

# Sostituzione del gas naturale con H<sub>2</sub> nei forni di riscaldamento e trattamento termico: effetti sulla cinetica di ossidazione dell'acciaio e sulle caratteristiche della scaglia

N. Zacchetti, S. Zanolucchi, G. Jochler

La sostituzione parziale o totale del gas naturale (GN) con idrogeno, come combustibile per i forni di riscaldamento e trattamento termico dell'acciaio, ha come effetto una variazione della composizione chimica dell'atmosfera nel forno, senza o con minore % di CO<sub>2</sub> e un aumento della % di H<sub>2</sub>O. Il maggiore contenuto di vapore acqueo può modificare la cinetica di ossidazione dell'acciaio e influenzare la morfologia della scaglia. La cinetica di ossidazione e le caratteristiche della scaglia, per diversi gradi di acciaio, sono state studiate mediante TGA (analisi termo-gravimetrica) a 1200°C, 1050°C e 900°C in atmosfere che simulano le condizioni di funzionamento del bruciatore con combustione al 100% di GN (preso come riferimento) o combustione al 100% di H<sub>2</sub>, seguita da un'indagine mediante SEM con analisi EDS. I risultati mostrano un aumento generale della crescita della scaglia per l'intervallo di temperature più elevato, con differenze tra i gradi di acciaio in base alla presenza di alcuni elementi di lega che influiscono in alcuni casi sull'interfaccia metallo/ossido.

**PAROLE CHIAVE:** IDROGENO, FORNI A COMBUSTIONE, ACCIAI, CINETICA DI OSSIDAZIONE, TGA;

## INTRODUZIONE

La riduzione delle emissioni in atmosfera di CO<sub>2</sub>, dovuto alla combustione di gas naturale (GN) e aria nei forni industriali di riscaldamento e di trattamento termico dell'acciaio, è un tema di grande interesse in relazione al target di riduzione del 80 - 95% di tali emissioni entro il 2050 (*Green Deal on Steel*). L'utilizzo della tecnologia ibrida (GN e H<sub>2</sub>) nell'industria siderurgica risulta essere uno dei percorsi più fattibili e promettenti per il raggiungimento di tale obiettivo di riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>.

Attualmente, i combustibili fossili sono normalmente sostituiti dall'idrogeno nei processi a monte della produzione dell'acciaio, ossia nell'altoforno e nel processo *Direct Reduction Iron*, oppure a valle nelle linee di finitura. L'utilizzo dell'idrogeno in sostituzione parziale o completa del GN nei forni a combustione è pertanto un passo innovativo e di fondamentale importanza. Tuttavia, il presupposto necessario per utilizzare l'idrogeno nei forni di riscaldamento e nei forni per trattamenti termici è quello di garantire lo stesso livello di qualità superficiale del prodotto ottenuto con le attuali atmosfere e sistemi di combustione<sup>1</sup>.

Nicoletta Zacchetti, Silvia Zanolucchi,  
Guido Jochler

RINA Consulting - CSM S.p.A.

A tale riguardo, nell'ambito del Progetto finanziato *Horizon Europe HyTecHeat*, si intende quantificare la variazione della cinetica di ossidazione di diverse tipologie di acciaio (al carbonio e inossidabile) al variare del rapporto di combustione GN/H<sub>2</sub> (fino al 100%) a diverse temperature, verificare la descagliabilità dell'acciaio e infine esaminare il possibile effetto della sostituzione dell'idrogeno con GN sulla qualità superficiale del prodotto.

In questo lavoro sono presentati alcuni risultati ottenuti dalle prove di ossidazione isoterme TGA a temperature tra 1200°C a 900°C in due atmosfere: quella che simula la sostituzione totale del metano con H<sub>2</sub> e l'altra, per confronto, l'atmosfera di riferimento con solo metano, per definire la differenza nella cinetica di formazione della scaglia d'ossi-

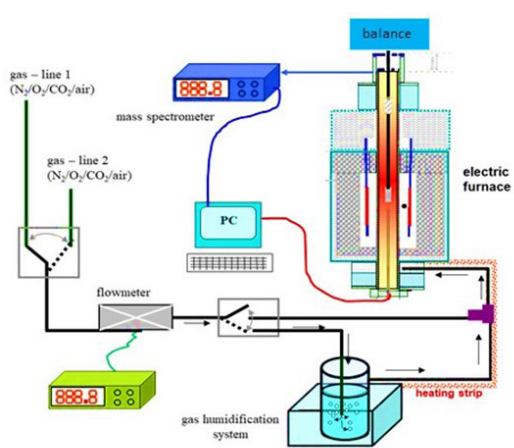
do per quattro diverse tipologie d'acciaio e le caratteristiche mediante indagine metallografica al SEM.

