

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 678 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
28.04.2004 Bulletin 2004/18

(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**

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

Verfahren für die Herstellung von geschweissten Behältern, bestimmt zur Verwendung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff

Process for the manufacturing of welded vessels, intended for use in the presence of hydrogen sulphide

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

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

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

(73) Titulaire: **USINOR INDUSTRIEL (France)**
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)

(56) Documents cités:
GB-A- 987 184 **GB-A- 1 020 572**
GB-A- 1 034 424 **GB-A- 1 542 503**
SU-A- 553 305 **US-A- 2 586 042**
US-A- 3 110 586 **US-A- 3 110 635**

- **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)
- **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)
- **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)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 974 678 B1

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'H₂S.

[0002] Dans l'industrie pétrochimique on utilise des enceintes chaudronnées pour traiter des gaz ayant de fortes teneurs en H₂S. 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'H₂S, 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'H₂S 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'H₂S sont fabriquées en utilisant des aciers au carbone et au manganèse à l'état normalisé dont la résistance à la traction garantie R_m 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. Par exemple, GB 1 542 503 décrit un acier destiné à la fabrication d'équipements pour le transport de pétrole ou de gaz ayant une résistance mécanique élevée, une bonne ténacité à basse température et une bonne soudabilité. Mais les cordons de soudure décrits dans ce document ne satisfont pas aux conditions imposées par la norme NACE. Le document JP 5-171343 décrit également un acier pour la fabrication d'appareils à pression destinés à travailler à haute température, mais ne fait pas référence aux exigences de la norme NACE et ne décrit aucune condition de soudage particulière. 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'H₂S.

[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 H₂S, plus légères que les enceintes connues, tout en étant aussi

EP 0 974 678 B1

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'H₂S 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

EP 0 974 678 B1

étant effectué à une température T_R 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 t_r 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_{PS} 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 :

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

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

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

[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'H₂S 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

$$Al + Ti \geq 0,01 \%$$

EP 0 974 678 B1

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

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

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

$$Cu \leq 1 \%$$

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

$$P \leq 0,03 \%$$

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 R_m 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 dureté en tous points de la surface de l'enceinte est inférieure à 248 HV.

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

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

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

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

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

[0015] L'invention va maintenant être décrite plus en détails et illustrée par des exemples.

[0016] 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_2S 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,

[0017] 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'H₂S, et à 0,03 % pour limiter la sensibilité de l'acier à la fragilité de revenu réversible.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] La trempe est effectuée après réchauffage au dessus du point AC₃ de l'acier par refroidissement à l'eau, à l'huile, à l'air soufflé ou à l'air, selon l'épaisseur du composant.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 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

[0029] 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

[0030] 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.

[0031] A titre d'exemple également, on peut utiliser un acier ayant la composition suivante :

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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 974 678 B1

[0032] Cet acier a un temps de refroidissement critique $\text{trc } 800/500$ inférieur à 4 s.

[0033] 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 $R_{p0,2} = 495 \text{ MPa}$
- résistance $R_m = 555 \text{ MPa}$
- 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

[0034] 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 : $R_m = 584 \text{ MPa}$ avec rupture dans le métal de base,
- traction dans le métal déposé, sens long, à la température ambiante : $R_{p0,2} = 591 \text{ MPa}$; $R_m = 667 \text{ MPa}$; $A = 24 \%$;
- 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

[0036] Par ailleurs on a effectué sur ce métal des essais NACE selon la norme NACE TM 0177 qui ont donné des résultats satisfaisants.

[0037] 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 %.

[0038] 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

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

55

EP 0 974 678 B1

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

10

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'H₂S telles que définies par la norme NACE MR 0175-97 **caractérisé en ce que** :

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

15

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

20

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

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

25

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

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

30

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

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

35

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

40

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

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

45

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

$$Cu \leq 1 \%$$

50

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

55

$$P \leq 0,03 \%$$

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

EP 0 974 678 B1

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, trc 800/500 est le temps de refroidissement entre 800°C et 500°C d'un cordon de soudure réalisé selon les modalités d'un essai B.O.P. (Bead On Plate) qui conduit à une dureté sous cordon de 248HV mesurée selon la norme NF A 81-460,

- 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 pré-chauffage 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.

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

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

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

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

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

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

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_2S 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 :

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

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

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

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

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

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

EP 0 974 678 B1

$$0 \% \leq \text{Al} \leq 0,07 \%$$

5

$$0 \% \leq \text{Ti} \leq 0,04 \%$$

$$0 \% \leq \text{B} < 0,004 \%$$

10

$$0 \% \leq \text{V} \leq 0,02 \%$$

$$0 \% \leq \text{Nb} \leq 0,05 \%$$

15

$$\text{Cu} \leq 1 \%$$

20

$$\text{S} \leq 0,015 \%$$

$$\text{P} \leq 0,03 \%$$

25

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique étant telle que $\text{CET} = \text{C} + (\text{Mn} + \text{Mo})/10 + (\text{Cr} + \text{Cu})/20 + \text{Ni}/40 < 0,35$ et telle que $\text{tr } 800/500$ soit inférieur à 10 s,

- 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,
- et la dureté en tous points de la surface de l'enceinte est inférieure à 248 HV.

