

# Etude du comportement des aciers à 9% Nickel dans des conditions cryogéniques : caractérisation quasi-statique et en fatigue

H. KACEM<sup>1,2</sup>, S. HARIRI<sup>1</sup>, J.-B. VOGT<sup>2</sup>, J. BOUQUEREL<sup>2</sup>

1. Département TPCIM, Ecole des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai Cedex, France

[hassine.kacem@outlook.com](mailto:hassine.kacem@outlook.com) ; [said.hariri@mines-douai.fr](mailto:said.hariri@mines-douai.fr)

2. Université Lille 1 sciences et technologies, UMET – UMR CNRS 8207/ENSCL/Université de Lille, équipe Métallurgie

Physique et Génie des Matériaux, Bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

[jean-bernard.vogt@univ-lille1.fr](mailto:jean-bernard.vogt@univ-lille1.fr) ; [jeremie.bouquerel@univ-lille1.fr](mailto:jeremie.bouquerel@univ-lille1.fr)

## Résumé

Cette étude est une partie d'un projet industriel visant à caractériser les matériaux et les soudures des terminaux méthaniers de très grandes capacités et de vérifier leur intégrité pour une durée de vie 50 ans. Ces structures sont soumises à des températures cryogéniques et des contraintes mécaniques variables.

Après une étude métallurgique de l'acier à 9% Nickel (métal de base), on présente les résultats obtenus de comportement mécanique en statique et en fatigue à température ambiante et à -196°C. La difficulté de mener des essais de fatigue à très basses températures a été résolue par la validation de l'emploi de mini-éprouvettes. L'objectif est de simuler le comportement à 50 ans des structures cryogéniques.

**Mots clefs :** *Acier à 9%Ni, comportement mécanique, cryogénie, cyclage...*

## 1. Introduction

Mondialement, le Gaz Naturel Liquéfié (ou GNL) joue un rôle de plus en plus important dans l'industrie de l'énergie. Les réserves de gaz naturel dans le monde sont abondantes et son état condensé (600L gaz  $\approx$  1L liquide) rend possible son transport sur de longues distances par voies maritimes. Cela donne naissance à de véritables chaînes d'approvisionnement allant des puits producteurs aux usines de regazéification et de réinjection dans les réseaux en passant par les terminaux de stockage.

Les conditions extrêmes de pression, volume et température associées aux caractéristiques spécifique du gaz GNL imposent des règles de conception, de fabrication, d'utilisation et de suivi en service rigoureuses. En effet, un accident a eu lieu le 20 octobre 1944 sur le peakshaving (station d'écrêtement de pointe) de Cleveland aux Etats-Unis avec l'effondrement quasi instantané d'un réservoir de 4500 m<sup>3</sup> de GNL [UFIP-2012]. La cause principale de cet accident était le choix du matériau de construction inadapté du réservoir. Celui-

ci était non conforme aux exigences de la cryogénie, il se fragilisait aux basses températures.

Il est donc primordial que les équipements servant à contenir ou transporter du GNL soient conçus de manière à se prémunir de tout risque de fuite ou de défaillance. L'un des aspects majeurs lors de la conception de tels équipements est le choix des matériaux. En effet, pour assurer un confinement fiable et durable du GNL, le matériau choisi doit avoir une résistance mécanique suffisante pour contenir la pression de liquide ou de gaz impartie aux réservoirs, une résilience élevée pour éviter une rupture fragile à basse température, et la capacité d'arrêter la fissure si elle se propage [Johnson-1972] ; [Jang-2003]. Nous nous intéresserons particulièrement à l'acier à 9% de nickel. Nous chercherons à expliquer quelles sont les raisons qui font que cet acier possède de bonnes caractéristiques à des températures cryogéniques.

L'objectif de ce travail est de vérifier les caractéristiques mécaniques à -196°C à l'état initial et après application d'un nombre de cycles couvrant 50 ans d'emploi des réservoirs de stockage. Chaque cycle correspond un remplissage-vidange du réservoir, la contrainte maximale de cyclage retenue est la contrainte nominale de calcul avec un R=0,1. Après cyclage, on réalise des essais de traction à basse température et on compare les résultats obtenus à ceux d'avant cyclage.

## 2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 2.1 Microstructure

L'acier de l'étude est traité thermiquement par trempe et revenu. D'après Kim et al [Kim-1983], La rupture de l'acier cryogénique 9Ni dans l'état brut de trempe se produit par le biais de clivage progressif principalement le long des plans de clivage (100) de la matrice martensitique (des plans de clivage potentiels traversent souvent un paquet avec la conséquence que la taille du paquet de martensite agit comme la taille effective des grains pour la rupture de clivage transgranulaires). D'où la nécessité d'appliquer des traitements thermiques pour

avoir la précipitation de l'austénite le long des limites de lattes de martensite qui va servir à interrompre les plans de clivage et donc d'affiner la taille des grains effective de l'alliage.