## MATERIALI E METODI

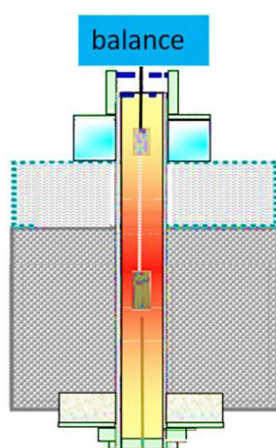
Lo studio è stato condotto utilizzando quattro diversi acciai forniti da Tenaris Dalmine: un acciaio al carbonio per *line-pipe*, un acciaio al carbonio per OCTG *casing*, un acciaio legato ferritico e un acciaio alto legato per *power generation*, le cui composizioni sono riportate nella tabella 1. I campioni sono stati ricavati da porzioni di tubo laminato a caldo; sono stati tagliati in parallelepipedi di dimensioni 35x25x4 mm<sup>3</sup>, rettificati e lucidati fino alla grana 1000. Prima dei test di ossidazione sono stati puliti in etanolo e asciugati all'aria.

**Tab.1** - Composizione nominale degli acciai (%peso) / *Nominal composition of the steels (wt%)*.

| Grado acciaio | Composizione chimica (peso%) |           |           |      |      |     |
|---------------|------------------------------|-----------|-----------|------|------|-----|
|               | C                            | Mn        | Si        | Cr   | Mo   | Ni  |
| X60           | 0.10                         | 1.2       | 0.20÷0.35 | 0.2  | 0.15 | -   |
| 34CrMo4       | 0.34÷0.36                    | 0.7÷0.80  | 0.20÷0.35 | 1.0  | 0.2  | -   |
| P91           | 0.08÷0.12                    | 0.30÷0.50 | 0.30÷0.50 | 9.0  | 1.0  | -   |
| 13Cr          | < 0.5                        | 0.5÷1.0   | < 0.5     | 13.0 | 2.0  | 5.0 |



**a**



**b**

| Miscela gassosa  | 100% GN | 100% H2 |
|------------------|---------|---------|
|                  | %       |         |
| O <sub>2</sub>   | 2       | 2       |
| CO <sub>2</sub>  | 9       | 0       |
| N <sub>2</sub>   | 71      | 66      |
| H <sub>2</sub> O | 18      | 32      |

**Fig.1** - a) Schema dell'apparato sperimentale TGA; b) composizione delle atmosfere / *a) Schematic drawing of the TGA experimental apparatus; b) composition of the atmospheres.*

Dopo i test TGA nelle due atmosfere con diverso contenuto di  $H_2O$ , i campioni sono stati inglobati in resina e lucidati per essere analizzati in sezione mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) con microanalisi EDS e confrontati per determinare eventuali variazioni delle caratteristiche della scaglia, in termini di spessore, porosità, morfologia e composizione dell'interfaccia acciaio/ossido.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

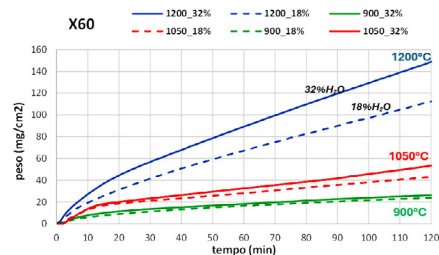
In figura 2 sono riportati i risultati delle prove isoterme TGA a 900°C, 1050°C e 1200°C condotte nelle miscele di fumi di combustione del GN e aria (2% $O_2$ , 9% $CO_2$ , 18% $H_2O$ ,  $N_2$ ) e di fumi di combustione dell' $H_2$  e aria (2% $O_2$ , 32% $H_2O$ ,  $N_2$ ), assieme alle immagini SEM (a basso ingrandimento) della scaglia d'ossido formatasi dopo 120 minuti a 1200°C nelle due atmosfere. Le curve di aumento in peso per unità di superficie ( $mg/cm^2$ ) verso il tempo vengono interpretate in base alle possibili cinetiche di ossidazione.

