

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 789**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/56** (2006.01)

**C25D 5/10** (2006.01)

**C25D 5/48** (2006.01)

**C25D 5/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2013 E 13161011 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2784188**

54 Título: **Proceso para la protección frente a la corrosión de materiales que contienen hierro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.08.2015**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Erasmusstrasse 20**  
**10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**DINGWERTH, DR. BJÖRN y**  
**KRÜGER, MIKE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 543 789 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la protección frente a la corrosión de materiales que contienen hierro

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la obtención de una superficie negra de cinc-níquel sobre un sustrato hecho de un material que contiene hierro que proporciona al sustrato protección frente a la corrosión.

### 10 **Antecedentes de la invención**

La aplicación de soluciones de revestimiento por conversión para hacer que una superficie se vuelva negra es una técnica habitual que se aplica de forma generalizada a capas de cinc y de aleaciones de cinc que incluyen capas de cinc-cobalto, cinc-níquel y cinc-hierro. Las capas de cinc y de aleaciones de cinc se pueden aplicar mediante galvanización por inmersión en caliente, pero lo más habitual es que se apliquen mediante galvanoplastia en soluciones de galvanoplastia.

Los revestimientos de conversión aplicados a una capa de cinc o de aleación de cinc que producen una superficie negra son habituales en la materia y comprenden un complejo básico de cromo (III) y un agente de oxidación en una solución ácida.

Estas formulaciones, también denominadas pasivados forman una capa de pasivación a base de cromo (III) con partículas de pigmento negro generadas *in situ*. Las capas a base de complejo de cromo (III) incrementan la protección frente a la corrosión ya proporcionada por la capa de cinc o de aleación de cinc y los pigmentos negros en la capa de pasivación hacen que la superficie del sustrato recubierto se vuelva negra. La protección frente a la corrosión adicional proporcionada por la capa de pasivado de cromo (III) está generada por una función de barrera que retrasa el acceso de toda solución corrosiva a la capa de cinc o de aleación de cinc.

Desafortunadamente, las capas pigmentadas negras de pasivado no aportan la misma protección frente a la corrosión que se encuentra en capas pasivadas no pigmentadas, las denominadas capas pasivadas transparentes o iridiscentes. Los pigmentos negros no contribuyen a la protección frente a la corrosión y en cierta medida pueden interferir con la función de barrera.

Esto da lugar a una estructura más permeable de la capa de pasivado negro que a su vez produce una formación más temprana de corrosión blanca no deseada sobre la superficie (óxido blanco). Esos productos blancos de la corrosión sobre la superficie forman una capa delgada y densa que mejora la función de barrera de la capa pasivada y por tanto dan lugar a una auto-inhibición de la corrosión que normalmente se detiene al nivel de una cubierta blanca nebulosa y delgada con productos de corrosión. La apariencia óptica de dicha superficie negra ya no es suficiente después de la formación de óxido blanco.

Este efecto se puede observar en particular sobre la superficie de capas de aleación de cinc-níquel pasivadas negras que normalmente tienen una concentración de níquel del 12 al 15 % en peso. El intervalo de concentración de níquel se selecciona para obtener la mejor resistencia catódica a la corrosión para sustratos hechos de materiales que contienen hierro a una velocidad de corrosión suficientemente lenta para alcanzar las 720 horas para la corrosión de hierro (formación de óxido rojo) a un espesor de 8  $\mu\text{m}$  de la capa de aleación de cinc-níquel como se determina en el ensayo de pulverización de sal neutra de acuerdo con la norma ISO 9227 NSS. No obstante, el óxido blanco ya formado en una fase temprana altera la apariencia óptica de la superficie negra de una forma no deseada mediante la formación, por ejemplo, de una neblina blanca.

Una concentración más elevada de níquel en la capa de aleación de cinc-níquel inevitablemente da lugar a una corrosión roja prematura debido a corrosión galvánica localizada con un potencial de protección catódica muy bajo o nulo. Normalmente, dicho sustratos cubiertos con una capa de aleación de cinc-níquel de > 16 % en peso de níquel experimentan muy pronto corrosión roja puntual que hace inútil dicha alta concentración de níquel en una capa de aleación de cinc-níquel.