Pendant le traitement de revenu, pour des raisons de minimisation de l'énergie libre du matériau, il y a une partition des éléments d'alliage. Cette partition est régie par la diffusion et aura lieu essentiellement dans la martensite, étant donné que cette dernière est d'un point de vue cristallographique très proche de la ferrite et qu'il est bien connu que les coefficients de diffusion sont bien plus importants dans la ferrite que dans l'austénite [Couturier-2014]. Les éléments gammagènes vont donc diffuser de la martensite vers l'austénite résiduelle s'il existe et aussi vers les joints d'anciens grains austénitiques et les joints des lattes martensitiques. Une fois l'enrichissement en éléments gammagènes est suffisamment important à ces interfaces, il y'aura germination d'une austénite riche en ces éléments et croissance de cette phase tant que la diffusion des éléments gammagènes vers cette phase nouvellement germée se poursuit.

De fins îlots (de taille submicronique et de forme allongée [Syn-1976]) ou lentilles d'austénite de réversion riche en éléments comme le nickel, le manganèse, le carbone, le chrome et le silicium commencent à se former et à grossir au cours de traitement de revenu (constatée sur le 5,5Ni par Kim et al [Kim-1983]).

## 2.2 Comportement mécanique quasi-statique

Afin de concevoir des structures à grande échelle comme des réservoirs de GNL, il est nécessaire et important de connaître les propriétés mécaniques des matériaux dans les conditions de service [Shin-2000]. Cette étude statique englobe des essais sur grandes éprouvettes normalisées ayant l'épaisseur de la tôle 14mm et des essais sur mini-éprouvettes Ø 4mm. Les valeurs tirées des courbes de traction de 9Ni et les mesures réelles effectuées directement sur les grandes éprouvettes rompues sont données dans le tableau 1.

	T (°C)	R <sub>e</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A%	Z%
<b>EN 10028-4</b>	<b>+20°C</b>	<b>≥585</b>	<b>680 – 820</b>	<b>≥18</b>	<b>–</b>
Grandes éprouvettes normalisées	+20	730	751	23	66
	-196	1053	1068	17	53
		↗ ≈ 44%	↗ ≈ 42%	↘ ≈ 26%	↘ ≈ 19%
Mini-éprouvettes	+20	738	772	–	–
	-196	1055	1112	–	–
		↗ ≈ 43%	↗ ≈ 44%	–	–

Tableau 1 : Propriétés mécaniques de traction à +20°C et à -196°C à partir des grandes et mini-éprouvettes

Au cours de la déformation à froid, l'alliage s'écroute, ce qui produit un durcissement et une baisse de la ductilité

résiduelle. Plus l'écroutissage est important, plus l'énergie nécessaire à la déformation est grande. La résistance à la traction de 9Ni à la température de l'azote liquide (-196°C) montre une valeur plus élevée que celle à température ambiante. Le taux de consolidation est un peu plus élevé à température cryogénique qu'à l'ambiante. Il est connu que les dislocations sont moins mobiles lorsque la température diminue. Toutefois, d'autres mécanismes de durcissement sont envisageables (transformation de l'austénite par exemple). Le durcissement se traduit également par la diminution de la striction de 19% par rapport à la température ambiante.

Ces effets du froid sur le comportement sont observés de la même manière sur les grandes éprouvettes normalisées que sur les mini-éprouvettes. Ceci confirme le choix des mini-éprouvettes pour la suite de l'étude à basse température, surtout pour les essais de cyclage ou de fatigue pour lesquels ce choix qui présente un intérêt expérimental indéniable.

## 2.3 Effet de cyclage

Cette partie aborde l'étude expérimentale de l'influence des cyclages mécaniques sur les propriétés mécaniques de l'acier 9Ni. Le matériau sera testé en fatigue pour des nombre de cycles limités, représentatifs des nombre estimés de remplissage-vidange des réservoirs de stockage. Les essais de fatigue sont réalisés à R=0,1, la contrainte maximale est prise égale à la contrainte nominale de calcul. Vu que dans les plages de contraintes choisies, le nombre de cycles significatif est relativement faible, nous l'avons doublé afin de vérifier si on affecte ou pas les propriétés de cet acier.

Le tableau 2 donne les propriétés mécaniques obtenues en traction à -196°C après chaque niveau de cyclage à la même température. On ne constate pas d'influence des 6000, 10 000 et 12 000 cycles sur le comportement en traction du 9Ni.