Tipicamente la cinetica di ossidazione lineare si verifica quando non è presente uno strato di ossido sull'acciaio, o è piuttosto sottile o non aderente né compatto. In questo caso, l'ossidazione è controllata dalla velocità con cui le specie ossidanti vengono trasportate dalla fase gas-

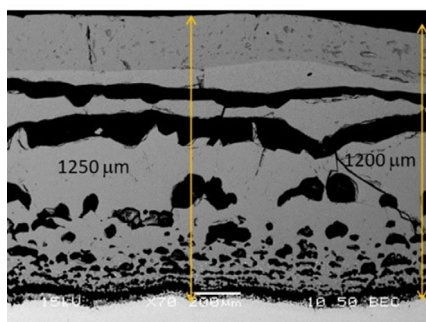
sosa alla superficie dell'acciaio attraverso lo strato limite. Una volta che si forma un ossido aderente e compatto e si ispessisce, la velocità di ossidazione viene controllata dalla diffusione delle specie reagenti attraverso le scaglie di ossido in via di sviluppo secondo una cinetica di ossidazione parabolica che diminuisce con l'aumentare dello spessore dell'ossido. La velocità mista lineare-parabolica considera sia la velocità lineare sia quella parabolica una dopo l'altra.

La velocità di crescita della scaglia di ossido per i quattro gradi acciaio nelle diverse condizioni ossidanti (tre temperature e due atmosfere) sembra essere quella mista lineare-parabolica, anche se in alcuni casi la fase lineare iniziale è molto breve e/o nelle ultime fasi dell'ossidazione mostra una leggera deviazione da una curva parabolica, indicando che la scaglia di ossido presumibilmente forma cricche e/o pori e quindi sembra essere relativamente meno protettiva.

