

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DEL ACERO 2¼ Cr – 1 Mo USADO EN CALDERAS.

RESUMEN

Se evaluó la corrosión por sales fundidas del acero 2¼ Cr – 1 Mo, en una mezcla de sal 20% Na₂SO₄ - 80% V₂O₅ por métodos electroquímicos, en el rango de temperatura comprendido entre 400 °C - 650 °C. Los ensayos electroquímicos mostraron buena confiabilidad, ya que se realizaron varias pruebas en las mismas condiciones y por diferentes técnicas electroquímicas mostrando la estabilidad y la repetibilidad de los resultados. La mayor degradación que sufrió el metal, generalmente, ocurrió a temperaturas superiores a las de fusión de las sales, además la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura y no se observó el componente de la impedancia de Warburg en las gráficas de impedancias electroquímicas.

PALABRAS CLAVES: Corrosión por sales fundidas, técnicas electroquímica, Sulfato de Sodio, Pentóxido de Vanadio, Calderas.

ABSTRACT

The evaluation of hot corrosion of the steel 2 1/4 Cr - 1Mo in a mixture of salt 20% Na₂SO₄ - 80% V₂O₅ for electrochemical methods, in the range of temperature among 400 °C - 650 °C. The electrochemical tests of hot corrosion demonstrated good dependability of the results since were carried out several tests under the same conditions and for different electrochemical techniques, showing the stability of the cell and the repeatability of the results. The biggest degradation that suffered the metal generally happened to temperatures higher than temperatures of coalition of the salts, the corrosion rate also increased with the temperature. The component of the impedance of Warburg was not observed in the graphs of electrochemical impedances.

KEY WORDS: Hot Corrosion, electrochemical techniques, Sulfate of Sodium, Pentoxide of Vanadium, Boilers.

1. INTRODUCCIÓN

Se evaluó la corrosión por sales fundidas de un acero 2¼ Cr - 1Mo, en una mezcla de sal de 20% Na₂SO₄ y 80% V₂O₅, por métodos electroquímicos. Se utilizaron técnicas convencionales de monitoreo de potencial de corrosión, curvas de polarización potenciodinámicas, impedancias electroquímicas y medidas de polarización lineal, para observar las condiciones de “actividad – pasiva” del acero 2¼ Cr - 1Mo. Estos procedimientos se realizan de manera análoga que en la corrosión acuosa a temperatura ambiente en condiciones de humedad, ya que la corrosión en caliente es similar a la corrosión atmosférica de metales por películas delgadas acuosas a temperatura ambiente; pero los detalles de los mecanismos son diferentes. Se espera que el presente trabajo, sea de interés para la industria Colombiana y que se reconozca la importancia de estudiar este problema por medio de métodos electroquímicos.

2. CONTENIDO

En muchas aplicaciones ingenieriles se producen depósitos “cenizas” que modifican la velocidad de reacción del metal con el ambiente. Este tipo de ataque se presenta con frecuencia en atmósferas con gases de combustión donde se pueden formar depósitos de (Na, Ca, Mg)₂ SO₄ y a veces cloruros.

El fenómeno de corrosión a alta temperatura por depósitos de cenizas, que presentan los tubos del sobrecalentador y recalentador de una caldera, indica que Na, S, V son las principales especies dominantes responsables de este proceso. Es evidente entonces, que las cenizas de combustión, es un factor clave en el ataque corrosivo de los componentes de una caldera, pero si éstas fueran químicamente inertes, su relación con la operación de la caldera se reduciría al grado de ensuciamiento, pero debido a que tienen constituyentes activos con respecto a los materiales de la tubería, su naturaleza química cobra importancia.^(4, 10)

JOSE LUDDEY MARULANDA A.

