

Alternativas al cromo en la industria del acabado superficial del aluminio. Tratamientos superficiales de bajo impacto ambiental^(*)

Álvaro Aballe Villero*, Manuel Bethencourt Núñez*, Francisco Javier Botana Pedemonte*, Mariano Marcos Bárcena** y José María Sánchez-Amaya**

Resumen

Los cromatos son unas de las sustancias más comúnmente empleadas en los sistemas de protección frente a la corrosión de aleaciones metálicas, debido a su excelente relación eficacia/coste. En el caso de las aleaciones de aluminio, estos compuestos se aplican tanto como inhibidores, incorporados al medio agresivo, como en pretratamientos anticorrosivos para la formación de películas protectoras. Sin embargo, los cromatos son altamente tóxicos y su uso conlleva un elevado riesgo para la salud laboral y el medio ambiente. Por esta razón, dentro de la industria del acabado superficial, en los últimos tiempos, se ha venido realizando un intenso esfuerzo para buscar alternativas ecológicamente aceptables a este tipo de compuestos. En este trabajo se revisan las principales alternativas planteadas en la bibliografía para sustituir a los cromatos en los tratamientos superficiales de las aleaciones de aluminio. Como punto de partida, se ha llevado a cabo un breve repaso al papel que juegan los cromatos en los sistemas de protección frente a la corrosión y las implicaciones medioambientales que conlleva su uso.

Palabras clave

Corrosión. Cromatos. Tratamientos superficiales. Aleaciones de aluminio. Medio ambiente.

Alternatives to chrome in the aluminium surface finishing industry. Low environmental impact surface treatments

Abstract

Chromates are one of the most commonly used compounds in anticorrosive protection systems because of its excellent rate efficiency/cost. In the case of aluminium alloys, these compounds are employed as inhibitors as well as in the anticorrosive pretreatments to develop protective films. However, chromates are highly toxic and its use involves a high risk for health and environment. Consequently, in the last years intensive efforts have been achieved in the surface treatment industry to find ecological alternatives to this kind of compounds. In this work, the main alternatives proposed in literature to substitute chromates in the surface treatments of aluminium alloys are reviewed. To begin with, the role of chromates in these systems and their environmental consequences has been briefly reviewed.

Keywords

Corrosion. Chromates. Surface treatments. Aluminium alloys. Environment.

1. INTRODUCCIÓN

La legislación emergente sobre temas medioambientales y la elaboración de normas industriales en dicha materia (ISO 14000) está obligando al sector industrial a efectuar cambios drásticos en sus

sistemas de producción y en su filosofía de trabajo^[1]. El cambio ha sido tal que, hoy en día, la viabilidad de cualquier iniciativa industrial pasa necesariamente por la evaluación del impacto ambiental sobre el entorno. De esta forma, las distintas iniciativas de I+D existentes, tanto a nivel

(*) Trabajo recibido el día 13 de noviembre de 2000 y aceptado en su forma final el día 20 de febrero de 2001

(*) Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias del Mar. Polígono Río San Pedro s/n. Apartado 40, 11510-Puerto Real, Cádiz. e-mail: javier.botana@uca.es

(**) Departamento de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial. Universidad de Cádiz. Escuela Superior de Ingeniería. C/ Chile s/n, 11003 Cádiz.

nacional como europeo, tratan de fomentar el desarrollo de proyectos orientados a la sustitución de métodos y productos químicos con fuerte impacto medioambiental por otros menos agresivos con el medio ambiente.

Uno de los sectores productivos que más se está viendo afectado por las restricciones medioambientales es el relacionado con el tratamiento superficial de aleaciones metálicas^[2]. De esta forma, en un futuro inmediato, deberá producirse el abandono progresivo de aquellos procesos que impliquen el uso de compuestos de probada toxicidad^[3]. En este contexto de renovación, en los últimos años se ha desarrollado una intensa actividad investigadora orientada a la búsqueda de alternativas no contaminantes a los procesos de tratamientos superficiales basados en el uso de cromatos.

En el caso concreto de aleaciones de aluminio, se emplean cromatos en diversos métodos de protección: inhibidores, pigmentos de pinturas, capas de conversión, baños de anodizado o baños de sellado.

El tratamiento químico del aluminio por inmersión en soluciones que contienen compuestos de cromo (VI) se suele emplear para generar capas de conversión sobre la superficie del metal. Estas capas aumentan tanto la resistencia frente a la corrosión de la aleación como la adherencia de posteriores capas de acabado. La excelente protección proporcionada por las capas así obtenidas hace que los compuestos de cromo (VI) hayan sido, hasta la fecha, ampliamente utilizados en este tipo de aplicaciones^[4-9]. Sin embargo, y debido a su alta peligrosidad para la salud laboral y el medio ambiente, en los últimos años se ha invertido un gran esfuerzo en desarrollar pretratamientos del aluminio alternativos a aquellos que utilizan cromatos^[10-14].

No obstante, de acuerdo con Cohen^[10], la carencia de un conocimiento básico sobre el mecanismo de protección frente a la corrosión proporcionado por los compuestos de cromo está dificultando el desarrollo, sobre bases sólidas, de nuevos sistemas de protección del aluminio. Este hecho trae consigo que la mayor parte de los sistemas alternativos se encuentren en la actualidad en fase de experimentación.

En el presente trabajo se realiza una revisión de los distintos tratamientos alternativos, descritos hasta la fecha en la bibliografía, aplicables a aleaciones de aluminio. En su caso, se citan adicionalmente aquellos procesos que se han aplicado a otro tipo de aleaciones. La revisión no trata de ser exhaustiva sino, más bien, pretende suministrar una

información básica a partir de la cuál el lector pueda profundizar en el estudio de aquellos sistemas que resulten de su interés.

2. PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN CON CROMATOS

El cromo puede existir en cuatro estados de oxidación distintos: Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{5+} y Cr^{6+} . De entre todas estas formas, los compuestos de Cr(VI), principalmente los cromatos, han sido extensamente utilizados para prevenir la corrosión de diferentes metales y aleaciones, entre los que cabe citar el hierro, los aceros, las aleaciones de aluminio, zinc, cobre y otras^[15-20]. Su alta relación eficacia/coste hace que, en la actualidad, sean unas de las sustancias más utilizadas como inhibidores de la corrosión^[9].

Desde el punto de vista de su mecanismo de actuación los cromatos son considerados como inhibidores oxidantes o pasivantes^[21 y 22]. A grandes rasgos, la inhibición de los cromatos es debida a la formación, sobre la superficie metálica, de una película protectora en la cual coexisten óxidos de cromo del metal^[23 y 24]. Esta película suele tener entre 0,1 y 1 μm de espesor y se forma como resultado de la reducción electroquímica del ion cromato. No obstante, no existe un conocimiento suficientemente detallado de su mecanismo de inhibición. De hecho, en la actualidad se reconoce la necesidad de seguir profundizando en el estudio del mecanismo de inhibición de los cromatos^[25-29].

Debido a su naturaleza oxidante, la concentración de cromatos, debe chequearse periódicamente, cuando se utiliza la misma como inhibidor, con el fin de evitar situaciones de corrosión imprevistas. En efecto, concentraciones inferiores a un valor crítico y en presencia de cloruros pueden promover procesos de corrosión por picadura^[30-33]. Igualmente, si la cantidad de cromatos añadidos es la óptima, la presencia de agentes reductores en la solución puede trasladar sus concentraciones fuera del rango crítico^[34], por reducción del Cr(VI) a Cr(III), provocando la aparición del problema anteriormente mencionado. Por otra parte, no se debe exceder un límite de concentración superior, con vistas a mantener sus propiedades de inhibidor, por ejemplo, cuando los cromatos son empleados como pigmentos de pinturas^[35].

Esta facilidad para generar capas protectoras ha sido aprovechada para diseñar tratamientos anticorrosivos aplicables a diversas aleaciones metálicas. De esta forma, su empleo se encuentra

ampliamente extendido en diferentes sectores industriales, desde el aerospacial a la automoción o las aplicaciones marinas. Así, distintos cromatos han sido utilizados como pigmentos de pinturas, en capas de conversión, en baños de anodizado, en la preparación de disoluciones decapantes y para el sellado de capas anódicas. En la mayor parte de estas aplicaciones el resultado final es que, sobre la superficie del metal a proteger, se forma una capa protectora que incorpora cromo. Estas películas suelen proporcionar una protección efectiva frente a la corrosión y, además, mejoran la posterior aplicación de otras capas de acabado, como por ejemplo, pinturas. En el caso específico de los procesos de acabado superficial de aleaciones de aluminio, los cromatos han sido aplicados de tres formas diferentes: en capas de conversión, en la formulación de baños de anodizado y sellado o como pigmentos en pinturas [36-39].

A pesar de que la aplicación de cada uno de los procedimientos citados puede presentar distintos inconvenientes de tipo tecnológico, no son estos los que limitarán el empleo futuro de los cromatos, sino aspectos relacionados con la toxicidad y el impacto medioambiental que generan, los que hacen que estas sustancias sean consideradas como inaceptables en el marco de la legislación actual.