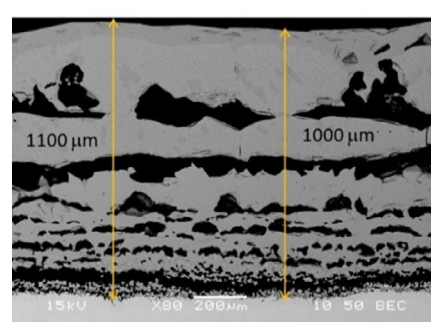
### Grado acciaio X60



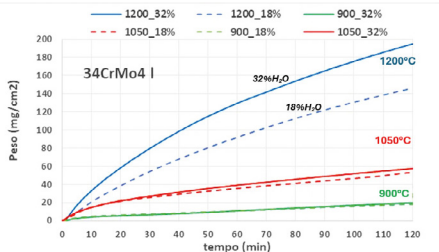
### 1200°C – 32% $H_2O$



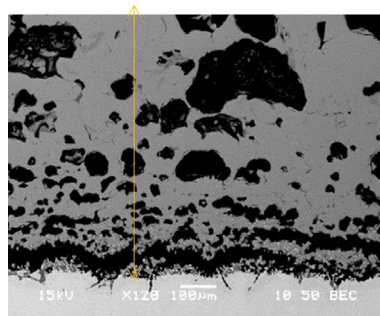
### 1200°C – 18% $H_2O$



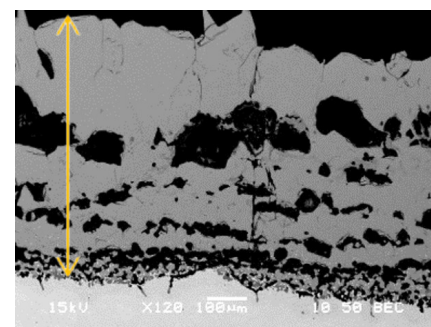
### Grado acciaio 34CrMo4

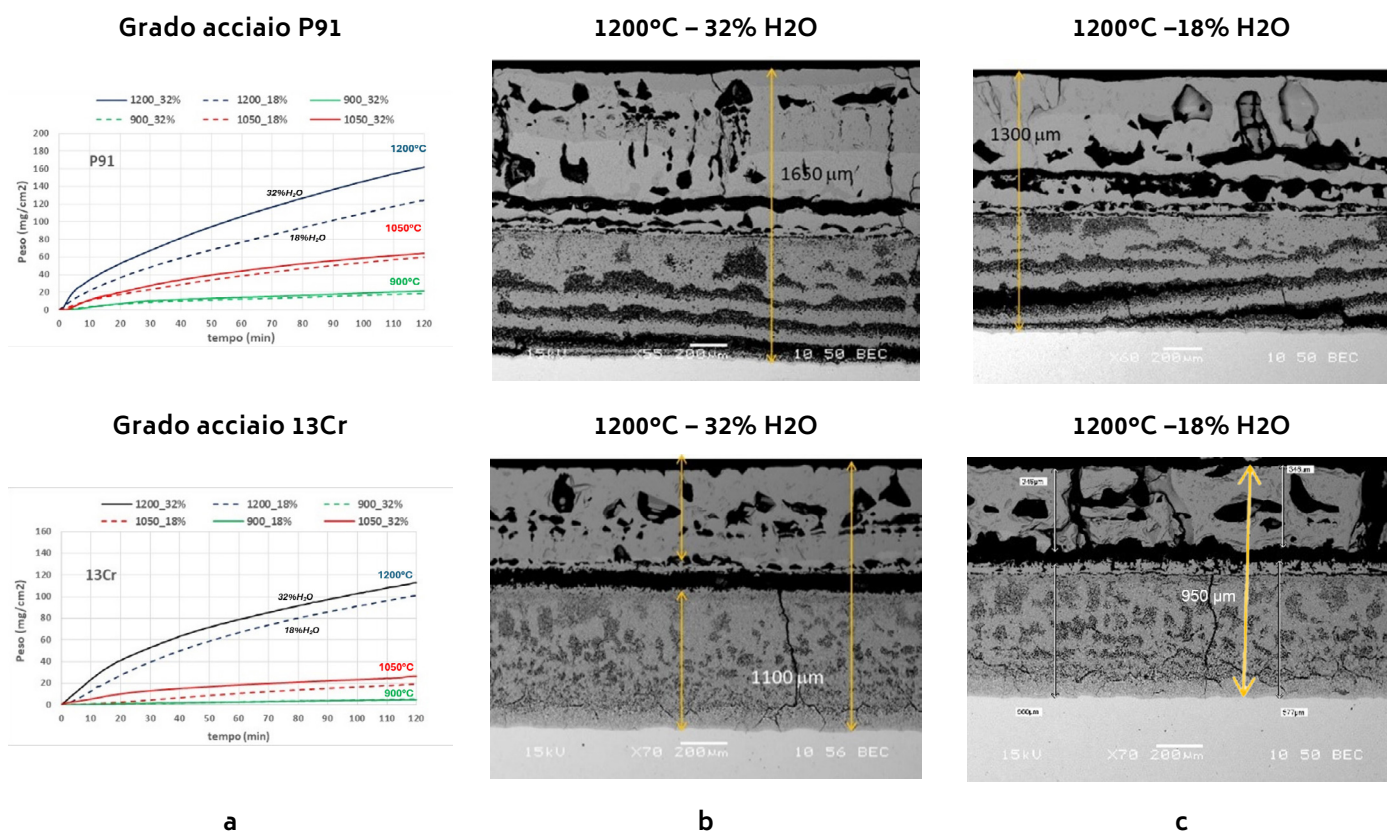


### 1200°C – 32% $H_2O$



### 1200°C – 18% $H_2O$



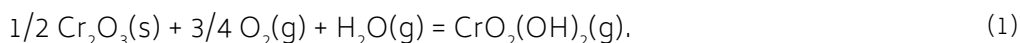


**Fig.2** - a) Curve TGA (mg/cm<sup>2</sup>) degli acciai e immagini SEM dei campioni ossidati a 1200°C in atmosfera con b) 32% H<sub>2</sub>O e c) 18% H<sub>2</sub>O / a) TGA curves (mg/cm<sup>2</sup>) of steels and SEM images of oxidised samples at 1200°C in atmospheres containing b) 32% H<sub>2</sub>O and c) 18% H<sub>2</sub>O.

Tutti gli acciai mostrano un aumento della cinetica di ossidazione con l'aumentare del contenuto di vapore acqueo nell'atmosfera di combustione. Alla temperatura massima di 1200°C l'aumento varia tra il 20 e il 30%, a eccezione dell'acciaio 13Cr che mostra un aumento minore intorno al 10%, alla temperatura di 1050°C l'aumento varia tra il 5% e il 15%, mentre alla temperatura di 900°C non sono state rilevate differenze significative.