		R <sub>e</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)
A zéro cycle		1055	1112
30/300 MPa	Après 6000 cycles	1047	1099
		-0,8%	-1,2%
	Après 10000 cycles	1046	1095
		-0,9%	-1,5%
30/350 MPa	Après 12000 cycles	1043	1094
		-1,1%	-1,6%
35/350 MPa	Après 6000 cycles	1044	1093
		-1%	-1,7%

Tableau 2 : Effet de cyclage sur les propriétés mécaniques de traction des mini-éprouvettes à -196°C

On ne relève pas de différence entre les limites élastiques, les charges à la rupture. L'écart maximal est de 1,1% sur la limite élastique et de 1,7% sur la charge à la rupture (tableau 2). Ces valeurs restent dans le domaine des erreurs expérimentales et ne révèlent pas de baisse des propriétés mécaniques suite aux différents cyclages. A ce stade on peut conclure que les 6000, 10 000 et 12 000 cycles entre 30 et 300MPa et les 6000 cycles entre 35 et 350MPa n'affectent pas le comportement mécanique ni les propriétés de l'acier à 9% Ni.

## Conclusion

Une première partie concerne le comportement quasi statique de l'acier à 9% de nickel à la température ambiante et à -196°C. Cette étude est menée respectivement sur des grandes éprouvettes d'épaisseur des tôles et sur des mini-éprouvettes. Nous avons montré l'absence d'effet d'échelle entre les grandes et mini-éprouvettes (résultats utiles pour les essais de fatigue à basse température et fatigue). Nous avons vérifié et quantifié l'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'acier à 9Ni à basse température ainsi que son comportement ductile à -196°C. Cette ductilité est vérifiée aussi par des essais de flexion par choc et par des observations au MEB [Kacem-2016]. Des essais Small Punch Test (SPT) complémentaires ont confirmés ces résultats [Kacem-2016].

Une deuxième partie porte sur l'influence du cyclage mécanique sur les propriétés de métal de base. L'objectif étant de vérifier s'il y'a dégradation ou pas des propriétés mécaniques après application d'un nombre de cycles représentant 50 ans de service des réservoirs de stockage de GNL. Ce nombre de cycles est estimé à 6000 cycles pour les parois des grands réservoirs en 9Ni. La contrainte maximale de cyclage est prise égale à la contrainte nominale de calcul avec  $R=0,1$ . Les essais sont réalisés à 1Hz. Pour se rapprocher plus des conditions réelles, où le réservoir en acier à 9% Ni n'est jamais complètement vide et où la température est proche de -163°C, nous avons réalisé des essais de cyclage à basse température. Pour compléter l'effet du nombre de cycles (qui semble relativement faible), en plus des 6000 cycles, nous avons testé 10 000 cycles et 12 000 cycles. Dans les mêmes conditions de comparaison, on constate que le plus grand écart sur la limite élastique est 1,1% pour 12 000 cycles, il est de 1,6% pour la charge à la rupture pour le même nombre de cycles. Une série de mini-éprouvettes à été testé à 6000 cycles avec une contrainte maximale de 350 MPa et  $R=0,1$ . L'écart maximal constaté est 1,7% sur la charge à la rupture.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les partenaires industriels d'INNOCOLD : «Dunkerque LNG; Entrepose Contracting; Air Liquide Welding; Fluxys; UIMM Côte d'Opale; Europipe; BSL; TS LNG; Sofregaz» et académiques « ULCO et ARMINES » pour leurs contributions à ce travail.

## Références

- [Couturier-2014] L. Couturier, Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique, thèse de l'université de Grenoble, 2014.
- [UFIP-2012] DT 97 : Guide d'inspection et de maintenance des réservoirs cryogéniques, Union Française des Industries Pétrolières (UFIP), 2012.
- [Jang-2003] J. Jang, J. Ju, B. Lee, Effects of microstructural change on fracture characteristics in coarsegrained heat-affected zones of QLT-processed 9% Ni steel, *Materials Science and Engineering*, 340 : pp 68-79, 2003.
- [Johnson-1972] W. Johnson, Impact strength of materials, London: Edward Arnold, 1972.
- [Kacem-2016] H. Kacem, Influence des chargements cycliques sur les propriétés mécaniques des aciers à 9% de nickel et 316L dans des conditions cryogéniques. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai et de l'Université de Lille 1, Juillet 2016.
- [Kim-1983] J. K. Kim, C.K. Syn, and J.W. Morris, Jr., Microstructural Sources of Toughness in QLT-Treated 5.5Ni Cryogenic Steel, *Metallurgical Transactions A*, 14A: pp. 93-103, 1983.
- [Shin-2000] H-S. Shin, H-M. Lee, M-S. Kim, Impact tensile behaviors of 9% nickel steel at low temperature, *International Journal of Impact Engineering*, 24(6-7): pp 571-581, 2000.
- [Syn-1976] C. K. Syn, S. Jin, J. W. Morris, Cryogenic Fracture Toughness of 9Ni Steel Enhanced Through Grain Refinement, *Metallurgical Transactions A*, 7A: pp. 1827-1832, 1976.