3. TOXICOLOGÍA DE LOS CROMATOS

A pesar de su alta eficiencia y de sus numerosas aplicaciones industriales, los procesos que impliquen el empleo de cromatos deben ser progresivamente eliminados o sometidos a costosas transformaciones que limiten los riesgos para la salud laboral de los operarios y el poder contaminante de sus efluentes.

Como otros muchos metales, el cromo se encuentra ampliamente distribuido. El papel biológico de los cromatos es interesante; es tan biotóxico como esencial para muchos organismos [40]. En concreto, algunos mamíferos necesitan al menos una mínima cantidad para completar el metabolismo de carbohidratos.

De todos los metales, el cromo tiene unas características toxicológicas únicas. Como se ha comentado anteriormente, el ion cromo puede existir en cuatro estados de oxidación Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{5+} y Cr^{6+} . De entre estos, el cromo hexavalente es el más tóxico [37 y 38].

Los productos de Cr (VI) son solubles en agua y, por tanto, se incorporan con facilidad a las aguas residuales [41]. Una vez disuelto, el cromo hexava-

lente, Cr(VI), puede atravesar con facilidad la membrana biológica de los organismos vivos [42 y 43]. Por tanto, para impedir su acumulación en los citados organismos, se podría pensar en llevar a cabo un proceso de reducción a Cr(III), antes de ser liberados al medio, con objeto de formar compuestos insolubles [44]. Sin embargo, se han descrito distintos procesos biológicos en los que el Cr(III) se compleja con facilidad con distintos compuestos [45 y 46], llegando a inhibir algunos sistemas metaloenzimáticos [47]. Por tanto, la toxicidad de ambos iones puede llegar a ser de la misma magnitud.

Por otra parte, el ion Cr(VI) se utiliza como tóxico de referencia para el ensayo de fitotoxicidad acuática [48 y 49] y se ha investigado a fondo su toxicidad sobre peces y otros organismos marinos [50]. El cromo es particularmente peligroso por su efecto de bioacumulación en muchos organismos. Algunas algas acuáticas han mostrado concentraciones 4.000 veces superiores al nivel de su entorno inmediato [51]. Esta acumulación puede afectar a los procesos fotosintéticos del alga y, por lo tanto, a su crecimiento y afectar directamente al resto de la cadena trófica [52].

La toxicidad del cromo en el hombre ha sido minuciosamente estudiada [53 y 54]. Su efecto es especialmente crítico en los procesos en los que exista riesgo de inhalación o ingestión [54]. El cromo hexavalente ha estado implicado en envenenamientos masivos en Japón [55]. En este caso, los aerosoles de unas plantas de refinamiento de cromo afectaron a un número considerable de personas, causando cáncer de pulmón y de piel. Además, se ha demostrado que los cromatos actúan como irritantes de los ojos, nariz y garganta, y una exposición prolongada puede dañar el hígado y el riñón [56]. Un efecto característico es la aparición de perforaciones en el septum nasal. A nivel celular, el cromo puede causar anomalías cromosómicas [57]. Se absorbe fácilmente en la sangre, existiendo claras evidencias de su carácter cancerígeno [58].

En resumen, atendiendo a estas propiedades y debido al uso industrial extendido del cromo y sus compuestos, las actividades antropogénicas asociadas a su empleo han llegado a ser uno de los mayores contribuyentes a la contaminación ambiental actual [59].

4. SOBRE LA NO-TOXICIDAD DE LAS ALTERNATIVAS EMPLEADAS

Uno de los parámetros que mide la toxicidad de una determinada sustancia es el LD50 o *Lethal*

Dose 50, equivalente a la cantidad, medida en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, necesaria para que muera el cincuenta por ciento de la población sobre la que se realiza el ensayo. Este valor varía dependiendo del tipo de ensayo que se efectúe, según se empleen distintas poblaciones animales como ratas, ratones, cobayas, conejos, perros, gatos, etc. Por otro lado, el LD50 se ve especialmente afectado por la forma de suministrar la sustancia a la población estudiada. Así, se catalogan los ensayos ORL (administración oral), INV (intravenosa), PRL (peritoneal) o SBC (subcutánea). Dependiendo de la sustancia a analizar pueden realizarse todos estos tipos de administraciones o, por el contrario, sólo aquellas en las que existe un mayor riesgo. Por esta razón resulta complicado disponer de una uniformidad en los datos de toxicidad referidos a la mayoría de los compuestos propuestos en los pretratamientos alternativos en el presente trabajo. En cualquier caso, se han tomado estudios realizados en poblaciones de roedores, principalmente ratas, por administración, en la mayoría de los casos, oral, recogidos en las MSDS (*Materials Safety Data Sheet*) de la Universidad de Oxford y del SIRI de Vermont. Los valores del LD50 incluidos en estas fuentes se han comparado con el de los compuestos de Cr(VI), tomando como referencia el cromato sódico. Dicha comparación se ha efectuado a partir de un parámetro denominado PLD_{50} que se define como el cociente entre el valor del LD50 para la sustancia estudiada y el correspondiente al compuesto de Cr(VI). El valor del PLD_{50} es una medida del número de veces que se reduce el efecto tóxico del compuesto de cromo en relación con la alternativa propuesta.

En la figura 1 se muestra el valor de PLD_{50} obtenido para la mayoría de las sustancias alternativas estudiadas. Como puede observarse, en todos los casos se emplean sustancias considerablemente menos tóxicas que los cromatos. Así, en el peor de los casos (vanadatos y pervanadatos), se alcanzan mejoras de un factor entre 2 y 3. En el otro extremo, el molibdato sódico presenta un factor 125, superior al de la sal común, que se incluye como referencia en dicha figura. Obsérvese cómo algunas de las sustancias empleadas, como CeCl_3 o LaCl_3 presentan también niveles semejantes al del NaCl .

5. ALTERNATIVAS AL EMPLEO DE CROMATOS EN CAPAS DE CONVERSIÓN SOBRE ALUMINIO

El propósito de este trabajo es revisar el estado actual de los distintos procesos planteados en la bi-

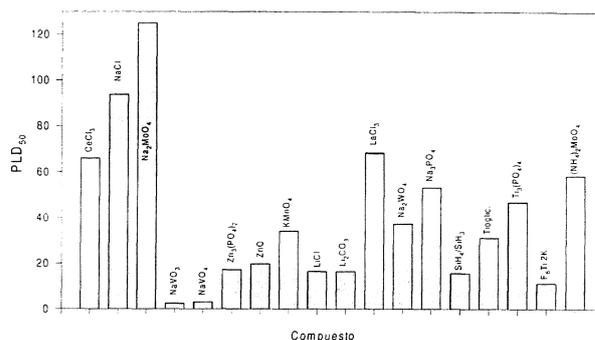


Figura 1. Valores del parámetro PLD_{50} para algunos de los compuestos empleados como alternativa a los cromatos.

Figure 1. PLD_{50} values corresponding to chromate alternative compounds.

bliografía, como alternativa al empleo de cromatos en la industria del acabado superficial de aleaciones metálicas. La revisión se ha enfocado, en particular, a la protección de aleaciones de aluminio mediante capas de conversión, aunque los conceptos implicados y las conclusiones obtenidas serían extensibles a un mayor número de metales y aleaciones.

5.1. Capas de conversión con molibdatos

Al revisar la bibliografía relativa a la búsqueda de alternativas a los cromatos nos encontramos con que una de las líneas de investigación en la que más se viene trabajando es la orientada al estudio de oxoaniones con una estequiometría análoga a la de los cromatos, como por ejemplo molibdatos, permanganatos, wolframatos y vanadatos. De estos, los más investigados han sido los molibdatos, quizás por su naturaleza no tóxica^[60].

Los molibdatos han mostrado un buen comportamiento como inhibidores en aceros^[61 y 62], aceros galvanizados^[63], zinc^[64-67] y aluminio^[68-71]. En el caso particular de las aleaciones de aluminio, Wiggle *et al.*^[72] demostraron que al utilizar disoluciones inhibitoras de molibdatos y metaboratos se alcanzaban niveles de inhibición aceptables. Sin embargo, en algunos trabajos^[72 y 73] se pone de manifiesto que los molibdatos presentan unos niveles de inhibición muy inferiores a los alcanzados con cromatos. Adicionalmente, son varios los autores que presentan resultados que ponen de manifiesto la ineficacia de estos compuestos en la protección de aleaciones Al-Cu. Así, Cook *et al.*^[74] al exponer, durante 10 días, muestras de la aleación 2024-T3 a la acción de una disolución de NaCl 0,6 M que

contenía $3,4 \cdot 10^{-3}$ M de Na_2MoO_4 observaron que las muestras presentaban un ataque severo por picadura.

El efecto inhibitor de los molibdatos es atribuido a la formación de una película de óxido de molibdeno sobre la superficie metálica, en la que el estado de oxidación del molibdeno depende del sustrato^[61 y 64]. Así, Shaw *et al.*^[70] identificaron sobre la misma capa Mo^{4+} , MoO_4^{-2} y pequeñas cantidades de óxido de Mo(VI) (MoO_3).

