3 686 309 A1

$$0,05\% \leq N \leq 0,30\%$$

5

$$0,1 \leq Si \leq 0,5\%$$

optionnellement $0,010\% \leq \text{terres rares} \leq 0,14\%$

le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration et souder lesdites tôles ou bandes métalliques ensemble de manière étanche sous la forme d'un contenant.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

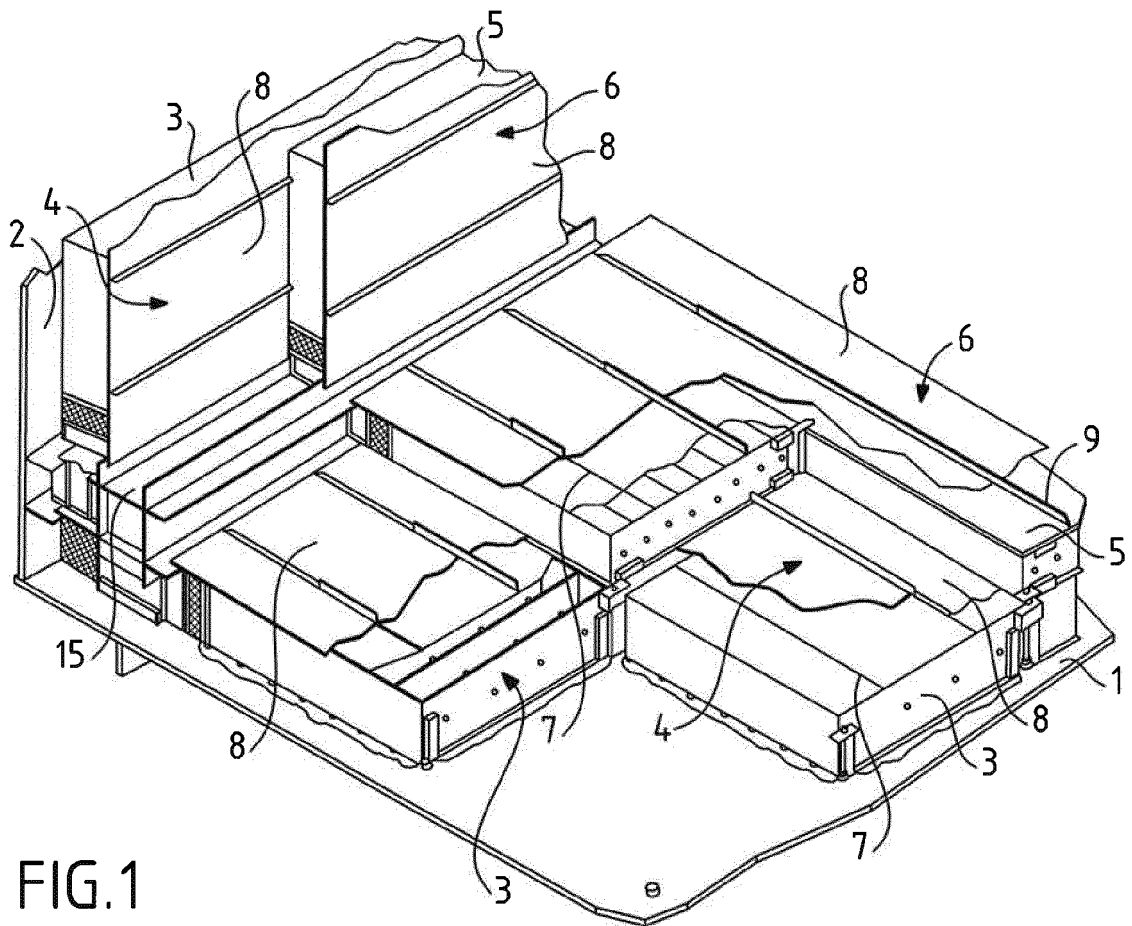


FIG. 1

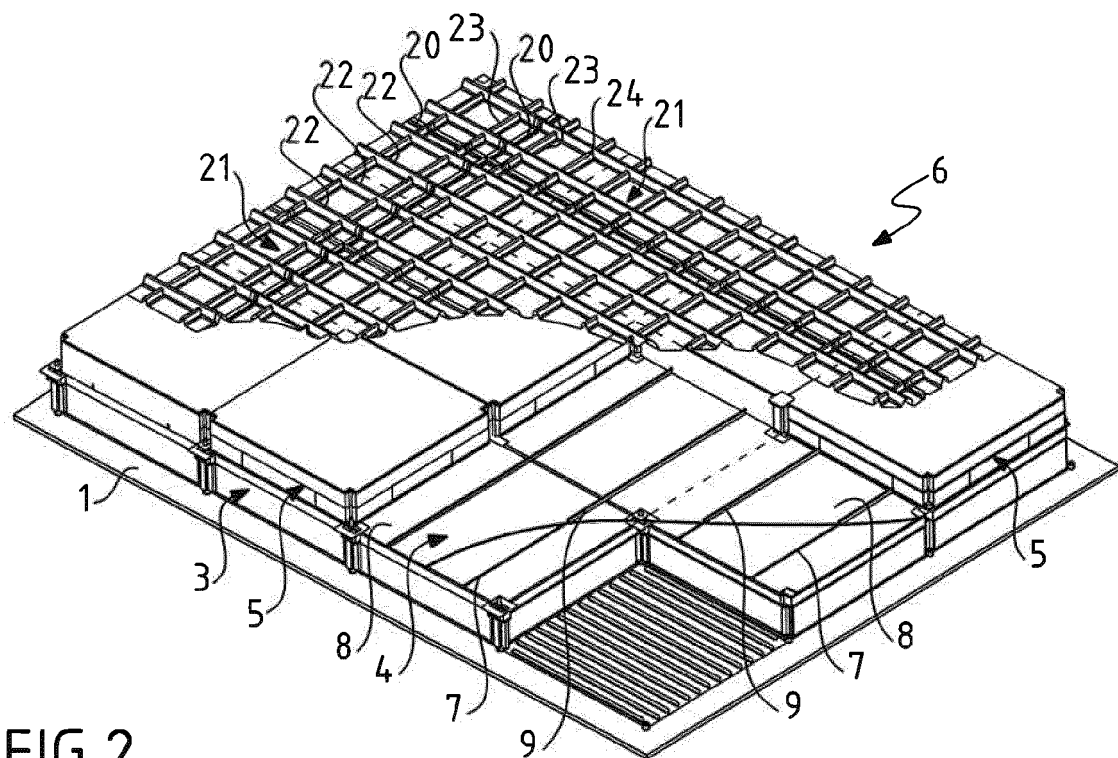


FIG. 2

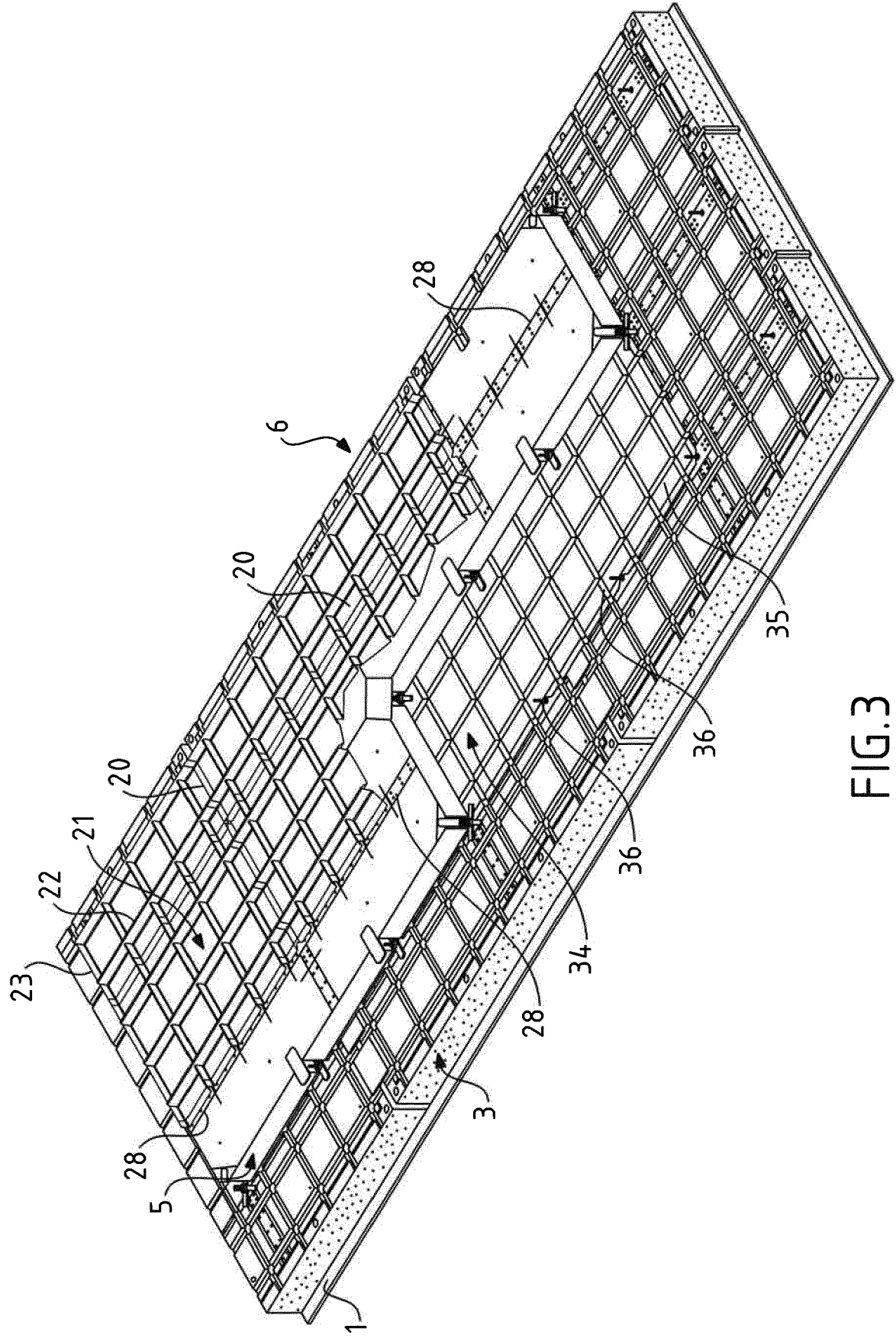


FIG.3

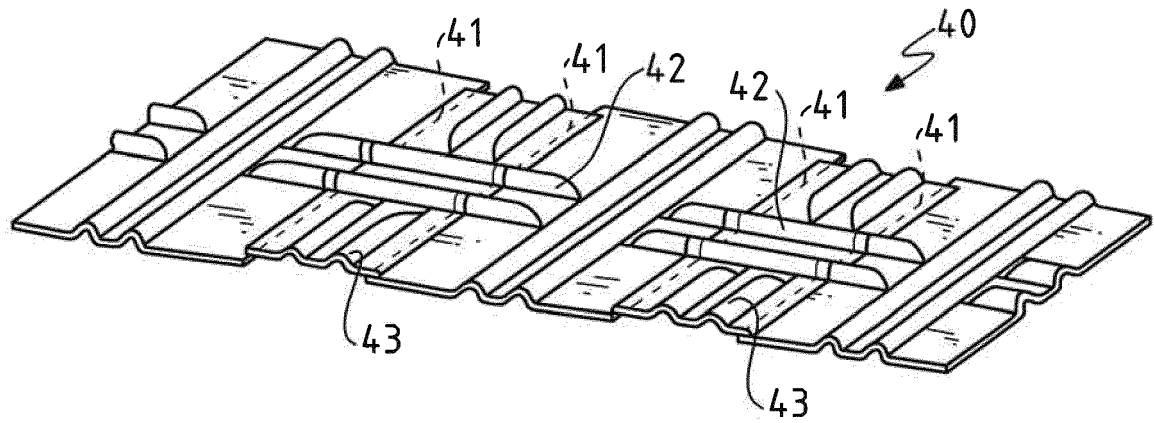