La cinetica di ossidazione dipende, oltre che dalla tem-

peratura e dall'ambiente ossidante, anche dalla natura dell'ossido che si va formando, la sua aderenza, la formazione dei pori, la formazione di un ossido volatile, ecc. Gli acciai inossidabili e in generale gli acciai con alto tenore di Cr, in atmosfere contenenti ossigeno e vapore acqueo, formano nella fase iniziale dell'ossidazione una scaglia di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che, però, a temperature superiore o uguale 1050°C sviluppano invece una specie volatile secondo le seguenti reazioni:



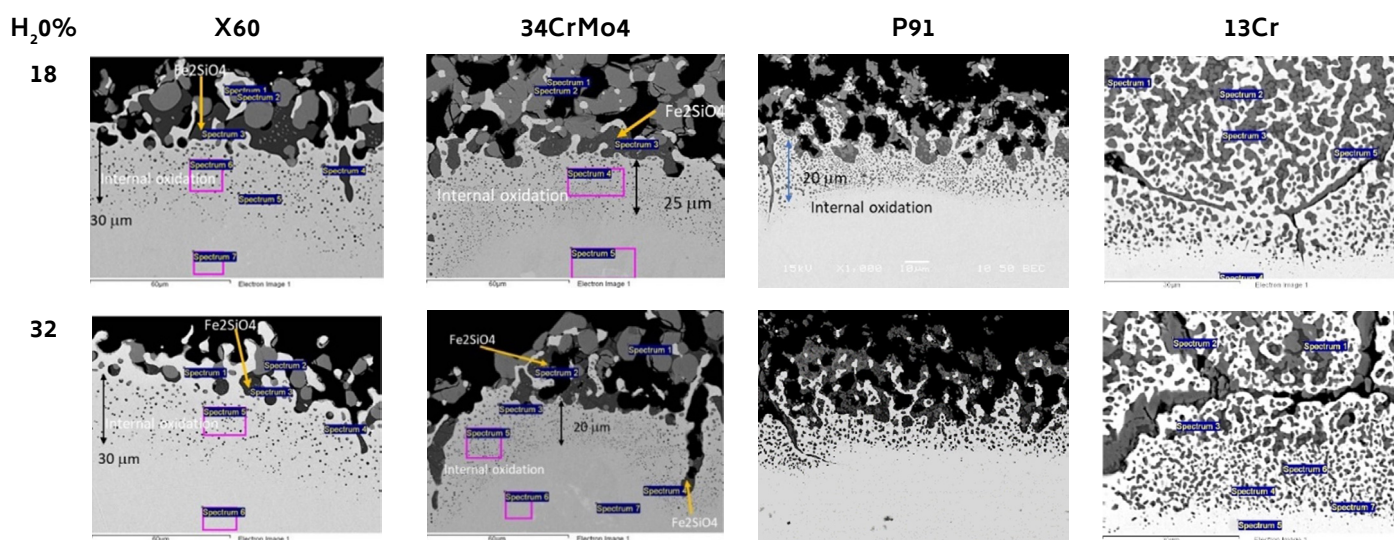
La cinetica di questa reazione aumenta con il contenuto di H<sub>2</sub>O e con la temperatura<sup>3</sup>. Questo fenomeno giustifica l'andamento della curva di aumento in peso dell'acciaio 13Cr alle temperature di 1050°C e 1200°C: la differenza tra le curve con atmosfera di 18% e di 32% di H<sub>2</sub>O (figura 2a) è meno pronunciata rispetto agli altri acciai ed è dovuta alla formazione di una quantità maggiore della specie volatile nell'atmosfera con il più alto contenuto di vapore acqueo.

Le immagini SEM in figura 2b e c confermano per tutti gli acciai uno spessore della scaglia più elevato nelle prove con maggior contenuto di H<sub>2</sub>O. La porosità nella scaglia appare più elevata nelle prove effettuate con 32% H<sub>2</sub>O solo per l'acciaio 34CrMo4, a più alto contenuto di carbonio; negli altri acciai le differenze sono minori. La scaglia risulta distaccata all'interfaccia in tutti i campioni in entrambe le atmosfere con 18% e 32% di vapore acqueo, tranne per l'acciaio 13Cr.



Le immagini al SEM di figura 3 a più alti ingrandimenti mostrano i dettagli dell'interfaccia acciaio/scaglia. Si osserva l'ossidazione interna e l'arricchimento di fayalite (anche a bordo grano) e di cromite frammista a particelle metalliche, che agganciano saldamente lo strato d'ossido al metallo. Questo strato di ossido all'interfaccia diventa più spesso con l'aumentare del contenuto di cromo nell'acciaio, in par-

ticolare nell'acciaio 13Cr che contiene anche il 5% di nichel. Tuttavia, non si osservano differenze significative, a parità di grado acciaio, nel caso in cui l'atmosfera sia più ricca in vapore acqueo. Questo risultato può fornire delle prime indicazioni sull'adesione dell'ossido simile per entrambe le atmosfere con 18% e 32% di vapore acqueo.



