

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.12.016

氯化钾无氰镀镉工艺的边界条件

郭崇武^{1*}, 詹兴刚², 王大铭³, 代朋民⁴, 杨强², 杨开迪²

(1.广州超邦化工有限公司, 广东 广州 510460; 2.贵州航天精工制造有限公司, 贵州 遵义 563000;
3.中航力源液压股份有限公司, 贵州 贵阳 550018; 4.中航工业贵州华烽电器有限公司, 贵州 贵阳 550006)

摘要: 介绍了氯化钾无氰镀镉工艺的研究开发过程, 依据实验室试验与生产实践制定了工艺边界条件。氯化镉 25 g/L~35 g/L, 氯化钾 80 g/L~140 g/L, PULIZIER NCC-617 AC 络合剂 100 g/L~140 g/L, PULIZIER NCC-617 Base 辅助剂 25 mL/L~30 mL/L, PULIZIER NCC-617 Bri 光亮剂 1.5 mL/L~2.5 mL/L, PULIZIER NCC-617 HCD 高区光亮剂 5 mL/L~10 mL/L, 镀槽温度 20 ℃~35 ℃, pH 值 7~9, 阴极电流密度 0.5 A/dm²~1.5 A/dm² (可放宽至 0.5 A/dm²~2.0 A/dm²), 阴极移动 2 m/min~4 m/min, 阳极采用镉的质量分数≥99.97%的镉板。在实验室制备钢铁表面无氰镀镉及六价铬彩色钝化样件, 进行中性盐雾试验 20 064 h 样件表面无白锈。本工艺在镀层耐蚀性方面取得了重大进步, 具有良好的应用前景。

关键词: 无氰镀镉; 氯化镉; 氯化钾; 络合剂; 光亮剂; 辅助剂; 边界条件; 镀层耐蚀性

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Boundary conditions for the cyanide-free potassium chloride cadmium plating

Guo Chongwu^{1*}, Zhan Xinggang², Wang Daming³, Dai Pengmin⁴, Yang Qiang², Yang Kaidi²,

(1. Guangzhou Ultra Union Chemicals Co., Ltd., Guangzhou 510460, China; 2. Guizhou Aerospace Seiko Manufacturing Co., Ltd., Zunyi 563000, China; 3. AVIC Liyuan Hydraulics Co., Ltd., Guiyang 550018, China; 4. AVIC Guizhou Huafeng Electric Appliance Co., Ltd., Guiyang 550006, China)

Abstract: The research and development process of cyanide-free potassium chloride cadmium plating was introduced. The boundary conditions of the process were established according to laboratory experiment and production practice. Cadmium chloride is 25 g/L-35 g/L, potassium chloride 8 g/L-140 g/L, PULIZIER NCC-617 AC complexing agent 100-140 g/L, PULIZIER NCC-617 Base adjuvant 25 mL/L-30 mL/L, PULIZIER NCC-617 Bri brightener 1.5-2.5 mL/L, PULIZIER NCC-617 HCD high zone brightener 5 mL/L-10 mL/L, plating bath temperature is 20 ℃-35 ℃, range of pH is 7-9, the cathode current density 0.5 A/dm²-1.5 A/dm² (can be relaxed to 0.5 A/dm²-2.0 A/dm²), the cathode moves 2-4 m/min, and the anode adopts cadmium plate with cadmium mass fraction ≥ 99.97%. The samples of cyanide-free cadmium plating and chromium-hexavalent color passivation on the surface of steel were prepared in the laboratory, and no white rust was found on the surface of the samples after the neutral salt spray test 20064 h. This process has made great progress in the corrosion resistance of the coating and has a good application prospect.

收稿日期: 2024-05-24

修回日期: 2024-06-12

作者简介: 郭崇武 (1960—), 男, 教授级高级工程师, 从事电镀添加剂与电镀工艺开发工作, email: chongwu.guo@ultra-union.com。

Keywords: cyanide-free cadmium plating; cadmium chloride; potassium chloride; complexing agent; brightener; adjuvant; boundary conditions; corrosion resistance of coating

根据国家发展改革委员会的《产业结构调整指导目录》(2011年),贵州省经济和信息化委员会颁布了《关于淘汰部分含有毒有害氰化物电镀工艺专题会议纪要》(黔经信专议[2013]67号),要求在2014年底淘汰氰化镀镉工艺。超邦化工受贵州省装备制造业协会表面工程分会和贵阳市表面工程行业协会的委托,于2014年立项研究开发了氯化钾无氰镀镉工艺^[1-2]。从2015年起该工艺先后在航天精工、华烽电器、中航力源等公司投入了规模化生产^[3-4]。在此过程中,超邦化工开发了分析氯化钾无氰镀镉溶液中配位剂的分光光度法^[5],超邦化工与中航力源合作开发了氯化钾无氰镀镉溶液中氯化镉的滴定分析方法^[6-7]。针对金属杂质的影响,超邦化工还先后开发了氯化钾无氰镀镉溶液中铜杂质、铅杂质和铁杂质的分析方法^[8-10]。至此,从工艺开发到镀液维护已经完成了氯化钾无氰镀镉工艺的基础研发工作。

随着氯化钾无氰镀镉工艺的应用,镀槽相继出现了一些故障问题。超邦化工与华烽电器、中航力源合作对镀槽故障进行了一系列的研究,对故障原理与处理措施进行了报道^[11-12],基本解决了氯化钾无氰镀镉槽的一般性故障问题。对于镀镉阳极存在锡杂质以及对镀槽的不良影响问题,中航力源与超邦化工合作研究了锡杂质影响的机理问题,并提出了采用氟化钠络合法络合四价锡的技术方案^[13],有效消除了锡杂质对镀槽的不良影响。