Es abundante la bibliografía en la que se recomienda emplear películas de óxidos de molibdeno como capas de conversión, ya que, según diversos autores, con estas capas se consigue mejorar el comportamiento frente a la corrosión del metal base^[63, 75]. Sin embargo, existe poca información sobre la eficacia con la que esas capas se adhieren al metal sustrato o sobre su compatibilidad con las capas de pinturas. En general, es posible obtener capas de conversión en baños de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mediante un proceso de inmersión. Adicionalmente, se han descrito métodos alternativos como la electrodeposición^[71, 76].

Así, Yakimenko *et al.*^[76] desarrollaron capas sobre zinc y aleaciones de zinc y níquel, por inmersión en una solución de molibdato de amonio y cloruro de amonio. Sin embargo, ninguno de los trabajos publicados indica que estas capas proporcionen una protección frente a la corrosión comparable con las capas de conversión con cromatos. Por otra parte, los resultados obtenidos por Wilcox y Gabe^[77] muestran que las capas desarrolladas con molibdatos sobre zinc, por electrodeposición, tienen un comportamiento peor al de las capas de cromatos.

Kurosawa *et al.*^[75] observaron que al mezclar molibdatos con otros compuestos se produce un efecto sinérgico, que permite mejorar el comportamiento frente a la corrosión del metal base. Así, estos autores generaban capas de conversión sobre el acero pulido o con productos de corrosión, por inmersión en una solución 0,1 M de Na_2MoO_4 acidificada a pH 1-6 con ácido ortofosfórico. Estas capas de conversión no solo mejoraban el comportamiento del metal frente a la corrosión sino que, además, facilitaban la posterior aplicación de pinturas.

Recientemente^[78], se han obtenido y caracterizado capas de conversión empleando Mo(VI) y W(VI) sobre aleaciones de Zn-Fe y Zn-Ni. Mediante tratamientos de inmersión, de duración variable, se consiguen, no solo mejoras en el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones

sino también un amplio abanico de acabados con diferentes colores y tonos con fines decorativos.

Por lo que se refiere a las aleaciones de aluminio, Hinton^[79] describe un procedimiento para obtener capas sobre la aleación de aluminio 7075, por inmersión en solución de aireada de molibdato de sodio 0,01 M. Los resultados del potencial de picaduras con el tiempo de tratamiento ponen de manifiesto que las capas de conversión con molibdatos, obtenidas mediante estos tratamientos, proporcionan una cierta protección frente a la corrosión por picaduras a la aleación de aluminio. Por otra parte, Gabe y Gould^[71] proponen un método para desarrollar, mediante electrodeposición, capas de molibdatos que presentan una buena adherencia sobre aluminio, pero no proporcionan resultados sobre su nivel de protección frente a la corrosión.

Davenport *et al.*^[80 y 81] han estudiado el comportamiento de distintas sustancias en la preparación de capas de conversión libres de cromatos sobre aleaciones de aluminio: vanadatos, wolframatos, fosfowolframatos, ácido silicowolfrámico, fosfomolibdatos, ácido molibdosilícico. Los tratamientos se realizaron a pH variables entre 2 y 6, siendo la temperatura de los mismos de 60 °C. Los resultados obtenidos por estos autores ponen de manifiesto que las películas preparadas a partir de disoluciones de fosfowolframato o vanadato a pH 4 son las que exhiben el mejor comportamiento en ensayos realizados en disoluciones aireadas de NaCl 0,5 M durante un mes.

5.2. Fosfatos

De acuerdo con la información recogida en la bibliografía, el mecanismo de inhibición de los fosfatos es semejante al de los cromatos, en el sentido de que mediante su adición al medio se forman capas superficiales que incorporan iones del metal base junto con el propio ion fosfato. Esta propiedad ha permitido desarrollar diversos métodos de obtención de estas capas que van desde los tratamientos de inmersión hasta el depósito mediante aerosoles.

Dailey^[82] propone distintos tratamientos sobre aleaciones de aluminio, previos a la aplicación de pinturas, basados en el empleo de fosfatos y cromofosfatos. La principal ventaja que presentan los métodos propuestos son su bajo coste y la rapidez de depósito de las películas, que se produce entre 10 y 20 mg/seg.

Ishii *et al.*^[83] emplean baños de fosfato de zinc, y observan que las capas de conversión obtenidas

aumentan de peso al añadir, a la formulación del baño, ácido fluorhídrico (HF) y ácido silicofluorhídrico (H_2SiF_6). Al tratar muestras de una aleación de Al-Mg-Ni no se observaron signos de corrosión después de ensayos de 6 semanas de duración en cámara de niebla salina.

En un reciente estudio, Pebere^[84] obtiene capas de conversión con fosfatos sobre aleaciones de aluminio, y observa resultados similares a los obtenidos con cromatos.

Powell *et al.*^[63] emplean la técnica de SRET (*Scanning Reference Electrode Technique*) para estudiar la eficiencia del Na_2PO_4 como inhibidor de la corrosión de aceros galvanizados en una disolución de NaCl al 5%. Los resultados muestran un buen comportamiento de este compuesto como inhibidor de la corrosión, siempre que se supere una concentración crítica, por debajo de la cual el fosfato puede favorecer el ataque por picaduras.

Bittner^[85] observó que las capas de conversión con formulación específica de fosfatos también podrían dar resultados comparables a los obtenidos para capas de cromato de zinc sobre acero y, en particular, sobre sustratos de aluminio y acero.

Por otro lado, de la información recogida de la bibliografía se deduce que, en general, los tratamientos basados en el empleo de fosfatos facilitan también el anclaje de pinturas^[86].

5.3. Capas de conversión con permanganatos

Pese a que los permanganatos no son considerados buenos inhibidores de la corrosión de aluminio, Bibber^[87] ha desarrollado y patentado un método de obtención de capas de conversión sobre aluminio basada en el empleo de permanganato potásico. El proceso propuesto implica sucesivas inmersiones en disoluciones de bromuro de sodio, agua destilada, nitrato de aluminio y nitrato de litio y, por último, en disolución de permanganato potásico. Estas inmersiones sucesivas tienen un efecto de engrosamiento de la capa natural de óxido de aluminio. Posteriormente, se disminuye la porosidad de la capa de óxido obtenida mediante inmersión en una disolución de silicato potásico. Según estos autores, su eficacia frente a los procesos de corrosión de la aleación de aluminio 2024 es alta, aunque no tan buena como la que presentan capas de conversión basadas en cromatos.

Algunas de las desventajas del proceso han sido corregidas por Bibber^[88 y 89] con la combinación del cloruro de litio, nitrato de litio y permanganato potásico en una única disolución. La aleación

2024 así tratada presenta un excelente comportamiento en ensayos de niebla salina.

En algunos trabajos^[89-91] se describe otro proceso basado en la utilización de disoluciones de permanganato. Concretamente, se trata de un proceso de múltiples pasos que implica la inmersión de las muestras en agua en ebullición, su tratamiento con una sal de aluminio y, finalmente, la inmersión en una disolución de permanganato^[89-91]. Pese a los excelentes resultados obtenidos, este procedimiento presenta una serie de desventajas, como son el empleo de agua a temperatura de ebullición y la gran cantidad de pasos necesarios.

5.4. Pretratamientos con óxido de circonio

Otras capas de conversión descritas en la bibliografía son las basadas en el empleo de óxido de circonio^[92-95]. En estos trabajos se propone realizar tratamientos de inmersión del sustrato metálico, de 1 s a 1 min de duración, en una disolución acuosa de ácido poliacrílico, de un polímero carboxivinílico, un poliácido de amonio, un alcohol polivinílico o una emulsión acrílica, y una sal soluble de circonio.

El material polimérico proporciona un barniz resinoso al sustrato metálico, y el catión circonio se convierte al óxido correspondiente^[94-96]. De esta forma, se genera una película protectora cuya composición precisa se desconoce. Estas capas han sido aplicadas sobre aluminio, zinc, y acero galvanizado^[92], siendo la resina final compatible con un gran número de pinturas, incluyendo las acrílicas y vinílicas.

Por otra parte, Bonora^[96] estudió por técnicas electroquímicas la efectividad de pretratamientos basados en circonio, demostrando que mejoran la resistencia a la corrosión del aluminio y proporcionan una excelente adhesión a capas poliméricas posteriores al pretratamiento.

5.5. Silanos

En la década de los 50, compuestos orgánicos conocidos como silanos fueron los primeros en ser empleados como pretratamientos de fibra de vidrio para aumentar la adhesión de resinas fenólicas. Posteriormente, Plueddeman extendió este concepto e investigó la capacidad de los silanos para mejorar la adhesión de pinturas^[97 y 98]. De esta forma, los estudios realizados con silanos se han vinculado a la mejora de las propiedades de adhesión de pinturas e imprimaciones depositadas

posteriormente sobre ellos. En muchos casos se han conseguido resultados comparables a los obtenidos con cromatos^[98-104].