### 55 **Objetivo de la presente invención**

El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la protección frente a la corrosión a base de capas de aleación de cinc-níquel que proporciona una mayor resistencia a la corrosión a sustratos hechos de materiales que contienen hierro y al mismo tiempo proporciona y mantiene una apariencia negra homogénea y deseable.

### **Sumario de la invención**

65 El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato que contiene hierro de acuerdo con la presente invención comprende, en este orden, las etapas de

- (i) proporcionar un sustrato hecho de un material que contiene hierro,
- (ii) galvanoplastia sobre dicho sustrato de una primera capa de aleación de cinc-níquel que tiene una concentración de níquel en el intervalo del 6 al 15 % en peso;
- (iii) sobre ella, la galvanoplastia de una segunda capa de aleación de cinc-níquel que tiene una concentración de níquel en el intervalo del 12 al 30 % en peso sobre la primera capa de aleación de cinc-níquel con la condición de que la concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel sea superior a la concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel, y
- (iv) depositar una capa de pasivación negra sobre la segunda capa de aleación de cinc-níquel.

El sustrato obtenido mediante el proceso de acuerdo con la presente invención tiene una superficie negra homogénea y uniforme y una mayor resistencia a la corrosión.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la protección frente a la corrosión de sustratos que tienen una apariencia negra. Los sustratos habituales son, por ejemplo, pinzas de freno y sujeciones. El sustrato está hecho de un material metálico, preferentemente una aleación que contiene hierro tal como hierro colado (hierro y aleaciones ferrosas que comprenden preferentemente carbono y/o silicio como principales elementos aleantes).

El sustrato se limpia antes de cualquier procedimiento de galvanoplastia con métodos convencionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, limpiadores que comprenden un tensioactivo, limpiadores ácidos y similares así como la aplicación de radiación ultrasónica o corriente eléctrica durante la limpieza se pueden adaptar al sustrato a someter a galvanoplastia mediante el proceso de acuerdo con la presente invención.

Los electrolitos ácidos acuosos de cinc-níquel para la deposición de una primera capa de aleación de cinc-níquel y una segunda capa de aleación de cinc-níquel adecuados para el proceso de acuerdo con la presente invención comprenden iones de cinc en una concentración que oscila preferentemente entre 0,1 y 100 g/l, más preferentemente entre 5 y 60 g/l y lo más preferentemente entre 20 y 35 g/l. Las fuentes adecuadas de iones de cinc son, por ejemplo, óxido de cinc, cloruro de cinc, sulfato de cinc, fluoroborato de cinc, acetato de cinc y sus mezclas.

Los electrolitos de cinc-níquel de la presente invención además comprenden iones de níquel con concentraciones que oscilan preferentemente entre 0,1 y 60 g/l, más preferentemente entre 10 y 50 g/l, y lo más preferentemente entre 25 y 35 g/l. Las fuentes de iones de níquel comprenden hidróxido de níquel, sales inorgánicas de níquel, y sales orgánicas de níquel. En una realización, la fuente de níquel incluye uno o más de hidróxido de níquel, sulfato de níquel, carbonato de níquel, sulfato de amonio y níquel, sulfamato de níquel, acetato de níquel, formato de níquel, bromuro de níquel, y cloruro de níquel.

En una realización, el ion de cinc y el ion de níquel están presentes a concentraciones suficientes para depositar una aleación de cinc-níquel que comprende un contenido de níquel entre el 6 y el 30 % en peso de la capa de aleación de cinc-níquel.

La concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel preferentemente oscila entre el 6 y 15 % en peso, más preferentemente entre el 10 y el 15 % en peso, y lo más preferentemente entre el 12 y el 15 % en peso. La concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel preferentemente oscila entre el 12 y el 30 % en peso, más preferentemente entre el 13 y el 20 % en peso y lo más preferentemente entre el 15 y el 18 % en peso. La concentración de níquel en la primera y segunda capas de aleación de cinc-níquel se selecciona a partir de dichos intervalos de concentración con la condición de que la concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel sea superior a la concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel.

La concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel preferentemente es del 50 al 99 %, más preferentemente del 60 al 95 % y lo más preferentemente del 70 al 90 % de la concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel.