Ingeniero Metalúrgico, Magíster

Profesor Auxiliar

Universidad Tecnológica de Pereira

jlmарulanda@utp.edu.co

jlmарulanda@yahoo.com

La deposición de ceniza es inevitable y se lleva a cabo por diferentes procesos dependiendo de la naturaleza química y del tamaño de la partícula: por difusión, por condensación y/o por procesos de impacto. La formación de depósitos del lado de los gases es un proceso complejo ya que depende de muchos factores, algunos de ellos interrelacionados. Depende de la composición del combustible y la de sus cenizas, del diseño de la caldera y de los quemadores, de factores operacionales tales como la temperatura de llama, composición y temperatura de los gases de combustión, la temperatura de la superficie de los tubos intercambiadores de calor, la velocidad del flujo de gases, de la práctica del soplado del hollín y del grado mismo de ensuciamiento de la caldera.

La degradación de los materiales en operación bajo condiciones severas de trabajo da como resultado una velocidad de corrosión a elevada temperatura dependiente de los siguientes factores: la composición química del depósito, que es función del contenido de contaminantes en el combustible y de la calidad de combustión, el tipo de material empleado en el proceso de fabricación del tubo, la temperatura de los gases de combustión y la temperatura de la superficie metálica que depende del diseño específico del generador de vapor. De estos cuatro factores, los más importantes suelen ser la temperatura en la interfase metal-depósito y el tipo de material empleado, debido a que sobre los otros dos factores se tiene menor posibilidad de control. ⁽⁷⁾

La mayoría de los componentes de los sistemas de conversión de energía como generadores de vapor y turbinas de combustión, entre otros, requieren trabajar por períodos prolongados de tiempo en ambientes severos, a alta temperatura y bajo esfuerzos. El diseño de tales componentes se ha basado principalmente en los requerimientos mecánicos, sin embargo, es claro que el mecanismo primordial limitante de su vida operativa es la corrosión, entonces los componentes metálicos del generador de vapor, la turbina, el condensador, los calentadores de agua y demás equipos de centrales eléctricas se encuentran expuestos al efecto de esfuerzos, la temperatura y sustancias corrosivas, que en muchos casos, imponen unas condiciones muy nocivas para los materiales. Actualmente, la tendencia operativa se perfila hacia la obtención de mayor eficiencia, lo que se traduce en mayores presiones y temperaturas de trabajo de las instalaciones, donde se utilizan cada vez y con mayor frecuencia por razones de costo, combustibles con mayor contenido de impurezas y en ocasiones combustóleo pesado.

Estas condiciones provocan en muchas ocasiones la falla de los materiales y por consiguiente salida de servicio de las unidades que integran las centrales eléctricas. Las fallas en los materiales que han sufrido una degradación metálica por corrosión de alguno de sus componentes suponen altos costos de mantenimiento, debido a paradas

no programadas, dando como resultado sensibles disminuciones de la productividad de la planta, además la corrosión de las superficies de transferencia de calor en sistemas de combustión, es el mayor obstáculo para incrementar la eficiencia térmica del quemado de los combustibles en planta, debido a que el ataque a alta temperatura de la aleación, causa una disminución de la transferencia de calor por el carácter aislante del depósito. ^(1, 3, 11)

La corrosión a alta temperatura es el resultado de una acción electroquímica donde participan los gases de combustión y la escoria depositada sobre las superficies metálicas que forma una capa de electrolito sólido fundido que a temperaturas elevadas da lugar a severos fenómenos de corrosión. Entre los compuestos que forman elementos como el S, Na y V se encuentran algunos con puntos de fusión por debajo de los 600 °C, generando durante la operación normal de la caldera, depósitos fundidos muy adherentes que permiten una mayor velocidad de difusión de los elementos nocivos, deteriorando el material de manera acelerada. El fenómeno corrosivo depende exponencialmente de la temperatura de la superficie externa del metal, siendo mínimo el daño hasta 580°C, normal hasta 600 °C, severo hasta 625°C y de carácter catastrófico por encima de esta temperatura. Además, las irregularidades en el mecanismo corrosivo pueden inducir fallas prematuras o fracturas catastróficas a corto tiempo, por esta razón, se debe tener en cuenta la formación de compuestos de Na_2SO_4 y V_2O_5 que originan vanadatos complejos de sodio (eutécticos), cuyos puntos de fusión son del orden de las temperaturas del metal de los tubos sobre los que se han depositado y/o formado, estos puntos de fusión están cercanos a 540°C. Ver figura 1. ^(5, 6)