Hinton *et al.*^[99] realizaron estudios orientados a demostrar que los pretratamientos de las superficies de aluminio con silano proporcionan, a corto plazo, protección contra la corrosión en soluciones de cloruro de sodio. El mecanismo de protección no está claro, pero puede estar asociado a la naturaleza hidrofóbica de los grupos organofuncionales de los silanos. Según estos autores, a largo plazo, el grado de protección proporcionado disminuye significativamente. Estos resultados se obtuvieron con una imprimación superficial de epoxi poliámiada sobre un sustrato de aleación de aluminio 7075 y muestran que los pretratamientos con silano proporcionan resistencia frente a la corrosión de la película, con efectos similares a los observados para capas de conversión obtenidas a partir de cromatos.

Franquet *et al.*^[105] compararon el comportamiento frente a la corrosión de probetas de la aleación 2024-T4 tratadas con cromatos y silanos. Estos últimos tratamientos consistieron en sumergir las muestras a 120 °C durante 100 segundos en bis-(triethoxysilyl)etano. Las capas obtenidas con silanos presentaban un buen comportamiento, tanto en ensayos realizados en cámara de niebla salina como en ensayos electroquímicos, obteniéndose una disminución de la velocidad de corrosión en más de cuatro órdenes de magnitud.

5.6. Sales de litio

Buchheit^[106] propone un método de obtención de capas de conversión basado en la utilización de sales de litio, que proporcionan una resistencia a la corrosión apreciable, sobre las aleaciones AA1100 y AA6061-T6. Dichas capas se obtuvieron por inmersión de las aleaciones de aluminio en una disolución de carbonato de litio 0,1 M cuyo pH se ajustó entre 11,5 y 12,0 mediante la adición de hidróxido de litio. La duración del tratamiento varió desde los 90 s hasta los 90 min. En estas condiciones, el tiempo de tratamiento óptimo estimado fue de 15 min. La resistencia a la corrosión de las muestras, así tratadas, aumentaba si la capa era sellada en agua destilada a 55 °C. Según estos autores, las muestras sometidas a este tipo de tratamiento desarrollan una pasividad inusual debido a la formación de una película policristalina sobre la superficie del aluminio^[107]. Esta película es continua y con espesores que van desde algunas décimas

a varios cientos de micrómetros. El estado pasivo se conserva incluso después de someter las muestras a la acción de disoluciones aireadas de cloruro sódico.

Posteriormente, con el fin de mejorar el comportamiento de las muestras así obtenidas, estos mismos autores proponen realizar tratamientos de sellado en disoluciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, KMnO_4 y Na_2MoO_4 ^[108]. Los tratamientos descritos anteriormente han sido aplicados con éxito a otro tipo de aleaciones como la 2024 y la 7075^[109].

5.7. Titanatos

Otro grupo de compuestos que han sido propuestos como alternativa a los cromatos son los titanatos. Sugerman y Monte^[110] han demostrado que es posible obtener capas de conversión por inmersión, tanto de aleaciones de aluminio como de aceros, en una disolución de pirofosfato de titanio. Las muestras, así tratadas, presentaron un excelente comportamiento, tras una exposición de 1.000 h en un ensayo en cámara de niebla salina y de 500 horas en un ensayo de humedad relativa al 100 %. Los titanatos incorporados en la capa permanecían sobre la superficie metálica, incluso después de realizar ensayos en condiciones ambientales muy agresivas.

Por otra parte, Bonora^[96] ha observado que, al realizar pretratamientos con titanatos de fluor sobre aleaciones de aluminio es posible aumentar su resistencia a la corrosión y mejorar la adhesión para capas poliméricas.

5.8. Tioglicolatos

La búsqueda de alternativas a los cromatos en la década de los 70 permitió encontrar que los compuestos orgánicos que contenían el grupo mercapto —SH, presentaban buenas propiedades como inhibidores de corrosión^[73]. De todos estos grupos, el más efectivo fue el de los tioglicolatos. Los resultados obtenidos sobre distintas aleaciones de aluminio en disoluciones de cloruro de sodio, pusieron de manifiesto que los tioglicolatos de cinc, bario, estroncio y sodio poseían un efecto inhibidor similar al de los cromatos^[73].

Estos compuestos han sido también utilizados para obtener capas de conversión. Así, Leroy^[111] ha observado que, tras sumergir paneles de acero galvanizado en soluciones de politioglicolatos, aquellos presentan un comportamiento comparable, en ensayos de cámara climática, al de muestras tratadas con cromatos. Por otro lado, estos mismos

autores demuestran que con estos pretratamientos se consigue mejorar la adherencia de pinturas. Sin embargo, al realizar estos tratamientos sobre aleaciones de aluminio se obtuvieron peores resultados^[111].

5.9. Alcóxidos

Altenpohl^[112] encontró que, sobre determinadas aleaciones de aluminio, es posible hacer crecer una película de óxido de aluminio (Boehmita), de un espesor entre 0,5-1 μm , al tratar las muestras en solución acuosa a 60 °C. Este tipo de tratamiento proporcionaba un aumento significativo de la protección contra la corrosión en medios medianamente agresivos. Pese a que estas películas proporcionaban un cierto grado de protección, se necesitaban varias horas de tratamiento para generarlas, lo cual disminuía su viabilidad industrial. Posteriormente, Pike y Lamm^[113-115] desarrollaron un procedimiento con el cual consiguieron disminuir el tiempo de tratamiento. El método propuesto estaba basado en el empleo de compuestos organometálicos de tipo alcóxidos, solubles en disolventes orgánicos. Los resultados obtenidos por Pike y Lamm^[114] ponen de manifiesto que las capas, así obtenidas, mejoran el comportamiento frente a la corrosión de la aleación y, además, facilitan el anclaje de pinturas.

5.10. Capas de conversión con soluciones conteniendo cationes Cr(III) o Al(III)

Otra vía propuesta para la obtención de capas protectoras sobre determinadas aleaciones de aluminio se basa en el empleo de disoluciones de Cr(III)^[116]. Estos autores demuestran que las capas así obtenidas tienen propiedades protectoras frente a la corrosión, semejantes a las de las capas preparadas a partir de disoluciones de Cr(VI). Estas películas son depositadas por polarización catódica de las probetas. En el caso del aluminio se consiguen resultados parecidos a los obtenidos por inmersión en disolución de Cr(VI) tras dos minutos de tratamiento electroquímico.

Sehmbhi^[117] estudió el comportamiento frente a la corrosión que presentaban muestras de aluminio sumergidas en baños que contenían Cr(III) y Al(III), a temperatura ambiente. En ambos casos, observó que 30 s de inmersión eran suficientes para depositar una capa de conversión resistente a la corrosión. El mismo Sehmbhi^[117] estudio el empleo de otros cationes metálicos del tipo Ni(II),

Mn(II), Sn(II), Ti(IV), Fe(II), Fe(III), Ba(II), Cu(II), Co(II) y Ca(II), y mezclas de Cr/Al, Cr/Ti y Al/Ti. Los mejores resultados se obtuvieron al emplear sales de titanio, pero éstos fueron peores a los conseguidos al trabajar con disoluciones de Cr(III) y/o Al(III).

5.11. Capas de conversión conteniendo lantánidos

En la bibliografía se encuentra, también, información relativa al empleo de compuestos de los elementos lantánidos en la preparación de capas de conversión sobre distintas aleaciones de aluminio. El empleo de estos compuestos se basa, por una parte, en sus propiedades como inhibidores catódicos^[118 y 119] y, por otra, en su baja toxicidad^[120-123]. Contrariamente a lo que se podría pensar, existen compuestos lantánidos en la naturaleza, relativamente fáciles de obtener^[124 y 125], por lo que no son factores de tipo económico los que pueden limitar su utilización^[126]. Durante los últimos años, el interés por la aplicación de estos compuestos ha ido en aumento, de forma que, en la actualidad, su estudio como alternativa a los cromatos constituye una línea de investigación consolidada a nivel internacional^[127].

Los primeros trabajos en los que se proponía la preparación de capas de conversión a partir de disoluciones de sales de tierras raras fueron realizados por Hinton *et. al.*^[128-130]. Estos autores proponían realizar tratamientos sobre la aleación AA7075 por inmersión en disoluciones que contenían 1.000 ppm de CeCl_3 . Los resultados obtenidos mediante SEM ponen de manifiesto que, tras 90 h de tratamiento, se forma una película que cubre la totalidad de la superficie de la muestra. Medidas realizadas mediante espectroscopía de Rayos X ponían de manifiesto que las capas así obtenidas incorporaban óxido de cerio hidratado. No obstante, de acuerdo con estos autores, tras un periodo de inmersión más corto (20 h), se alcanzan niveles de protección significativos, aunque la superficie no queda completamente cubierta. Es evidente que, estos tratamientos son poco atractivos desde el punto de vista comercial debido a los largos periodos de inmersión requeridos.

Neil y Garrad^[131] estudiaron la influencia de sales lantánidas sobre el comportamiento frente a la corrosión, en distintos medios, de las aleaciones de aluminio-litio AA2090 y AA8090. Los resultados incluidos en este trabajo ponen de manifiesto que es posible proteger estas aleaciones al realizar

tratamientos de inmersión en disoluciones que contienen cerio, si bien, el efecto protector se limita a periodos muy cortos de tiempo.