Estos intervalos se explican en profundidad con el siguiente ejemplo: la concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel depositada en el Ejemplo 3 es del 13 % en peso y la concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel en el mismo ejemplo es del 16,5 % en peso. Por tanto, la concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel representada en porcentaje en peso era el 79 % de la concentración de níquel de la segunda capa de aleación de cinc-níquel.

Los electrolitos de cinc-níquel de la invención además contienen un componente ácido en cantidad suficiente para dotar al baño de un pH ácido. El baño ácido de galvanoplastia preferentemente tiene un valor de pH en el intervalo de 0,5 a 6,5, más preferentemente del 1 a 6, y lo más preferentemente de 1 a 5.

Los electrolitos de cinc-níquel incluyen cualquier ácido orgánico o inorgánico adecuado o una de sus sales adecuadas. En una realización, los electrolitos de cinc-níquel comprenden uno o más de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, un ácido sulfónico aromático tal como ácidos bencenosulfónicos sustituidos o no sustituidos, ácidos toluenosulfónicos, y ácidos sulfónicos aromáticos relacionados y similares, ácidos metanosulfónicos y ácidos alquilsulfónicos similares, un ácido policarboxílico tal como ácido cítrico, ácido sulfámico, ácido fluorobórico o cualquier otro ácido capaz de proporcionar un pH ácido adecuado. Se puede usar el propio ácido o una de sus sales adecuadas, según sea necesario, por ejemplo, para obtener el pH y la fuerza iónica deseados.

Los electrolitos de cinc-níquel de la invención además comprenden uno o más agentes de complejación. El uso de agentes de complejación y otros aditivos orgánicos es muy conocido en la materia y se describen agentes de complejación adecuados, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 2005/0189231 A1.

Preferentemente, el electrólito ácido acuoso de cinc-níquel para la deposición de la primera capa de aleación de cinc-níquel y el segundo electrólito ácido acuoso de cinc-níquel para la deposición de la segunda capa de aleación de cinc-níquel carecen ambos de amoníaco y sus sales.

En una realización de la presente invención, la primera capa de aleación de cinc-níquel se deposita a partir de un primer electrólito ácido de cinc-níquel y la segunda capa de aleación de cinc-níquel se deposita a partir de un segundo electrólito ácido de cinc-níquel que es diferente del primer electrólito ácido de cinc-níquel.

En otra realización preferida de la presente invención, se usa la misma composición de electrólito (ácido) de cinc-níquel en términos de concentración de los componentes principales tales como iones de cinc e iones de níquel para la deposición de la primera capa de aleación de cinc-níquel en un primer tanque y la deposición de la segunda capa de aleación de cinc-níquel en un segundo tanque. La mayor concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel se obtiene modificando el valor de pH del electrólito de cinc-níquel con respecto al electrólito de cinc-níquel usado para la deposición de la primera capa de aleación de cinc-níquel y/o ajustando la temperatura del electrólito de cinc-níquel en consecuencia, después de observar que los electrolitos ácidos de la aleación de cinc-níquel a base de cloruro depositan una mayor concentración de Ni en la capa de aleación de cinc-níquel con el incremento de la temperatura y/o la reducción del pH. En esta realización preferida no es necesario el aclarado del sustrato, por ejemplo, con agua entre las etapas (ii) y (iii). Por tanto, se puede reducir la cantidad de agua residual.

En el proceso de acuerdo con la presente invención, la deposición de la primera capa de aleación de cinc-níquel y la segunda capa de aleación de cinc-níquel preferentemente se realiza a una densidad de corriente en el intervalo de 0,01 a 150 A/dm<sup>2</sup>, más preferentemente de 0,5 a 25 A/dm<sup>2</sup> y lo más preferentemente de 1 a 10 A/dm<sup>2</sup>. Las etapas (ii) y (iii) del proceso de acuerdo con la presente invención se pueden realizar a temperatura ambiente, o a una temperatura inferior o superior. En una realización, las etapas del proceso de galvanoplastia preferentemente se pueden realizar a una temperatura en el intervalo de 10 a 90 °C, más preferentemente de 15 a 45 °C, y lo más preferentemente de 25 a 40 °C.