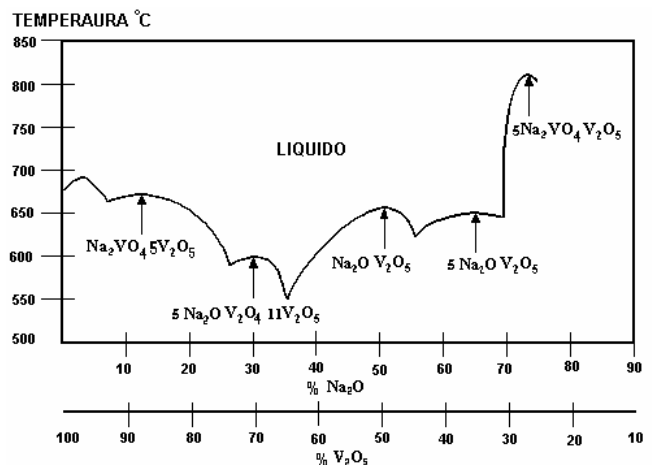


Figura 1. Diagrama de fases del sistema V_2O_5 - Na_2O .

Este hecho ha permitido postular que la corrosión por depósitos de cenizas involucra mecanismos de disolución de la capa de óxido desarrollada por el acero, el cual es responsable de las altas velocidades de corrosión. Las velocidades de corrosión mayores a las estimadas en la

etapa de diseño, causan la falla prematura de los tubos afectando fuertemente la vida útil de las unidades.

2.1. Degradación a alta temperatura de aceros

Para muchas aleaciones es deseable que la temperatura del metal en el ambiente de combustión permanezca debajo de 580°C, para que el efecto de la corrosión sea mínimo, aunque en el quemado de combustibles muy agresivos, los materiales utilizados en la fabricación de los intercambiadores de calor desarrollan una capa protectora de óxido de cromo, óxido de aluminio y óxido de silicio, pero algunas veces estas capas están agrietadas, tienen defectos o presentan fallas por descascaramiento. Normalmente, la capa de óxido protector se regenera durante el servicio, pero, si los componentes de la aleación se disminuyen, entonces la actividad de la corrosión aumenta.^(13, 14)

Probetas expuestas a mezclas de 20% Na₂SO₄ y 80% V₂O₅ muestran grietas intergranulares, reducción del área de sección transversal y corrosión más severa que los especímenes expuestos a otros depósitos. Los componentes identificados por difracción de rayos X en este caso son: FeCr₂O₄, FeS, FeV₂O₄, Fe₂O₃, Cr₃S₄, V₂O₅, FeVO₄, FeO y Cr₂O₃. Se ha mostrado que sistemas ternarios tales como V₂O₅ - NiO - Cr₂O₃ y Fe₂O₃ - V₂O₅ - Cr₂O₃ pueden ser líquidos a temperaturas tan bajas como 550 y 480°C, bajo ciertas circunstancias, por la formación de eutécticos como los antes mencionados^(8,12).