Del mismo modo, Mansfeld *et. al.*^[132-136] proponen realizar tratamientos de inmersión total en disoluciones con 1.000 ppm de CeCl_3 , con el fin de desarrollar películas protectoras sobre las aleaciones AA2091 y AA6061 y sobre materiales compuestos de matriz metálica como AA6061-SiC y AA6061-grafito. Las capas, así obtenidas, mejoran el comportamiento frente a la corrosión de los distintos materiales ensayados y, además, facilitan la adhesión de las capas de pinturas epoxi, depositadas posteriormente, sobre la superficie metálica.

En la actualidad, existen algunas patentes basadas en tratamientos que incluyen compuestos lantánidos. Este es el caso del tratamiento denominado "Cerating" desarrollado por Hinton y Wilson^[137]. En este proceso, la aleación metálica se sumerge en una disolución acuosa que contiene una sal de cerio, agentes oxidantes y aditivos orgánicos. Este método ha sido aplicado con éxito, no sólo en aleaciones de aluminio, sino también en una variedad de aleaciones metálicas como zinc, aceros galvanizados, aceros inoxidable, cadmio y magnesio. En el caso particular de las aleaciones de aluminio, las muestras, así tratadas, presentaron un buen comportamiento en ensayos electroquímicos, pero mostraron signos evidentes de deterioro tras 300 h en cámara de niebla salina.

Posteriormente, estos mismos autores propusieron realizar mejoras sobre el tratamiento original, dando lugar al denominado "Cerate Coating"^[138]. Este nuevo procedimiento consiste, básicamente, en realizar tratamientos de inmersión total, durante 10 min, en una disolución acuosa de cloruro de cerio y un 0,3 % en volumen de peróxido de hidrógeno, a 43 °C y pH 1,9^[139]. Las capas, así obtenidas, se someten a un tratamiento final de sellado en disoluciones de silicato sódico. Este proceso ha sido aplicado con éxito en muestras de la aleación AA2024, las cuales consiguieron superar ensayos en cámara de niebla salina de hasta 336 h de duración.

Más recientemente, trabajando sobre esta misma aleación, Ferreira *et al.*^[140] han estudiado el efecto que tienen los pretratamientos con CeCl_3 sobre el comportamiento de capas anódicas, obtenidas en baños libres de Cr(VI).

La tecnología sol-gel, también, ha sido desarrollada para depositar películas de CeO_2 ^[141], utilizando, para ello, precursores organometálicos comerciales. Este procedimiento tiene el inconveniente de que, para generar un óxido a partir la película de gel depositada, es necesario tratar térmicamente las muestras. Este hecho condiciona la aplicabilidad de esta vía para generar películas en aleaciones de aluminio.

En relación con las aleaciones empleadas en aplicaciones marinas, Botana *et al.*^[142 y 143] han estudiado el comportamiento de la aleación Al-Mg AA5083 tratada por inmersión total en disoluciones de CeCl_3 . Los resultados obtenidos por estos autores ponen de manifiesto que la presencia de cerio impide la formación de picaduras hemisféricas, normalmente observadas cuando esta aleación se expone a la acción de disoluciones de NaCl^[144]. Las muestras tratadas con cloruro de cerio experimentan un aumento de la resistencia de polarización de hasta un 300 %. Más tarde, Bethencourt *et. al.* han observado que estos resultados pueden mejorar si se emplean disoluciones que contienen mezclas de dos cloruros lantánidos^[145 y 146].

En la bibliografía se encuentra propuesto un segundo grupo de tratamientos, basado en los métodos de activación electroquímica, cuyo objetivo es disminuir los tiempos de tratamiento necesarios para obtener las capas protectoras. Así, Hinton *et. al.*^[129] proponen un método consistente en realizar tratamientos galvanostáticos empleando corrientes catódicas comprendidas entre 0 y 0,2 mA·cm⁻², en disoluciones que contienen CeCl_3 . Los mejores resultados se obtuvieron aplicando corrientes de 0,1 mA·cm⁻², durante 30 s, en una disolución de 1.000 ppm de CeCl_3 . Al tratar muestras por este método se conseguía reducir su velocidad de corrosión en un orden de magnitud. Estos autores concluyen que, si bien las capas depositadas electrolíticamente reducen el tiempo de tratamiento requerido, en comparación con el procedimiento de inmersión total, el grado de protección frente a la corrosión también se reduce. Esta disminución en el grado de protección es atribuida a la presencia de pequeños poros que se abren en la capa protectora, provocados por el hidrógeno generado en la activación catódica. Estos problemas desaparecen al utilizar, como disolución, una mezcla de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, aplicando potenciales catódicos de -90 V durante 150 s sobre la aleación de aluminio AA7075^[129]. Basándose en datos de espectroscopía, Auger, Hinton *et al.*^[129] indican que el aumento de propiedades protectoras de la película se debe al enriquecimiento en Ce^{3+} . Sin embargo, ellos mismos reconocen que el procedimiento presenta dificultades prácticas para su utilización a gran escala, debido a que se requiere

aplicar altos potenciales y es necesario utilizar un disolvente orgánico muy volátil.

Mansfeld^[147] describe un procedimiento que da lugar a lo que él mismo denomina "aluminio inoxidable". Este procedimiento se basa en la activación electroquímica de sales de cerio sobre la aleación AA6061. La primera etapa de este proceso consiste en sumergir las muestras, durante dos horas, en una disolución diluida, en ebullición, de una mezcla de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y CeCl_3 . Tras este pretratamiento, las muestras se someten a una polarización anódica a 0,5 mV vs. SCE, en una disolución 0,1M de $\text{Na}_2(\text{MO}_4)$. Este proceso ha sido ensayado con éxito en aleaciones de aluminio empleadas en la industria aeroespacial, como son la AA7075 y AA2024^[148]. En esta misma línea de trabajo, Baldwin *et al.*^[149] estudiaron el efecto de la utilización conjunta de sales de cerio y el anión molibdato sobre varias aleaciones de aluminio. En este trabajo se propone aplicar películas orgánicas de tipo epoxi, pigmentadas con $\text{Ce}_2(\text{MO}_4)_3$.

En relación con esta familia de tratamientos, Kending y Thomas^[150] han investigado la contribución de cada uno de los dos componentes, Ce y Mo, sobre el efecto protector total. Con el fin de estudiar el papel de los iones Ce^{3+} en el método propuesto por Mansfeld *et al.*^[147], se trataron muestras de la aleación AA6061 en una disolución de Ce^{3+} . Posteriormente, las muestras se sometieron, durante 2 h, a un tratamiento de polarización anódica a 0,5 V vs. SCE, en una disolución de borato tamponado a pH 9,6. Al objeto de estudiar el papel del Mo, en la primera etapa, la sal de cerio fue sustituida por NaNO_3 . Seguidamente, se realizó el tratamiento de polarización en una disolución de molibdato sódico. Finalmente, realizaron un tratamiento en el que se eliminaron los dos metales, Ce y Mo. Las muestras pretratadas por los tres procedimientos se estudiaron mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), en una disolución acuosa aireada de NaCl 0,5 M. Los resultados obtenidos^[147, 150] sugieren que el Ce y el Mo actúan sinérgicamente, de forma que su presencia permite mejorar el comportamiento de las muestras tratadas mediante los otros dos procedimientos ensayados.

El efecto de los elementos lantánidos se ha investigado en otras aleaciones distintas a las de aluminio. Así, Breslin y Geary^[151] han estudiado el comportamiento frente a la corrosión de una aleación 80 % Sn-20 % Zn sobre la que se depositaron, a diferentes densidades de corriente, capas a partir de nitratos de cerio, lantano y praseodimio, obteniendo para el caso del cerio resultados mejores a

los conseguidos con los tratamientos efectuados con cromatos o molibdatos.

Los elementos lantánidos también se han empleado para preparar capas de conversión mediante inmersión en aleaciones de magnesio, principalmente mediante el empleo de disoluciones de nitrato de cerio^[152 y 153], además de nitrato de lantano y de praseodimio^[154]. Los resultados incluidos en estos trabajos ponen de manifiesto que, si bien es posible proteger este tipo de aleaciones mediante la utilización de sales lantánidas, la duración del efecto protector está muy limitada en el tiempo.

Sobre aceros galvanizados, de Damborenea *et al.*^[144] han observado que la formación de una película uniforme de óxido/hidróxido de cerio se debe a la continua interconversión de zonas anódicas y catódicas. La producción de aniones OH^- en la reacción catódica produce áreas con un pH local alcalino que favorece la precipitación de cerio. Esta reacción compite con la formación de hidróxido de zinc, explicando la gran cantidad de zinc detectada en la película formada. Ferreira^[155] ha mostrado que las películas depositadas con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sobre aceros galvanizados, durante 24 h de inmersión, presentan una menor resistencia a la corrosión que las depositadas en tiempos menores, incluso, de hasta 10 s. Este comportamiento ha sido relacionado con los resultados analíticos que muestran que, con el tiempo de tratamiento, las películas de cerio crecen, pero la distribución superficial del incremento de espesores es poco uniforme. Por último, dentro de este contexto, cabe citar los trabajos de Bernal *et al.*^[156] y Aballe *et al.*^[157] que, consiguen resultados próximos a los obtenidos con Cr (VI), al someter aceros tipo AISI 434 y AISI 304 a ensayos de inmersión de un mes de duración en disoluciones aireadas de NaCl al 3,5 % con concentraciones variables de CeCl_3 .