FIG. 4

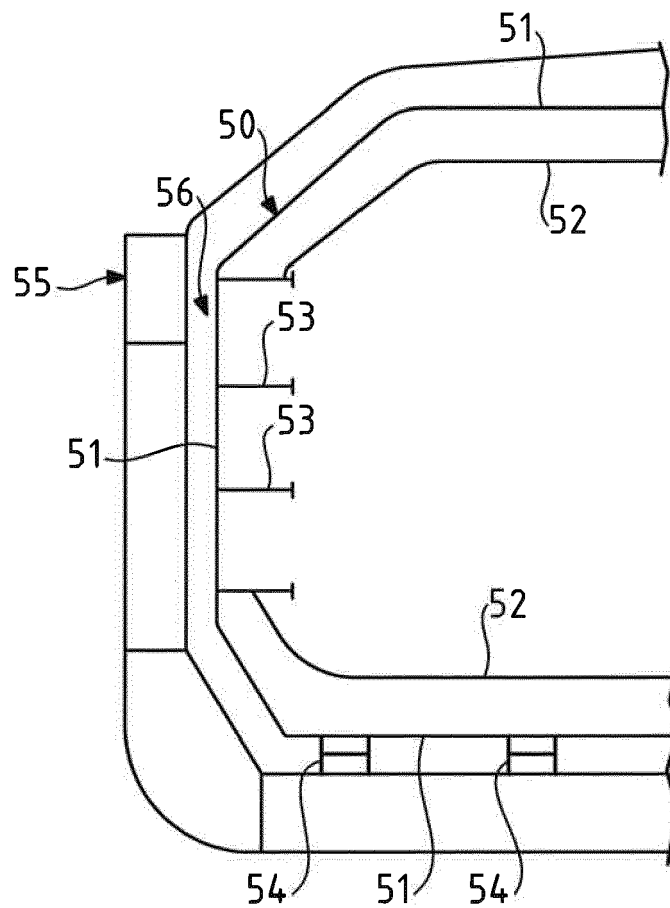


FIG. 5

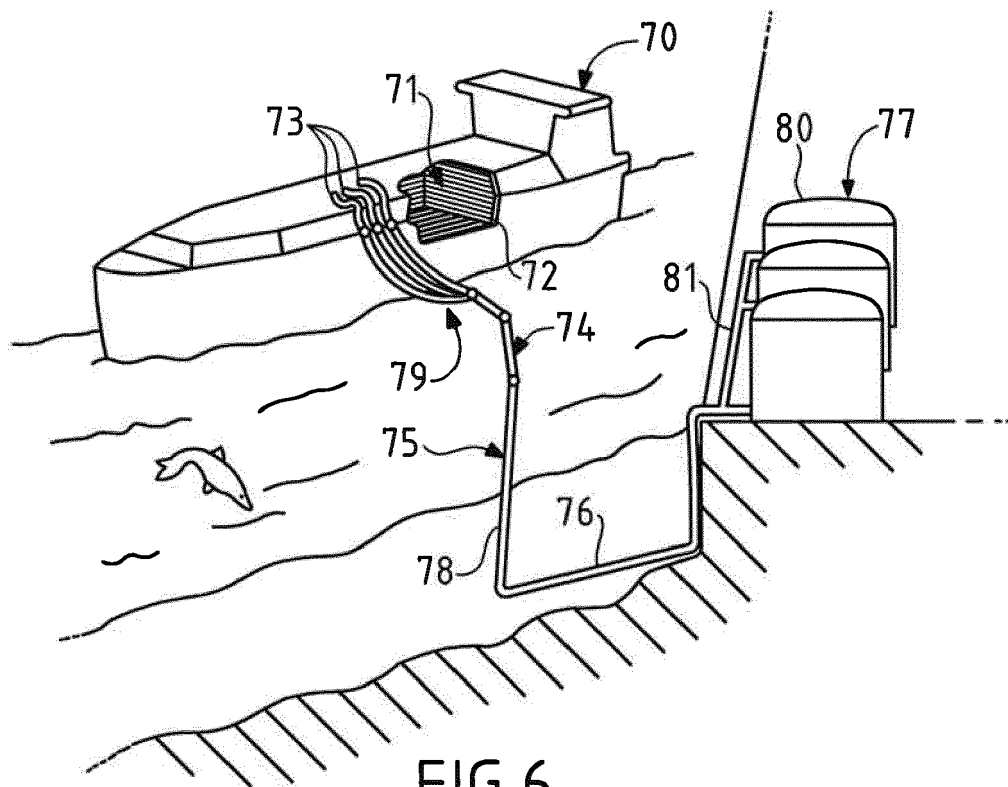


FIG. 6



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 30 5077

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2019/012236 A1 (GAZTRANSPORT ET TECHNIGAZ [FR]) 17 janvier 2019 (2019-01-17) * le document en entier *	1-30	INV. C22C38/00 C22C38/02 C22C38/38 C22C38/58
A	US 2017/276295 A1 (HERRY MICKAEL [FR] ET AL) 28 septembre 2017 (2017-09-28) * le document en entier *	1-30	ADD. F17C3/02