2.2. Implicaciones de la corrosión en caliente

En la corrosión en caliente, el sustrato de la aleación es separado del ambiente por una película delgada de sal fundida y una capa de óxido (caso de pasividad), pero si la reacción de disolución entre la capa de óxido y el sustrato de la aleación entra en contacto directo con la sal fundida, entonces hay una aceleración de la corrosión por sales fundidas. En el NaSO₄ - NaVO₃ fundido, la mayoría de los iones son Na⁺, VO₃⁻ y SO₄⁻² y la conductividad de esta sal fundida decrece con el incremento de NaVO₃, pero el Na⁺ es electroquímicamente inactivo y además, no hace contribución en las reacciones electroquímicas de la sal fundida. Únicamente algunas de las especies minoritarias del soluto como el S₂O₇⁻² y el soluto de oxianión V₂O₅, el cual hace una pequeña contribución en la conductividad de la sal fundida, ya que sirve como oxidante para las reacciones electroquímicas, donde el comportamiento de este minoritario soluto oxidante determina el progreso de la corrosión por sales fundidas.⁽⁹⁾

Para la corrosión en caliente activada (óxido no protector) el transporte de los oxidantes en la película delgada de la sal fundida puede convertirse en el paso

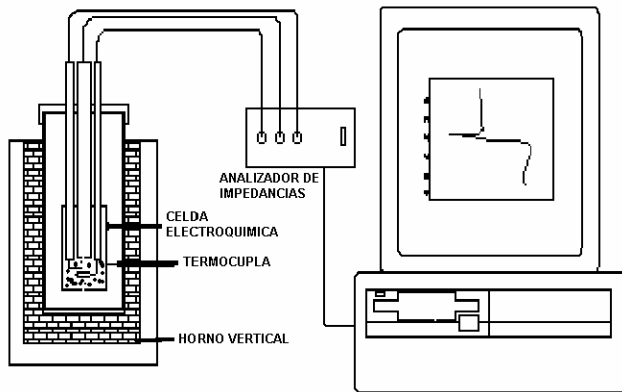
determinante en la velocidad de corrosión, porque las reacciones de corrosión son rápidas a alta temperatura. La frecuencia de impedancia en el Na₂SO₄-NaVO₃ fundido es más baja que en el Na₂SO₄ fundido, entonces, el transporte de los oxidantes activos en el Na₂SO₄-NaVO₃ fundido es mucho más rápido que en el Na₂SO₄ puro y fundido. Esto indica que una adición de NaVO₃ al Na₂SO₄ introduce una mayor actividad del oxidante dentro del electrolito. Además, el proceso de corrosión en caliente es acelerado cuando la velocidad para el paso controlante de transporte es incrementada, ya que se ha demostrado que la actividad agregada al oxidante, es un soluto de V₂O₅ y no de VO₃⁻ y que la carga se transfiere a través del sulfato-vanadato fundido, por contradifusión de diferentes iones cargados y no por el salto del electrón. Además, el proceso de corrosión en caliente depende de la concentración de las especies oxidantes activas en el soluto además del ambiente.

Para la corrosión en caliente activada por Na₂SO₄, la velocidad de corrosión se incrementa, si la concentración de SO₃ en el ambiente se incrementa por ejemplo: Para un incremento en la concentración del oxidante activo S₂O₇⁻² (disuelto en SO₃). Para la corrosión en caliente por Na₂SO₄-NaVO₃ fundido, la velocidad de corrosión puede depender de la basicidad y la actividad de oxígeno en la sal fundida, por esto, una sal fundida poco básica con alta concentración de V₂O₅ es más corrosiva que una moderadamente más básica.^(3, 4)

2.3 Técnicas de evaluación electroquímica

Las técnicas electroquímicas son un método de investigación para valorar la cinética y mecanismos de reacción anódica "disolución del metal" y reacción catódica "reducción de oxígeno". La técnica de medida de resistencia de polarización lineal (MRPL), discrimina la alta resistencia del electrolito, para calcular la cinética de corrosión y su resistencia óhmica, se mide una combinación de la transferencia de carga y la resistencia a la polarización. La técnica de extrapolación de Tafel da una estimación de la corriente de corrosión asociada con las reacciones electroquímicas, aunque esta es similarmente afectada por la alta resistencia óhmica. La técnica de impedancias A.C. hace una discriminación entre la solución, la resistencia del electrolito y la resistencia de transferencia de carga. Estas son técnicas perturbativas donde las corrientes a.c. y d.c. son aplicadas a la celda de corrosión y las resistencias o impedancias de las celdas de corrosión son medidas para estimar la velocidad de corrosión.