5.12. Otros tratamientos

En la bibliografía es posible encontrar otros tratamientos alternativos que no pueden ser incluidos en ninguno de los apartados descritos anteriormente. Este es el caso del proceso descrito por Yoshida^[158]. Este autor ha patentado un procedimiento para obtener capas de conversión sobre aleaciones de aluminio, que se forman al tratar las muestras en disoluciones que contienen mezclas de fluorsilicatos (SiF_6^{2-}), iones alcalinos, cinc y sales de hierro. La temperatura de los tratamientos se sitúa entre 40 y 100 °C, el pH entre 4 y 5 y la duración de los mismos es del orden de 5 s. Las

capas, así obtenidas, no mostraron signos de corrosión tras ensayos en cámara de niebla salina, de 200 h de duración.

Por otra parte, Isobe *et al.*^[159] encontraron que la 8-hidroxiquinolina y el benzotriazol pueden ser utilizados como inhibidores de la corrosión por picaduras de aleaciones de aluminio en medios ácidos y neutros. La acción de estas sustancias se traduce en la formación de una capa de alúmina sobre la superficie de las muestras. Esta propiedad fue aprovechada por Casenave *et al.*^[160] para desarrollar capas de conversión sobre muestras de la aleación AA2024, mediante tratamientos de inmersión en disoluciones que contenían 8-hidroxiquinolina y benzotriazol. Estos autores encontraron que, al mezclar ambas sustancias, se produce un efecto sinérgico. Por una parte, el benzotriazol produce un bloqueo de los intermetálicos ricos en cobre, responsables del deterioro de la aleación. Por otra, la 8-hidroxiquinolina da lugar a la formación de una capa pasiva que cubre el resto de la superficie. En esta misma línea de trabajo, Garrigues *et al.*^[161] utilizaron la 8-hidroxiquinolina para obtener capas de conversión sobre aluminio puro. Estos autores encontraron que las capas, así formadas, impedían la adsorción de iones cloruro, de forma que presentaban un buen comportamiento frente a la corrosión, tanto en disoluciones ácidas como en disoluciones neutras de NaCl.

6. CONCLUSIONES

La legislación medioambiental emergente en los países industrializados está incrementando la presión para eliminar, en un plazo relativamente corto, un número de compuestos ampliamente utilizados en la industria del acabado superficial. En particular, en lo que se refiere a la protección anticorrosiva de aleaciones de aluminio, los procesos basados en compuestos de Cr(VI) serán los más afectados por estas regulaciones.

En la actualidad se están realizando numerosas investigaciones encaminadas a la búsqueda de alternativas, de bajo impacto medioambiental, al empleo de cromatos. En ese sentido, existen abiertas múltiples líneas, en las que se ensayan diversidad de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos.

No obstante, aunque de los trabajos realizados hasta el momento se han derivado algunas patentes, son escasos los tratamientos que consiguen alcanzar el nivel de protección aportado por los tratamientos basados en cromatos. Por otro lado, los datos analizados en la presente revisión bibliográfica sugieren

que los sistemas de protección anticorrosiva diseñados hasta esta fecha, a partir del uso de compuestos alternativos al Cr(VI), presentan obstáculos que limitan su aplicación a escala industrial.

Finalmente, de la bibliografía especializada, se deduce que una buena parte del trabajo realizado hasta el momento tiene un marcado carácter empírico. Es probable que, por esta vía, se consigan desarrollar tratamientos que mejoren los utilizados actualmente. Sin embargo, resultan escasos los trabajos orientados a analizar los mecanismos de protección implicados. Es evidente que, sólo si se camina en esta dirección, será posible diseñar nuevas formulaciones sobre bases científicas fiables.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), proyectos MAT99-0625-C02-01 y 1FD97-0333-C03-02 y por la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- [1] T. MURATA, *Proc. 13th Int. Corros. Cong.*, vol. 1, Melbourne, Australia, 1996, pp. 1-5.
- [2] J. HOLMES, *Met. Finish.* 87, 11 (1989) 55-61.
- [3] *Toxicological Profile for Chromium*, Agency for Toxic Substances, U.S. Public Health Service, Report N°. ATSDR/TP-88/10, Atlanta, EE. UU., 1989.
- [4] F.L. ROOY, *Properties and selection: Nonferrous alloys and special purpose materials*, ASM Metal Handbook, 2, ASM Int., Ohio, EE. UU., 1990, pp. 4-14.
- [5] W. HUFNAGEL, *Manual del aluminio*, 2ª edición, Ed. Reverté, Barcelona, España, 1992, pp. 732-764.
- [6] J.O'M. BOCKRIS y S.U.M. KHAN, *Surface Electrochemistry: A Molecular Approach*, Plenum Press New York, EE. UU., 1993, pp. 245-389.
- [7] M.G. FONTANA, *Corrosion Engineering*, 3ª ed., New York, McGraw-Hill, 1986 pp.306-309.
- [8] I.G. PECHINEY, *Enciclopedia del Aluminio*, Ed. Urmo, Bilbao, España, 1981, pp. 25-56.
- [9] W.J. WITTKE, *Met. Finish.* 87, 8 (1989) 24-37.
- [10] S.M. COHEN, *Corrosion* 51 (1995) 71-78.
- [11] T.S. SEHMBI, C. BARNES y J.J.B. WARD, *Met. Finish.* 62 (1984) 55-88.
- [12] B.R.W. HINTON, *Met. Finish.* 89, 9 (1991) 55-61.
- [13] A. BAHADUR, *Corros. Rev.* 11 (1993) 105-122.
- [14] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J. CALVINO y M. MARCOS, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1803-1819.
- [15] K.D. MAJI, I. SINGH y R. KUMAR, *Trans. Ind. Inst. Met.* 29 (1976) 374-282.
- [16] E. MCCAFFERTY, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 385-393.