A	JP 3 195232 B2 (JAPAN STEEL WORKS LTD; MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 6 août 2001 (2001-08-06) * le document en entier *	1-30	
A	US 2002/121318 A1 (MORITO NOBUYUKI [JP] ET AL) 5 septembre 2002 (2002-09-05) * le document en entier *	1-30	
A	HIDEKI TANAKA ET AL: "Suppression of cryogenic intergranular fracture through heat treatments and roles of boron in high manganese non-magnetic steels.", ISIJ INTERNATIONAL, vol. 30, no. 8, 15 août 1990 (1990-08-15), pages 646-655, XP055597799, JP ISSN: 0915-1559, DOI: 10.2355/isijinternational.30.646 * le document en entier *	1-30	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C F17C C21D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 19 juin 2019	Examineur Martinavicius, A
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)

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

EP 19 30 5077

5 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.
19-06-2019

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019012236 A1	17-01-2019	FR 3069044 A1 WO 2019012236 A1	18-01-2019 17-01-2019
US 2017276295 A1	28-09-2017	AU 2015323629 A1 CN 107110428 A EP 3198186 A1 FR 3026459 A1 JP 6349032 B2 JP 2017530064 A KR 20170063733 A KR 20180128084 A PH 12017500526 A1 RU 2017109552 A RU 2019103489 A SG 11201702234P A US 2017276295 A1 WO 2016046487 A1	13-04-2017 29-08-2017 02-08-2017 01-04-2016 27-06-2018 12-10-2017 08-06-2017 30-11-2018 07-08-2017 29-10-2018 12-03-2019 27-04-2017 28-09-2017 31-03-2016
JP 3195232 B2	06-08-2001	JP 3195232 B2 JP H09241807 A	06-08-2001 16-09-1997
US 2002121318 A1	05-09-2002	AUCUN	

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2549575 A [0138]
- WO 2012072906 A [0143]
- EP 0611217 A [0155]