Para este estudio de corrosión por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas, se hizo un arreglo experimental donde se usó una celda electroquímica conectada a un analizador de impedancias y éste a un computador (ver figura 2.)

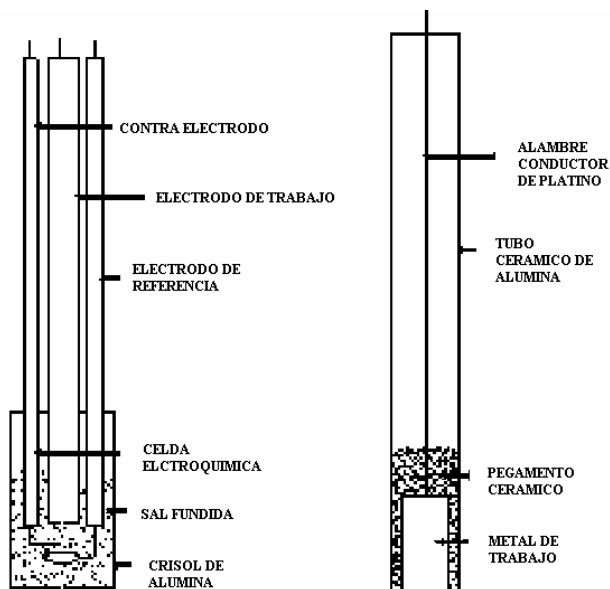


Celda electroquímica y Horno

Analizador de impedancias y computador

Figura 2. Arreglo utilizado para la evaluación de la corrosión por sales fundidas.

En el electrodo de referencia y contra electrodo se utilizó alambre de platino, protegido por un tubo cerámico de alúmina y una membrana de cemento cerámico, para que no haya contacto entre ellos y con ninguna superficie que no sea el medio corrosivo, además de controlar el área dentro del medio corrosivo. Como el platino es muy estable y reproducible se usó de electrodo de referencia y contra electrodo, ver figura 3.



Celda Electroquímica

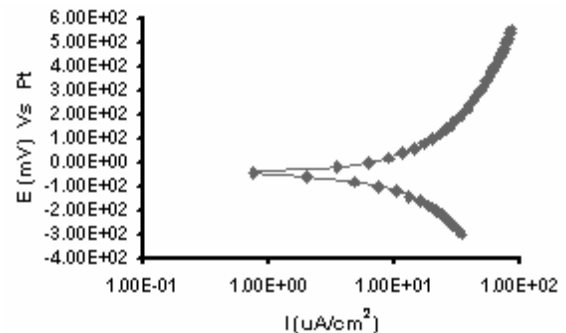
Electrodo De Trabajo

Figura 3. Arreglo de la celda electroquímica y electrodo de trabajo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para conocer con exactitud el funcionamiento de la celda electroquímica, fue necesario saber el potencial de los electrodos antes del ensamblaje de la celda. Además, se

deben homogeneizar las sales, para evitar o disminuir el potencial de unión líquida y tener cuidado con la caída óhmica en la celda debido al flujo de corriente. La velocidad de corrosión se determinó por medio de las curvas de polarización, mediante la extrapolación de las regiones de Tafel hacia el potencial libre de corrosión, resistencia a la polarización lineal y la técnica de impedancias electroquímicas. Además se identificaron los segmentos del proceso anódico y catódico durante la polarización como se observa en las figuras 4, 5 y 6, para temperaturas de trabajo de 400°C - 500°C - 600°C y 650°C y para los tiempos de exposición al electrolito fundido de 1, 2 y 3 horas.

Figura 4. Polarización electroquímica a 400 °C para un acero ferrítico 2¹/₄Cr - 1Mo.