- [17] K.D. MAJI y I. SINGH, *Anti-Corros. Methods Mater.* 29, 11 (1982) 8-24.
- [18] N. HACKERMAN y E.S. SNAVELY, *Corrosion Basics*, NACE, Houston, EE. UU., 1984, pp.136-145.
- [19] C.P. DILLON, *Corrosion Control in the Chemical Process Industries*, 1st Ed., McGraw-Hill, New York, EE. UU., 1986, pp.264-298.
- [20] E. MCCAFFERTY, *Corros. Sci.* 29 (1989) 391-398.
- [21] D. BRASHER, A. KINGSBURY, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1214-1222.
- [22] J.B. LUSDEM y Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, *Corrosion* 34 (1978) 169-176.
- [23] D.D. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 138, 12 (1993) L27.
- [24] V.P. PARKHUTIK y V.I. SHERSHULSKY, *J. Phys. D:* 25 (1992) 1258-1267.
- [25] F.W. LITTLE, R.B. GREGOR, G.L. BIBBINS, K.Y. BLOHOWIAK, R.E. SMITH y G.D. THUSS, *Corros. Sci.* 37 (1995) 349-369.
- [26] M. KENDING y S. JEANJAQUET, *194th Meeting of the Electrochemical Society*, vol. 2, New Jersey, EE. UU., 1998, New Jersey Electrochemical Society-ECS, 1998, pp. 228-229.
- [27] C.S. JEFFCOATTE, H.S. ISAACS, J. HAWKINS y G.E. THOMPSON, *194th Meeting of the Electrochemical Society*, vol. 2, New Jersey, EE. UU., 1998, New Jersey Electrochemical Society –ECS 1998, pp. 234-235.
- [28] A. SEHGAL, D. LU y G.S. FRANKEL, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2834-2845.
- [29] G.O. ILERVBARE, J.R. SCULLY y R.G. KELLY, *Corrosion* 53 (2000) 227-242.
- [30] W. ROBERTSON, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 94-103.
- [31] K. SHWABE y L.D. ANK, *Zashch. Met.* 9 (1973) 541-548.
- [32] G.B. HATCH, *Corrosion Inhibitors*, Ed. C.C. Nathan, NACE, Houston, 1973, p.126.
- [33] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, *Pitting Corrosion of Metals*, NACE, Houston, EE. UU., 1986 pp. 283-321.
- [34] A. BAHADUR, *Corros. Rev.* 10 (1992) 155-177.
- [35] H.F. DE JONG y W.A.J. MOONEN, *Rep. VTH-LR-446*, 1986, 25-26.
- [36] T. FUKUSHIMA, *Kag. Kog.* 45 (1981) 499-512.
- [37] B.S. SKERRY, V. ASHWORTH, G.E. THOMPSON, J.B. JOHNSON, J.D. SCANTLEBURY y V.C.R. MCLOUGHLIN, *Proc. Corr. Protection by Org. Coat.*, Pennington, New York, EE. UU., 1987, pp.163-198.
- [38] M.J. AUSTIN, *Surf. Coat.* 1 (1993) 409-417.
- [39] C.R. HEGEDUS, D.F. SPADAFORA, A.T. ENG y D.J. HIRST, *Adv. Mater. Proc.* 135, 5 (1989) 62-81.
- [40] M. SADIQ, *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments* 6 (1992) 154-169.
- [41] I.J. HIGGINS y R.G. BURNS, *The chemistry and Microbiology Pollution*, Academic Press, London, Inglaterra, 1975 pp. 121-176.
- [42] S.J. GRAY y K.J. STERLING, *Clin. Invest.* 29 (1950) 1604-1621.
- [43] D.A. HOLDWAY, *Chromium in the Natural and Human Environments*, Nriagr, J.O. and Nieboer, E., (eds.) Wiley Series in Advanced Environmental Science and Technology, vol. 20, John Wiley and Sons, New York, 1988, pp. 369-387.
- [44] T.D. LUCKEY y B. VENUGOPAL, *Metal Toxicity in mammals*, vol. 1, Plenum Press, New York, EE. UU., 1977, pp. 125-199.
- [45] W. MERTZ, *Physiol. Rev.* 49 (1969) pp. 163-179.
- [46] NRCC, *Effects of Chromium in the Canadian Environment*. National Research Council of Canada, Ottawa, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Pub. N°. 15017, Ottawa, Canadá, 1994.
- [47] A. ARILLO, C. MARGIOCCO, F. MELODIA y P. MENSI, *Chemosphere* 11 (1982) 47-61.
- [48] K.M. JOP, F. RODGERS y K.L. DICKSON, *Use of hexavalent chromium as a reference toxicant in aquatic toxicity test.* STP-921, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE. UU., 1986, pp. 390-459.
- [49] V. WANG, *Environ. Toxicol. Chem.* 6 (1987) 953-968.
- [50] P.T.S. WONG y J.T. TREVORS, *Chromium in the Natural and Human Environments*, J.O. and Nieboer, E., (eds.), Wiley Series, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, John Wiley and Sons, New York, EE. UU., 1988, pp. 305-368.
- [51] W.A. SOREN, *Physiol. Plant.* 32 (1974) 308-317.
- [52] R. GARTON, *Biological effects of cooling tower blowdown*, NERC, Corvallis, Oregón, EE. UU., 1987 pp. 83-91.
- [53] G. MANCE, *Tech. Rept.* 268-M, Water Research Center, Stevenage, Inglaterra, 1984, pp. 59-78.
- [54] D.J.H. PHILLIPS, G.B. THOMPSON, K.M. GABUJI y C.T. HO, *Environ. Pollut. Ser. B:* 3 (1982) 27-41.
- [55] G.F. NORDBERG (ed.) *Effects and dose-response relationships of toxic metals*, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1976 pp. 211-234.
- [56] V. VALKOVIC, *Trace Elements Analysis*, Taylor and Francis, London, Inglaterra, 1975 pp. 89-101.
- [57] J.M. WOOD, *Biochemical and Biophysical Perspectives in Marine Biology*, Ed. Malins and Sargent J.R., Academic Press, London, Inglaterra, 1976, pp. 407-438.
- [58] *Case studies in environmental medicine: Chromium toxicity*, Agency for Toxic Substances, U.S. Public Health Service, Report N° ATSDR/TP]88/17, Atlanta, EE. UU., 1989.
- [59] J.O. NRIAGR, E. NIEBOER (eds.), *Chromium in the Natural and Human Environments*, Wiley Series in Adv. Environ. Sci. Technol, vol. 20, John Wiley and Sons, New York, EE. UU. 1988, pp. 44-57.
- [60] N.I. SAX, *Dangerous proprieties of industrial materials*, 5th Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, EE. UU. 1980, pp. 67-75.

- [61] M.A. STRANICK, *Proc. Corrosion '83*, NACE, Anaheim, California, EE. UU., 1983, pp. 1-4.
- [62] E.A. LIZLOVS, *Corrosion* 32 (1979) 263-285.
- [63] S.M. POWELL, H.N. MCMURRAY y D.A. WORSLEY, *Corrosion* 55 (1999) 1040-1051.
- [64] G.D. WILCOX y D.R. GABE, *Corros. Rev.* 6 (1986) 327-339.
- [65] G.D. WILCOX y D.R. GABE, *Corros. Sci.* 28 (1988) 577-592.
- [66] A.A.O. MAGALHAES, I.C.P. MARGARIT y O.R. MATTOS, *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Budapest, Hungría, Diamond Congress KFT (Ed.), Budapest, Hungría, 2000, pp. 132.
- [67] G.D. WILCOX y D.R. GABE, *Metal treatments against wear, corrosion, fretting and fatigue*, Waterhouse, R.B. and A. Nikulari (Eds.), 183, Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, 1988, pp. 183-267.
- [68] M.S. VUKASOVICH, *MP* 29, 5 (1990) 48-61.
- [69] A.KH. BAIRAMOV y S.CH. VERDIEV, *Br. Corros. J.* 27 (1992) 128-143.
- [70] S.J. SHAW, G.D. DAVIS, T.L. FRITZ y K.A. OLVER, *J. Electrochem. Soc.* 173 (1990) 359-367.
- [71] D.R. GABE y S.E. GOULD, *Surf. Coat. Technol.* 35 (1988) 79-86.
- [72] R.R. WIGGLE, *Mater. Perform.* 20, 6 (1981) 13-24.
- [73] M.A. HEWINS y V.C.R. MCLOUGHLIN, *RAE Technical Report*, No. 80071, London, Inglaterra, 1980.
- [74] R.L. COOK y S.R. TAYLOR, *Corrosion* 56 (2000) 321-333.
- [75] K. KUROSAWA y T. FUKUSHIMA, *Corros. Sci.* 29 (1986) 1103-1114.
- [76] G.Y. YAKIMENKO, *Prot. Met.* 13 (1977) 101-123.
- [77] G.D. WILCOX y D.R. GABE, *Br. Corros. J.* 22 (1987) 254-263.
- [78] L. ANICAI, A. PETICA y A. MEGHEA, *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Budapest, Hungría, 2000, Diamond Congress KFT (Ed.), Budapest, Hungría, 2000, p. 124.
- [79] B.R.W. HINTON, *Proc. J. Met. Alloys* 3 (1991) 4-18.
- [80] A.J. DAVENPORT, A.J. ALDYKIEWICZ, H.S. ISAACS y A.M. KENDING, *Proc. Symp. on X-ray methods in Corrosion and Interfacial Electrochemistry*, 92, 1992, pp. 306-317.
- [81] A.J. DAVENPORT, A.M. KENDING y H.S. ISAACS, *Corros. Sci.* 34 (1986) 41-49.
- [82] D. DAILEY, *Proc. Aluminium Finishing Seminar*, vol. 2, The Aluminium Soc., St. Louis, EE. UU., 1982, pp.315-320.
- [83] H. ISHII, O. FURUYAMA y S. TANAKA, *Met. Finish.* 91, 4 (1993) 21-29.
- [84] X.H. PEBERE, N. DABOSI y F. PALAPRAT, *Galvallo-Organico* 659 (1995) 760-768.
- [85] A. BITTNER, *Surf. Coat. (Australia)* (1990) 6-11.
- [86] I. SUZUKI, *Corrosion-Resistant Coating Technology*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, EE. UU., 1989, pp. 56-64.
- [87] J.W. BIBBER, *U.S. Patent*, 4,711,677, December, 1987.
- [88] J.W. BIBBER, *U.S. Patent*, 4,755,244, July, 1988.
- [89] J.W. BIBBER, *Met. Finish.* 91, 12 (1993) 46-59.
- [90] T.R. GULLINGER, R.G. BUCHHEIT, M.J. KELLY, F. MANSFELD, G. MURPHREE y R. TAYLOR, *Chromate Replacements in Light Metal Finishing*, Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 1993.
- [91] S.J. SPADAFORA, *Non-chromated Surface Pretreatments for Aluminum*, Report N° NADC 92077-60, Naval Air Warfare Center Aircraft Division, Warminster, Pennsylvania, EE. UU., 1992.
- [92] H.L. FAIGEN, *U.S. Patent*, 3,912,548, October, 1975.
- [93] D.Y. DOLLMAN y T.J. O'GRADY, *U.S. Patent*, 4,191,596, March, 1980.
- [94] S.S. GROFFMAN, *Met. Finish.* 83, 5 (1985) 41-49.
- [95] P.J. HEYES, *European Patent*, 0021602, July, 1981.
- [96] P.L. BONORA, *Pitture Vernici Eur.* (1994) 33-34.
- [97] E.P. PLUEDDEMAN, *Treatise on Coatings*, vol.1, R.R. Meyers and J.S. Long (Eds.), Marcel Dekker, New York, EE. UU., 1972, pp. 381-420.
- [98] E.P. PLUEDDEMAN, *Adhesión Aspects of Polymeric Coatings*, Mittal, K.L. (Ed.), Plenum Press, New York, EE. UU., 1983, pp. 363-411.
- [99] B.R.W. HINTON, *Proc. of Joint IMMA, ACA, AIMF Conference*, Gold Coast, Australia, 1989.
- [100] P. WALKER, *J.O.C.C.A.* 65 (1982) 415-423.
- [101] P. WALKER, *J.O.C.C.A.* 66 (1983) 188-196.
- [102] Cleveland Society for Coatings Technology Technical Committee, *J. Coat. Technol.* 51, 653 (1979) 53.
- [103] M.W. HOLLOWAY y P. WALKER, *J.O.C.C.A.* 47 (1964) 812-830.
- [104] P. WALKER, *J. Coat. Technol.* 52, 670 (1980) 49-56.
- [105] A. FRANQUET, V. SUBRAMANIAN, H. TERRY, W.J. VAN OOIJ y J. VERECKEN, *Eurocorr '98*, Utrecht, Holanda, The European Federation of Corrosion, Frankfurt, Alemania, 1998, pp. 1-7.
- [106] R.G. BUCHHEIT y G.E. STONER, *Electrochemical Society Meeting*, The Electrochemical Soc., Honolulu, EE. UU., 1993, pp. 1-6.
- [107] R.G. BUCHHEIT, C.A. DREWIEN, J.L. FINCH, G.E. STONER, *Corrosion '94*, NACE, Baltimore, EE. UU., 1994.
- [108] R.G. BUCHHEIT, C.A. DREWIEN, M.A. MARTINEZ y G.E. STONER, *Annual Meeting and Exhibitions of the Minerals, The Minerals, Metals and Materials Society*, TMS, Las Vegas, EE. UU., 1995.
- [109] R.G. BUCHHEIT y C.A. DREWIEN, *Corrosión Protection by Coatings and Surface Modifications*, 1996, pp. 212-220.
- [110] G. SUGERMAN y S.J. MONTE, *Corrosion '88*, NACE, St. Louis, Missouri, EE. UU., 1988.
- [111] R.L. LEROY, *Corrosion* 34, 4 (1978) 113-120.
- [112] D.G. ALTENPOHL, *Corrosion* 18, 4 (1992) 143-152.
- [113] R.A. PIKE y F.P. LAMM, *Int. J. Adhesions Adhes.* 26 (1986) 171-179.
- [114] R.A. PIKE y F.P. LAMM, *Adhesives Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments*, Lieng-Huong Lee (Ed.), Plenum Press, New York, EE. UU., 1988, pp. 141-169.