El espesor global (combinado) de ambas capas de aleación de cinc-níquel preferentemente oscila entre 4 y 30 µm, más preferentemente entre 5 y 20 µm y lo más preferentemente entre 6 y 15 µm. La relación de espesores (espesor de la primera capa de aleación de cinc-níquel:espesor de la segunda capa de aleación de cinc-níquel) preferentemente oscila entre 1:1 y 9:1.

Preferentemente, el sustrato se aclara, por ejemplo, con agua después de la deposición de la segunda capa de aleación de cinc-níquel.

A continuación, se deposita una capa de pasivado negro sobre la segunda capa de aleación de cinc-níquel. La capa de pasivado negro preferentemente se deposita a partir de una solución de tratamiento acuosa que comprende iones de cromo (III), un agente de complejación y un agente oxidante. Dichas soluciones de tratamiento preferentemente son ácidas y más preferentemente tienen un valor de pH en el intervalo de 1 a 4.

Fuentes adecuadas para los iones de cromo (III) son sales de cromo (III) solubles en agua. La concentración de iones de cromo (III) en la solución preferentemente oscila entre 20 y 400 mmol/l.

Agentes de complejación adecuados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos y/o sus sales, e iones fluoruro. También se pueden utilizar, como agentes de complejación, mezclas de dos ácidos carboxílicos diferentes o sus sales. También se pueden usar, como agentes de complejación, ácidos carboxílicos o sus sales que comprenden un grupo polar adicional tal como un grupo -OH, -SO<sub>3</sub>H, -NH.

El al menos un agente oxidante preferentemente se selecciona entre iones nitrato, nitrocompuestos aromáticos, N-óxidos de piridina, N-óxidos de morfolina y p-benzoquinona. Lo más preferentemente, el agente oxidante son iones de nitrato.

Una solución de tratamiento preferida para la deposición de una capa de pasivado negro sobre la segunda capa de aleación de cinc-níquel se desvela en el documento de Estados Unidos 2010/0133113 A1.

5 La temperatura de la solución de tratamiento preferentemente se mantiene en un intervalo de temperatura de 20 a 60 °C, más preferentemente de 20 a 40 °C y lo más preferentemente de 20 a 30 °C durante la deposición de la capa de pasivado negro. El sustrato preferentemente se pone en contacto con la solución de tratamiento durante 10 a 180 segundos, más preferentemente durante 30 a 90 segundos y lo más preferentemente durante 45 a 90 segundos.

10 En una realización de la presente invención, el sustrato que tiene una primera capa de aleación de cinc-níquel, una segunda capa de aleación de cinc-níquel y una capa de pasivado negro unidas sobre el mismo se trata adicionalmente con una o más soluciones de tratamiento para depositar al menos una capa adicional seleccionada entre una capa de sellado y una capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado sobre la capa de pasivado negro obtenida en la etapa (iv). Las capas de pasivación que contienen cromo (III) no pigmentado tienen una apariencia óptica transparente o iridiscente.

15 Por ejemplo, una capa de sellador se deposita directamente sobre la capa de pasivado negro obtenida en la etapa (iv), o una capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado se deposita sobre la capa de pasivado negro obtenida en la etapa (iv), o una capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado se deposita sobre la capa de pasivado negro obtenida en la etapa (iv) y a continuación una capa de sellado se deposita sobre la capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado.

20 La capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado preferentemente se deposita sobre la capa de pasivado negro obtenida en la etapa (iv) a partir de una solución de tratamiento que comprende iones de cromo (III) y un compuesto que contiene fósforo tal como ácido fosfórico o una de sus sales, un fosfato orgánico, un fosfonato orgánico o mezclas de las sustancias anteriormente mencionadas. Dichas soluciones de tratamiento normalmente carecen de un agente oxidante fuerte (tal como iones nitrato) que es un ingrediente obligatorio de las soluciones de tratamiento para la deposición de una capa de pasivado negro en la etapa (iv) del proceso de acuerdo con la presente invención.

25 El color de la capa de pasivado negro subyacente obtenida en la etapa (iv) se mantiene cuando sobre ella se deposita una capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado.

30 Una composición de tratamiento preferida para la deposición de una capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado sobre la capa de pasivado negro obtenida en la etapa (iv) se desvela en el documento de Estados Unidos 2010/0180793 A1.