Típicamente las regiones de pasividad y actividad para los materiales exhiben una transición activo - pasivo que puede ser identificada y para sistemas de corrosión bajo control difusional, frecuentemente exhiben un traslado del potencial de la región de potencial lineal identificado como segmentos de polarización anódica y catódica; Para esta investigación, no se observó este fenómeno y según las figuras de polarización electroquímica, se puede decir que hay una corrosión uniforme ya que no hay ninguna señal de pasividad o alguna discontinuidad de las gráficas que indiquen lo contrario.

Según los ensayos electroquímicos se observó que al aumentar la temperatura, la densidad de corriente anódica aumenta, por lo cual se incrementa la velocidad de corrosión, además la resistencia a la polarización disminuye, esto se debe a que la resistividad del electrolito va disminuyendo con el aumento de la temperatura, posiblemente a la formación de vanadatos de sodio muy agresivos ($\text{Na}_2\text{OV}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$, $5\text{Na}_2\text{OV}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$), con puntos de fusión bajos, lo que acelera la velocidad de corrosión.

La resistencia a la polarización lineal implementa pequeñas polarizaciones cerca de 10 mV en el electrodo de prueba en ambos sentidos y recopila la corriente resultante, como se observa en la figura 5. Con las gráficas de resistencia a la polarización lineal se obtuvieron las velocidades de corrosión para diferentes tiempos de exposición al ambiente agresivo. Esta técnica

es muy útil, ya que se puede obtener las velocidades de corrosión sin alterar la interfase y por tal motivo esta técnica sirve para realizar monitoreos por largos períodos de tiempo.

Con la técnica de resistencia a la polarización lineal se obtuvieron los datos de resistencia a la polarización y con las pendientes anódicas y catódicas o constantes de Tafel, se obtuvieron las velocidades de corrosión para diferentes temperaturas y para diferentes tiempos de exposición al ambiente agresivo. También, se observó que al aumentar la temperatura se disminuyó la resistencia a la polarización, debido a que se aumenta la concentración de especies electroactivas que son conductoras y dañinas. Esta técnica es muy útil, ya que se puede obtener las velocidades de corrosión sin alterar la interfase y por tal motivo esta técnica sirve para realizar monitoreos por largos períodos de tiempo.

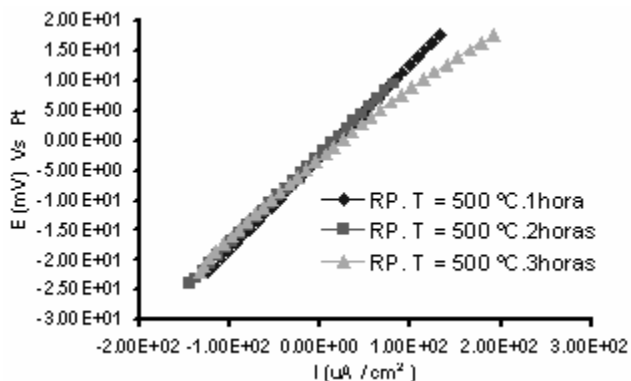


Figura 5. Resistencia a la polarización lineal a 500 °C para un acero ferrítico 2¹/₄Cr - 1Mo a diferentes tiempos.

La difusividad y la concentración de los oxidantes activos son dependientes de la temperatura, la cual es una combinación de efectos cinéticos y termodinámicos, cuando la temperatura aumenta, la difusividad de los oxidantes aumenta y un aumento de la temperatura incrementa la concentración de los oxidantes activos, por todo lo anterior, la impedancia decrece con el aumento de la temperatura, tal y como se observó en las gráficas de impedancias electroquímicas de este trabajo.