- [115] R.A. PIKE, *Int. J. Adhesions Adhes.* 6 (1986) 21-28.
- [116] C. BARNES, J.J.B. WARD, T.S. SEHMBHI y V.E. CARTER, *Trans IMF* 60 (1982) 45-51.
- [117] T.S. SEHMBHI, C. BARNES y J.J.B. WARD, *Aluminium Treatment* (1984) 55-58.
- [118] B. LIU, *Mater. Prot.* 25 (1992) 16-22.
- [119] N.N. GREENWOOD y A. EARNSHAW, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, 1984, pp. 1437-1462.
- [120] T.J. HALEY, *J. Pharm. Sci.* 54 (1963) 633-640.
- [121] DHHS-NIOSH, *Reg. of Toxic Effects of Chemical Substances*, 86, 103, DHHS-NIOSH Pub., Washington, EE. UU., 1986.
- [122] P.H. WALD y V.A. MODE, *Pub. Lawrence Livermore National Laboratory*, UCID-21823 Rev. 1, California, EE. UU., (1990).
- [123] T.J. HALEY, *Health Phys.* 61 (1991) 809-817.
- [124] G.K. MUECKE y P. MÖLLER, *Sci. Amer.* 258 (1988) 72-81.
- [125] S.R. TAYLOR, *Geochim. Cosmochim. Acta* 28 (1964) 1273-1287.
- [126] P.J. FALCONNET, *J. Alloys Comp.* 192 (1993) 114-123.
- [127] B.R.W. HINTON, D.R. ARNOTT y N.E. RYAN, *Metals Forum* 7 (1984) 211-221.
- [128] B.T. KILBOURN, *A Lanthanide Lantanology*, Molycorp, Part I, Inc White Plains, New York, EE. UU., 1993, pp. 36-44.
- [129] B.R.W. HINTON, D.R. ARNOTT y N.E. RYAN, *Mater. Forum* 9 (1986) 162-173.
- [130] B.R.W. HINTON, D.R. ARNOTT y N.E. RYAN, *Asia Pacif. Interfinish'86 Conf.*, Hobart, Australia, 1986.
- [131] W. NEIL y C. GARRAD, *Corrosion* 50 (1994) 215-222.
- [132] S. LIN, H. SHIH y F. MANSFELD, *Corros. Sci.* 33 (1992) 1331-1349.
- [133] F. MANSFELD, S. LIN, S. KIM y H. SHIH, *Proc. EuroCorr'87*, Karlsruhe, Alemania, 1987, p. 713.
- [134] F. MANSFELD, S. LIN, S. KIM y H. SHIH, *Corr. Sci.* 27 (1987) 997-1010.
- [135] F. MANSFELD, S. LIN, S. KIM y H. SHIH, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1123-1137.
- [136] F. MANSFELD, S. LIN, S. KIM y H. SHIH, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 78-82.
- [137] L. WILSON y B.R.W. HINTON, *Australian Patent P10649*, March, 1987.
- [138] A.E. HUGHES, K.J. NELSON, R.J. TAYLOR, B.R.W. HINTON, M.J. HENDERSON, L. WILSON y S.A. NUGENT, *International Patent Application N° PCT/AU94/00539*, *International Patent N° WO95/08008*.
- [139] B.R.W. HINTON, A. HUGHES, R. TAYLOR, M. HENDERSON, K. NELSON y L. WILSON, *Proc. 13th International Corrosion Conference*, vol 3, Melbourne, Australia, 1996, ACA Inc. Calyton, Australia, 1996.
- [140] C. OLIVEIRA, J.C.S. FERNANDES, M.G.S., FERREIRA, A. GORUPPA y R. SHORT, *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Budapest, Hungría, 2000, Diamond Congress KFT (Ed.), Budapest, Hungría, 2000, p. 144.
- [141] F.M. SEON, *J. Less-Common. Met.* 148 (1989) 73-76.
- [142] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M. MARCOS, J. PÉREZ y M.A. RODRÍGUEZ CHACÓN, *Mater. Sci. Forum* 298-292 (1998) 567-572.
- [143] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.A. CAUQUI, M. MARCOS, M.A. RODRÍGUEZ y J.M. RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, *J. Alloys Compounds* 250 (1997). 455-460.
- [144] M.A. ARENAS, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J., DE DAMBORENEA y M. MARCOS, *Corros. Sci.* (2001) 157-170.
- [145] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA y M. MARCOS, *European Research Conferences: Surface Engineering for Protection of Metals and Alloys*, Granada, Spain, 1998.
- [146] M. BETHENCOURT, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias del Mar, Universidad de Cádiz, 1999.
- [147] F. MANSFELD y V. WANG, H. SHIH, *J. Electrochem. Soc.* 138, 12 (1991) L74
- [148] F. MANSFELD y V. WANG, *Br. Corros. J.* 29 (1994) 194-207.
- [149] K.R. BALDWIN, M.C. GIBSON, P.L. LANE y C.E.J. SMITH, *Proc. 7th Europ. Symp. on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italia, 1990, p. 771.
- [150] M.W. KENDING y C. THOMAS, *J. Electrochem. Soc.* 139, 11 (1992) L103.
- [151] C.B. BRESLIN, M. GEARY, *Corrosion* 54 (1998) 964-977.
- [152] H. ARDELEAN, M.B. IVES, C. FIAUD y P. MARCUS, *Proc. Eurocorr'99*, Aachen, Alemania, 1999, G. Schmitt y M. Schulze, Dechema e. V., EFC, GfKORR.e.V., Frankfurt, Alemania, 1999, p. 120.
- [153] H. ARDELEAN, C. FIAUD, M.B. IVES y P. MARCUS, *Proc. Eurocorr'99*, Aachen, Alemania, 1999, G. Schmitt y M. Schulze, Dechema e. V., EFC, GfKORR.e.V., Frankfurt, Alemania, 1999, p. 121.
- [154] A.L. RUDD, C.M. BRESLIN, F. MANSFELD, *Corros. Sci.* 42 (2000) 275-283.
- [155] M.F. MONTEMENOR, A.M.P. SIMOES, H. EDWARDS y M.G.S. FERREIRA, *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Budapest, Hungría, 2000, Diamond congress KFT (Ed.), Budapest, Hungría, 2000, p.155.
- [156] S. BERNAL, F.J. BOTANA, J.J. CALVINO, M.A. CAUQUI, M. MARCOS, J.A. PÉREZ y H. VIDAL, *J. Alloys Comp.* 225 (1995) 638-643.
- [157] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M. MARCOS, J. PÉREZ y M.A. RODRÍGUEZ, *Rev. Metal. (Madrid)* 33 (1997) 363-369.
- [158] A. YOSHIDA, H. KANEKO y T. OGINO, *European Patent*, 152,287, October, 1985.
- [159] Y. ISOBE, S. TANAKA y F. HINE, *Boshoku Gijutsu* 39 (1990) 185-192.
- [160] C. CASENAVE, N. PÉBERE y F. DABOSI, *Mater. Sci. Forum* 192-194, 1995, p. 599-610.
- [161] L. GARRIGUES, N. PEBERE, F. DABOSI, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1209-1215.