30

7. Enceinte chaudronnée selon la revendication 6 **caractérisée en ce que** la composition de l'acier est telle que $\text{Nb} + \text{V} \leq 0,02 \%$.

35

8. Enceinte chaudronnée selon la revendication 6 ou la revendication 7 **caractérisée en ce que** la composition de l'acier est telle que :

40

$$0,04 \% \leq \text{C} \leq 0,09 \%$$

$$\text{Cr} \leq 0,6 \%$$

45

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

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 :

50

$$\text{Al} + \text{Ti} \geq 0,01 \%$$

55

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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines geschmiedeten Behälters, der dazu bestimmt ist unter Druck, zwischen — 40°C und 200 °C, bei Rißbildungsgefahr begünstigenden Verhältnissen unter H₂S-Belastung, wie sie in der Norm NACE MR 0175-97 definiert sind, zu arbeiten, **dadurch gekennzeichnet, daß** :

- man Teile des geschmiedeten Behälters, aus Stahl, mit folgender chemischen Zusammensetzung, in Gewichtsprozenten, herstellt :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Cu \leq 1 \%$$

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

$$P \leq 0,03 \%$$

wobei der Rest aus Eisen und aus Verunreinigungen, die von der Stahlerzeugung herrühren, besteht, die chemische Zusammensetzung derart ist, daß $CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35$, und trc 800/500 weniger als 10 s beträgt, daß die Teile nach oder vor ihrer Formgebung gehärtet und angelassen werden, um eine martensitische oder martensitisch-bainitische Struktur mit weniger als 10 % Ferrit zu erhalten, trc 800/500 die Kühlzeit, zwischen 800°C und 500°C, einer Schweißnaht ist, die nach den Modalitäten eines B.O.P.-Versuchs (Bead On Plate) ausgeführt wird, und zu einer Nahthärte, von 248HV, gemessen entsprechend der Norm NF A 81-460, führt,

EP 0 974 678 B1

- nach der Formgebung der Teile führt man gegebenenfalls eine Entspannungsglühung bei einer Temperatur größer oder gleich 595°C durch,
- man verschweißt die Teile des geschmiedeten Behälters mit einer solchen Schweißleistung und mit solchen Vorwärmebedingungen, daß die Kühlzeit t_{rc} 800/500, zwischen 800 °C und 500 °C, der Wärmeeinflußzone größer oder gleich 5 Sekunden ist,
- und man führt eine thermische Nachbehandlung der Schweißung, bei einer Temperatur T_{PS} größer als 595°C und kleiner als 680°C durch, wobei dann der Stahl eine Zugfestigkeit größer oder gleich 550 Mpa, eine Elastizitätsgrenze größer oder gleich 450 MPa, eine Dehnung A % größer als 17 % und eine Schlagzähigkeit KCV, bei — 40°C, grösser als 40 Joule hat, und der Härtegrad in allen Punkten der Behälteroberfläche kleiner als 248 HV ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die chemische Zusammensetzung des Stahls derart ist, daß $Nb + V \leq 0,02 \%$.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die chemische Zusammensetzung des Stahls derart ist, daß:

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

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

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

4. Verfahren nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die chemische Zusammensetzung des Stahls derart ist, daß $Al + Ti \geq 0,01 \%$.

5. Verfahren nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anlaßtemperatur T_R kleiner als 680 °C ist.

6. Geschmiedeter Behälter, der dazu bestimmt ist unter Druck, zwischen - 40°C und 200 °C, bei Rißbildungsgefahr begünstigenden Verhältnissen unter H_2S -Belastung, wie sie in der Norm NACE MR 0175-97 definiert sind, zu arbeiten, **dadurch gekennzeichnet, daß** :

- der Behälter aus einem Stahl mit folgender chemischen Zusammensetzung, in Gewichtsprozenten, besteht:

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

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

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

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

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

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

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

EP 0 974 678 B1

$$0 \% \leq \text{Ti} \leq 0,04 \%$$

$$0 \% \leq \text{B} \leq 0,004 \%$$

$$0 \% \leq \text{V} \leq 0,02 \%$$

$$0 \% \leq \text{Nb} \leq 0,05 \%$$

$$\text{Cu} \leq 1 \%$$

$$\text{S} \leq 0,015 \%$$

$$\text{P} \leq 0,03 \%$$

wobei der Rest aus Eisen und aus Verunreinigungen, die von der Stahlerzeugung herrühren, besteht, die chemische Zusammensetzung derart ist, daß $\text{CET} = \text{C} + (\text{Mn} + \text{Mo})/10 + (\text{Cr} + \text{Cu})/20 + \text{Ni}/40 < 0,35$ und daß $\text{trc } 800/500$ weniger als 10 s beträgt,

- der Stahl eine martensitische oder martensitisch-bainitische Struktur, mit einem Ferritgehalt von weniger als 10 %, hat.
- die Zugfestigkeit R_m des Stahls größer oder gleich 550 Mpa ist,
- die Elastizitätsgrenze R_e des Stahls größer oder gleich 450 MPa ist,
- die Dehnung A % des Stahls größer oder gleich 17 % ist,
- die Schlagzähigkeit KCV des Stahls, bei -40°C , grösser oder gleich 40 Joule-ist,
- und der Härtegrad in allen Punkten der Behälteroberfläche kleiner als 248 HV ist.