Los mecanismos de corrosión por transferencia de carga en sales fundidas se pueden observar al inicio de las pruebas de corrosión, pero disminuyen a medida que se forman productos de corrosión sobre la interfase, limitando la transferencia y dejando solo el camino de difusión a través de las capas. La no-aparición el componente de la impedancia de Warburg en las gráficas de impedancias, indica que la reacción de corrosión no es controlada por la difusión de las especies a través de la película de sal, en otras palabras, no hay control por transferencia de masa y todo el control esta dado por la polarización por activación en la reacción química. Además, se observó que a medida que la temperatura aumentó, la resistividad del electrolito disminuyó como

también la resistencia de la transferencia de carga, esto debido a la formación de vanadatos que tienen alta velocidad de difusión de elementos nocivos y no se alcanzó el estado estacionario después de tres horas, porque la resistencia de transferencia de carga disminuye con el tiempo.

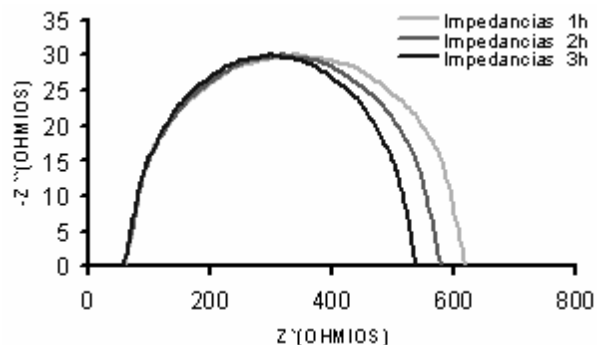


Figura 6. Diagrama de impedancias electroquímicas a 600 °C para el acero ferrítico 2¹/₄Cr - 1Mo a diferentes tiempos.

La mayor degradación que sufrió el metal en presencia de sales fundidas ocurrió a temperaturas superiores a las de fusión de las sales. De acuerdo con los datos obtenidos por las diferentes técnicas electroquímicas, se puede afirmar que estas técnicas brindan una excelente alternativa para la evaluar la resistencia a la corrosión por sales fundidas, También los datos de las pruebas electroquímicas de polarización electroquímica, resistencia a la polarización lineal (RP) e impedancias se compararon con los datos de otros estudios realizados.^{16, 13, 14} En la tabla 1, se muestran las velocidades de corrosión en “mpy” medidas mediante técnicas electroquímicas. Los datos de impedancias, voltaje y corriente de los ensayos fueron convertidos mediante un software a velocidades de corrosión en mpy.

TEMPERATURA	PENDIENTES DE TAFEL (mpy)	RP (mpy)	IMPEDANCIAS (mpy)
400 °C	12.3	12.3	12.7
500 °C	25.4	27.7	27.2
600 °C	36.4	38.6	35.4
650 °C	79	79.5	96.3

Tabla 1. Valores de corrosión obtenidos mediante técnicas electroquímicas en el acero ferrítico 2¹/₄ Cr - 1 Mo en una mezcla de sal (80% V₂O₅-20% Na₂SO₄).

Se observa un cambio de la pendiente después de los 600 °C, con lo que se puede afirmar que el ataque corrosivo es acelerado por encima de esta temperatura, además, la variación de la pendiente indica un cambio en la energía de activación con la temperatura, como también, el cambio de la etapa controlante de la reacción. Como el valor de la energía de activación es más grande, ésta es más sensible a la variación con la temperatura, lo que indica que la etapa controlante ha pasado a ser otra

alterna o paralela, este cambio de mecanismo de reacción se debe posiblemente a la formación de ciertos vanadatos complejos de sodio (eutécticos) que disuelven la capa de óxido y aceleran el ataque, debido al aumento de la concentración de los oxidantes activos y su difusividad.

Para finalizar este análisis de resultados, se tiene que la temperatura es un factor muy importante en la degradación del material ya que fluidifica el electrolito y acelera el ataque corrosivo como se observo en las gráficas de impedancias electroquímicas, resistencia a la polarización lineal y polarización electroquímica. Además, se observó que hay una corrosión uniforme sobre el metal por la inspección visual y las gráficas potenciodinámicas obtenidas.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas electroquímicas brindan una excelente alternativa para evaluar la resistencia a la corrosión de los metales expuestos a la corrosión por sales fundidas, debido a que los resultados son similares a los obtenidos con otras técnicas como la termogravimétrica o el gravimétrico, además las técnicas electroquímicas nos dan más información del mecanismo o mecanismos de corrosión.