35 La capa de sellado opcional preferentemente es una capa de sellado inorgánica. Dicha capa de sellado se puede depositar a partir de soluciones que comprenden ingredientes de formación de película tales como organosilanos (tri- y tetra-alcóxidos de silicio), otros alcóxidos metálicos/metales de transición, silicatos inorgánicos, y silicio. Dichas soluciones y sus usos son conocidos en la técnica.

Una solución preferida para la deposición de una capa de sellado opcional se desvela en el documento de Estados Unidos 6.478.886 B1.

40 El proceso de acuerdo con la presente invención proporciona protección frente a la corrosión a sustratos que contienen hierro, en particular a sustratos hechos de hierro colado que mantiene un color negro homogéneo y uniforme y una apariencia decorativa atractiva después de la aplicación sucesiva de una capa de pasivado negro y es suficiente tanto en términos de formación de óxido blanco como de óxido rojo de acuerdo con la norma ISO 9227 NSS. Dichas propiedades deseadas no se pueden obtener cuando se usa una única capa de aleación de cinc-níquel en combinación con una capa de pasivado negro unidas sobre el mismo (Ejemplos 1 y 2).

45 Es necesaria una primera capa de aleación de cinc-níquel que tiene una menor concentración de níquel en contacto directo con el sustrato que contiene hierro para conseguir una estabilidad suficiente frente a la formación de óxido rojo y es necesaria una segunda capa de aleación de cinc-níquel que tiene una mayor concentración de níquel encima de la primera capa de aleación de cinc-níquel para conseguir una estabilidad suficiente frente a la formación de óxido blanco.

### Ejemplos

50 La invención se ilustra en profundidad mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Procedimiento general:

55 Como material de sustrato se usó en todos los ejemplos un componente de freno hecho a partir de grafito esferoidal que contiene hierro colado. El sustrato se limpió antes de la galvanoplastia con métodos convencionales.

Se depositaron capas de cinc-níquel a partir de un electrolito ácido acuoso de cinc-níquel (Zinni® AC AF 210, un producto de Atotech Deutschland GmbH).

5 Los sustratos se enjuagaron con agua antes de la deposición de una capa de pasivado negro sobre la capa de aleación de cinc-níquel (sobre la segunda capa de aleación de cinc-níquel en el caso del Ejemplo 3) a partir de una solución de pasivado negro que comprende iones de cromo (III) y que tiene un valor de pH de 1,7 (Unifix® Ni 3-34 L, un producto de Atotech Deutschland GmbH) a 25 °C con un tiempo de inmersión de 60 s. Los sustratos se enjuagaron de nuevo y a continuación se sumergieron en una solución para después de la inmersión a base de cromo (III) no pigmentado que tiene un valor de pH de 5 (Tridur® Finish 300, un producto de Atotech Deutschland GmbH) a 50 °C con un tiempo de inmersión de 60 s.

15 Después de secar en un secador de aire caliente durante 2 minutos a 80 °C, los sustratos se sumergieron en una solución selladora a base de silicato inorgánico (Sealer 400 W, un producto de Atotech Deutschland GmbH) a 80 °C durante 60 min y a continuación se secaron durante 15 min a 80 °C en un secador de aire caliente.

Se aplicó un ensayo de pulverización de una sal neutra de acuerdo con la norma ISO 9227 NSS a sustratos obtenidos en todos los Ejemplos y se determinó el tiempo para la formación de óxido blanco y óxido rojo.

#### 20 Ejemplo 1 (comparativo)

Una sola capa de aleación de cinc-níquel con una concentración de níquel del 13 % en peso y un espesor promedio de 8 µm se depositó sobre el sustrato pasando el electrolito mencionado anteriormente a pH 5,2 y 35 °C.

25 La superficie del sustrato es de un negro homogéneo con un aspecto decorativo atractivo después de la aplicación sucesiva de la capa de pasivado negro, la capa que contiene cromo (III) no pigmentado y la capa de sellado.

Después de 24 h se pueden observar cantidades significativas de productos de corrosión blanco en todas las zonas de la superficie. Se observó óxido rojo después de 720 h.

#### 30 Ejemplo 2 (comparativo)

Una sola capa de aleación de cinc-níquel con una concentración de níquel del 16,5 % en peso y un espesor promedio de 8 µm se depositó sobre el sustrato pasando el electrolito mencionado anteriormente a pH 4,5 y 42 °C.