**Fig.3** - Immagini SEM dell'interfaccia acciaio/ossido dei campioni ossidati a 1200°C in atmosfera con 32% H<sub>2</sub>O e 18% H<sub>2</sub>O / SEM images of the steel/oxide interface of the oxidised samples at 1200°C in atmospheres containing 32% H<sub>2</sub>O and 18% H<sub>2</sub>O.

## CONCLUSIONI

Tutti gli acciai oggetto della sperimentazione mostrano un aumento della cinetica di ossidazione con l'aumentare del contenuto di vapore acqueo dal 18% al 32% nei fumi di combustione, data dalla sostituzione totale o meno del gas naturale con idrogeno. Questo aumento è massimo alla temperatura di 1200°C (20% - 30%), a eccezione dell'acciaio 13Cr che mostra un aumento minore molto intorno al 10%, e diminuisce fino a 5% - 20% alla temperatura di 1050°C, per poi diventare trascurabile alla temperatura di 900°C.

Questo risultato fornisce un'informazione importante sulla resa dell'acciaio che diventa significativo nei forni di riscaldamento, in cui il tempo di permanenza in forno può essere anche di 3-4 ore. Viceversa, nei forni di trattamento a più basse temperature le differenze sono trascurabili.

Per l'acciaio 13Cr la differenza tra le curve di guadagno in peso nell'atmosfera con 18% e 32% di H<sub>2</sub>O a 1200°C risulta meno pronunciata rispetto agli altri acciai; verosimilmente, questo andamento è dovuto alla formazione di

una quantità maggiore della specie di CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> volatile nell'atmosfera con il più alto contenuto di vapore acqueo. Dal confronto delle caratteristiche della scaglia formatesi nelle atmosfere di 18% e di 32% di H<sub>2</sub>O si osservano differenze nella porosità solo per l'acciaio 34CrMo4, a più alto contenuto di carbonio. L'interfaccia scaglia/metallo, a parità di grado acciaio, appare dopo 2 ore di ossidazione simile in entrambe le atmosfere con contenuto di vapore acqueo di 18% e 32%. Questo risultato può fornire delle prime indicazioni sull'adesione dell'ossido che appare simile nelle condizioni sperimentali adottate.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia TenarisDalmine per aver fornito gli acciai. La ricerca che ha portato a questi risultati ha ricevuto finanziamenti dal programma *Horizon Europe (HYbrid TEchnologies for sustainable steel reheating project N° 101092087)*. Il sostegno finanziario è riconosciuto con gratitudine dagli autori.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] V. Battaglia, C. Cabella, A. Di Donato, Control of Steel Oxidation in reheating operations carried out with alternative fuels and new combustion technologies (CONSTOX) RFCS Project, 2015
- [2] F. Cirilli, G. Jochler, M. Mosconi, F. Praolini, *Materiaux & Techniques* 109, 302 (2021)
- [3] A. Yamauchi, K. Kurokawa, H. Takahashi, *Oxidation of Metals*, 59(5/6), 517-527 (2003)

# Replacement of natural gas with H<sub>2</sub> in combustion furnaces: effects on steel oxidation kinetics and oxide scale features

The partial or total replacement of natural gas with hydrogen as fuel for steel reheating and treatment furnaces, has the aimed-for effect of producing a new furnace atmosphere without or with lower concentration of CO<sub>2</sub>, but also brings to an increase of H<sub>2</sub>O concentration. The higher water vapour content can change steel's oxidation kinetic, as well as the oxide scale morphology and the oxide-steel interface features thus affecting the scale adhesion. The oxidation kinetics and scale features of different steel grades were studied by TGA (Thermo Gravimetric Analysis) at 1200°C, 1050°C and 900°C in atmospheres simulating working conditions of the burner with 100% NG combustion or 100% H<sub>2</sub> combustion, followed by scale characterization by SEM with EDS analysis. Results show an increase in oxide scale growth for the higher temperature range with differences amongst the steel grades according to the presence of some alloying elements that in some cases also effect the interface between scale and steel that appears to be more complex.

**KEYWORDS:** HYDROGEN, COMBUSTION FURNACES, STEELS, OXIDATION KINETICS, TGA;

**TORNA ALL'INDICE >**