7. Geschmiedeter Behälter nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die chemische Zusammensetzung des Stahls derart ist, daß $\text{Nb} + \text{V} \leq 0,02 \%$.

8. Geschmiedeter Behälter nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die chemische Zusammensetzung des Stahls derart ist, daß:

$$0,04 \% \leq \text{C} \leq 0,09 \%$$

$$\text{Cr} \leq 0,6 \%$$

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

9. Geschmiedeter Behälter nach irgend einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die chemische Zusammensetzung des Stahls derart ist, daß:

$$\text{Al} + \text{Ti} \geq 0,01 \%$$

10. Geschmiedeter Behälter nach irgend einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** seine Wandstärke zwischen 50 mm und 300 mm liegt.

Claims

1. Method for manufacturing a metal worked vessel destined to operate under pressure with temperatures between — 40 °C and 200 °C, and under fissuring hazard conditions with stress, arising from H₂S as defined in the standard NACE MR 0175-97, **characterised in that:**

- the components of the metal worked vessel are made of steel, the chemical composition of which comprises, by weight:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Cu \leq 1 \%$$

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

$$P \leq 0,03 \%$$

the rest being iron and impurities resulting from steel making, the chemical composition of the steel being such that $CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35$ and such that $trc\ 800/500$ is smaller than 10 s, the components being quenched and tempered after or before their shaping, in such a way as to get a martensitic or martensitic-bainitic structure containing less than 10 % ferrite, $trc\ 800/500$ being the cooling time, between 800 °C and 500 °C, of a welded seam realised according the modalities of a B.O.P (Bead On Plate) test, which leads to a hardness under seam of 248 HV, measured according to standard NF A 81-460,

- after their shaping, the components are optionally subjected to an annealing with a temperature above or

equal to 595 °C,

- the components of the metal worked vessel are welded with a welding energy and with preheating conditions such that the cooling time t_{rc} 800/500, between 800 °C and 500 °C, in the heat affected zone will be above or equal to 5 seconds,
- after the welding, a heat treatment at a temperature T_{PS} above 595 °C and below 680 °C is carried out, the steel having then a tensile strength above or equal to 550 MPa, a limit of elasticity above or equal to 450 MPa, an elongation above 17 % and a resiliency KVC, at - 40 °C, of above 40 joule, the hardness at all surface points of the vessel will be below 248 HV.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the chemical composition of the steel is such that $Nb + V \leq 0,02 \%$.

3. Method according to claim 1 or to claim 2, **characterised in that** the chemical composition of the steel is such that:

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

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

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

4. Method according to any of the claims 1 to 3, **characterised in that** the chemical composition of the steel is such that $Al + Ti \geq 0,01 \%$.

5. Method according to any of the claims 1 to 4, **characterised in that** the tempering temperature T_R is below 680 °C.

6. Metal worked vessel destined to operate under pressure with temperatures between — 40 °C and 200 °C, and under fissuring hazard conditions with stress, arising from H_2S as defined in the standard NACE MR 0175-97, **characterised in that:**

- it consists of a steel, the chemical composition of which comprises, by weight:

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

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

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

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

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

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

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

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

EP 0 974 678 B1

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

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

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

$$Cu \leq 1 \%$$

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

$$P \leq 0,03 \%$$

the rest being iron and impurities resulting from steel making, the chemical composition being such that $CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40 < 0,35$ and such that $trc\ 800/500$ is smaller than 10 s,

- the steel has a martensitic or martensitic-bainitic structure containing less than 10 % ferrite,
- the tensile strength R_m of the steel is above or equal to 550 MPa,
- the limit of elasticity R_e of the steel is above or equal to 450 MPa,
- the elongation $A\%$ of the steel is above or equal to 17 %,
- the resiliency KCV of the steel, at - 40 °C, is above or equal to 40 joule,
- and the hardness at all surface points of the vessel is below 248 HV.

7. Metal worked vessel according to claim 6, **characterised in that** the composition of the steel is such that $Nb + V \leq 0,02 \%$.

8. Metal worked vessel according to claim 6 or to claim 7, **characterised in that** the composition of the steel is such that:

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

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

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

9. Metal worked vessel according to any of the claims 6 to 8, **characterised in that** the chemical composition of the steel is such that

$$Al + Ti \geq 0,01 \%$$

10. Metal worked vessel according to any of the claims 6 to 9, **characterised in that** its wall thickness is comprised between 50 mm and 300 mm.