35 La superficie del sustrato es de un negro homogéneo con un aspecto decorativo atractivo después de la aplicación sucesiva de la capa de pasivado negro, la capa que contiene cromo (III) no pigmentado y la capa de sellado.

Después de 120 h aún no hay visibles productos de corrosión blancos en las superficies expuestas pertinentes. Se observaron manchas no deseadas de óxido rojo después de 480 h.

#### 40 Ejemplo 3 (invención)

45 Una primera capa de aleación de cinc-níquel con una concentración de aleación de níquel del 13 % en peso se depositó sobre el sustrato pasando el electrolito mencionado anteriormente a pH 5,2 y 35 °C. A continuación, sin aclarado intermedio, una segunda capa de aleación de cinc-níquel con una concentración de aleación de níquel del 16,5 % en peso se depositó sobre la primera capa de aleación de cinc-níquel pasando el electrolito mencionado anteriormente a pH 4,5 y 42 °C. El espesor total de ambas capas de aleación de cinc-níquel era de 8 µm.

50 La superficie del sustrato es de un negro homogéneo con un aspecto decorativo atractivo después de la aplicación sucesiva de la capa de pasivado negro, la capa que contiene cromo (III) no pigmentado y la capa de sellado.

Después de 120 h aún no hay visibles productos de corrosión blancos en las superficies expuestas pertinentes. No se observaron manchas de óxido rojo hasta 720 h.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato que contiene hierro que comprende, en este orden, las etapas de
- 5 (i) proporcionar un sustrato hecho de un material que contiene hierro,  
(ii) galvanoplastia sobre dicho sustrato de una primera capa de aleación de cinc-níquel que tiene una concentración de níquel en el intervalo del 6 al 15 % en peso;  
10 (iii) sobre ella, la galvanoplastia de una segunda capa de aleación de cinc-níquel que tiene una concentración de níquel en el intervalo del 12 al 30 % en peso sobre la primera capa de aleación de cinc-níquel con la condición de que la concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel sea superior a la concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel, y  
(iv) depositar una capa de pasivación negra sobre la segunda capa de aleación de cinc-níquel.
- 15 2. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato está hecho de hierro colado.
3. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel oscila entre el 10 y 15 % en peso.
- 20 4. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel oscila entre el 12 y el 15 % en peso.
- 25 5. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel oscila entre el 13 y el 20 % en peso.
- 30 6. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel oscila entre el 15 y el 18 % en peso.
- 35 7. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la primera capa de aleación de cinc-níquel y la segunda capa de aleación de cinc-níquel se depositan ambas a partir de un electrolito ácido de cinc-níquel.
- 40 8. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 7 en el que se usa el mismo electrolito ácido para depositar la primera capa de aleación de cinc-níquel y la segunda capa de aleación de cinc-níquel y en el que la concentración de níquel en ambas capas de aleación de cinc-níquel se ajusta modificando el valor de pH de uno o de los dos electrolitos ácidos y/o ajustando la temperatura del baño de galvanoplastia durante la deposición de uno o de los dos electrolitos ácidos.
- 45 9. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 7 en el que la primera capa de aleación de cinc-níquel se deposita a partir de un primer electrolito ácido de cinc-níquel y la segunda capa de aleación de cinc-níquel se deposita a partir de un segundo electrolito ácido de cinc-níquel que es diferente del primer electrolito ácido de cinc-níquel.
- 50 10. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel es del 50 al 99 % de la concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel.
- 55 11. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel es del 60 al 95 % de la concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel.
- 60 12. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la primera capa de aleación de cinc-níquel es del 70 al 90 % de la concentración representada en porcentaje en peso de níquel en la segunda capa de aleación de cinc-níquel.
- 65 13. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la capa de pasivación negra se deposita a partir de una solución acuosa ácida que comprende iones de cromo (III), un agente de complejación y un agente oxidante.

14. El proceso para la protección frente a la corrosión de un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que al menos una capa adicional seleccionada entre una capa de sellado y una capa de pasivación que contiene cromo (III) no pigmentado se deposita sobre la capa de pasivado negro obtenida en la etapa (iv).