La mayor degradación que sufrió el metal en presencia de sales ocurrió generalmente a temperaturas superiores a las temperaturas de fusión de las sales, debido posiblemente a que se forman vanadatos de sodio complejos (eutécticos) los cuales son muy adherentes y tienen una alta velocidad de difusión de elementos nocivos, lo que contribuye al deterioro del metal de una manera acelerada.

El incremento de la temperatura provoca un incremento de la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización como la resistividad del electrolito tiende a disminuir, debido a la fusión de ciertos vanadatos de sodio que tienen puntos de fusión bajos lo que aumenta la velocidad de corrosión.

El control de las reacciones de corrosión esta dado por la polarización por activación y no por difusión, debido a que no se observó el componente de la impedancia de Warburg.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1]. Rapp, Robert A. Hot corrosion of metal by molten salts. *Electrochem.soc.* 1981. Pag.159-177.

[2]. FARELL, D.M., COX, W. H, STOTT, F.H., Electrochemical monitoring of high temperature corrosion processes. *High temperature technology.* Febrero 1985.

[3]. CHONG, O. Park and RAPP, Robert A. Electrochemical reaction in molten Na_2SO_4 at 900°C . *J Electrochemical. Soc.* Pag.1636-1641, Agosto 1986.

[4]. Robert A. Rapp. Chemistry and electrochemical of hot corrosion of metal. *Materials Science and Engineering.* 1987. Pag 319-327.

[5]. Carrascos, J.L.; Adeva, P.; Aballe, M.; Oxidación y corrosión a alta temperatura de aleaciones de base níquel. *Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.* Madrid. Vol 20. 1989. Pag 35-39.

[6]. WONG Moreno, Adriana. Investigación sobre la corrosividad a alta temperatura de depósitos de cenizas de aceite residual de petróleo con altos contenidos de Na, S y V. Publicado En Las Memorias Del X International conference in materials technology. Abril 17-21/1989.

[7]. P. Koftad. Fundamental aspects of corrosion by hot gases. *Materials Science and Engineering.* 1989. Pag 25-29.

[8]. FARELL, D.M.; STACK, M.; HLADKY, K.; STOTT, F.H. Electrochemical aspects of high temperature corrosion reaction. *Investigación No Publicada.* Octubre 1990.

[9]. NOBUO, Ot Suka And RAPP, Robert A... Hot corrosion of Preoxidized Ni by a thin fused Na_2SO_4 film. *J Electrochem. SOC.* Vol. 137. Pág. 46-52, Enero 1990.

[10]. RAPP, Robert A.; ZHANG, Y.S. Hot corrosion of materials. *Fundamental studies.* JOM. Pág. 47-55, Diciembre 1994.

[11]. ZHENG, Xuejin; RAPP, Robert A. Electrochemical impedance study of platinum electrode un fused Na_2SO_4 – 10 mole percent NaVO_3 melts. *J Electrochem. Soc.* Vol. 142. Pág. 142-148, Enero 1995.

[12]. PORCAYO, Calderón, J. Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimiento base silicio aplicadas por proyección térmica. *Corrosión Science.* Año 1995.

[13]. MARTINEZ Villafañe A, ALMERAYA Calderon, PORCAYO Calderon, J. High temperature degradation and protection of ferritic and austenitic steels in steam generators. *Journal of materials engineering and performance.* Pág. 108-113, Febrero 1998.

[14]. ALMERAYA, A. MARTINAZ, Villafañe, GAONA, M. A. Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA 213-T22 y SA 213-TP347H en presencia de una mezcla 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 . *Investigación No Publicada.*1998.