镉离子的毒性高,业界对镀镉废水的排放实施了严格的管控。针对氯化钾无氰镀镉配位剂抗氧化性强的特点,超邦化工与华烽电器合作开发了处理无氰镀镉废水的一种方法,用螯合沉淀法去除氯化钾无氰镀镉废水中的镉离子^[14],用生化降解法降低废水中的配位剂及有机添加剂的含量,处理结果满足GB 21900—2008标准中表2的要求。随后超邦化工又开发了氯化钾无氰镀镉和钝化混合废水的处理方法^[15],用二甲基二硫代氨基甲酸钠螯合沉淀法沉淀镉离子,并在pH为10~12的碱性条件下利用亚铁离子和钙离子的协同效应共同沉淀废水中的羧酸配位剂^[16-18]。从配离子中释放出的三价铬离子与螯合剂生成沉淀物,亚铁离子将六价铬还原成三价铬并生成沉淀物。然后用次氯酸钠破坏废水中的电

镀添加剂,降低化学需氧量(COD)。该处理工艺简单,成本低,出水能满足GB 21900—2008标准的排放要求。

在氯化钾无氰镀镉工艺的开发研究中,发现了该镀层具有超高的抗腐蚀性能。2021年超邦化工报道了一种具有超高耐蚀性的氯化钾镀镉防护层的制备工艺^[19],其镀层具有极高的耐蚀性,颠覆了业界对镀层耐蚀性的认知。近10年以来超邦化工与航空航天企业合作对氯化钾无氰镀镉进行了卓有成效的研究,超邦化工获得国家发明专利10件^[5, 20-28]。随着市场应用的增加,目前军方要求提供氯化钾无氰镀镉工艺边界条件的研究报告,为此,给出以下研究结果供业界参考。

1 氯化钾无氰镀镉工艺

1.1 工艺

氯化镉25 g/L~35 g/L,氯化钾80 g/L~140 g/L, PULIZIER NCC-617 AC络合剂100 g/L~140 g/L, PULIZIER NCC-617 Base辅助剂25 mL/L~30 mL/L, PULIZIER NCC-617 Bri光亮剂1.5 mL/L~2.5 mL/L, PULIZIER NCC-617 HCD高区光亮剂5 mL/L~10 mL/L,镀槽温度20℃~35℃,pH值7~9,阴极电流密度0.5 A/dm²~1.5 A/dm²(可放宽至0.5 A/dm²~2.0 A/dm²),阴极移动2 m/min~4 m/min,阳极采用镉的质量分数≥99.97%的隔板。

1.2 添加剂消耗量

PULIZIER NCC-617 Base辅助剂消耗量100 mL/(kA·h)~150 mL/(kA·h),PULIZIER NCC-617 Bri光亮剂30 mL/(kA·h)~200 mL/(kA·h),HCD高区光亮剂30 mL/(kA·h)~60 mL/(kA·h)。

2 边界条件的制定

2.1 氯化镉浓度

在氯化钾无氰镀镉溶液中,镉离子与有机酸配位剂生成的配离子能发生水解反应,形成包含镉离子、配位剂及氢氧根的沉淀物。实验室试验与生产实践表明,当氯化镉的浓度高于35 g/L时,镀液中就可能出现镉的沉淀物,这些沉淀物能与添加剂分子及其分解产物一同形成胶体颗粒悬浮在镀液中。电

镀中这些胶体颗粒吸附在镀层上影响镀层的钝化质量,导致钝化膜出现白点。为此,规定氯化镉质量浓度的工艺上限为35 g/L。

在267 mL赫尔槽内进行实验,0.5 A下施镀

20 min,然后测定试片上镀层的沉积速度,所得结果列于表1。试验表明,氯化镉小于25 g/L时镉的沉积速度较慢,使生产效率下降。为此,规定氯化镉质量浓度的工艺下限为25 g/L。

表1 氯化镉浓度对沉积速度的影响

Tab.1 Effect of cadmium chloride concentration on deposition rate

| 电流密度 $J_k/(A \cdot dm^{-2})$ | 至近端距离 L/cm | 镉的沉积速度 $v/(\mu m \cdot min^{-1})$ | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-----------------------------------|------|------|------|------|
| | | 镀液中氯化镉的浓度/(g·L ⁻¹) | | | | |
| | | 35 | 30 | 25 | 20 | 15 |
| 2.04 | 1 | 0.50 | 0.43 | 0.38 | 0.29 | 0.22 |
| 1.44 | 2 | 0.41 | 0.37 | 0.33 | 0.26 | 0.21 |
| 1.10 | 3 | 0.35 | 0.32 | 0.30 | 0.24 | 0.20 |
| 0.85 | 4 | 0.31 | 0.29 | 0.28 | 0.23 | 0.18 |
| 0.66 | 5 | 0.28 | 0.26 | 0.25 | 0.21 | 0.17 |
| 0.50 | 6 | 0.25 | 0.23 | 0.23 | 0.19 | 0.17 |
| 0.37 | 7 | 0.20 | 0.19 | 0.18 | 0.16 | 0.15 |
| 0.25 | 8 | 0.17 | 0.16 | 0.15 | 0.14 | 0.13 |
| 0.15 | 9 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.10 |

2.2 络合剂浓度

络合剂与氯化镉的质量浓度的比例是本工艺维护中的一个重要参数,其数值控制在3.8:1.0左右比较合适。当镀件形状比较复杂时,适当提高该比值可提高镀液的深镀能力。

PULIZIER NCC-617 AC络合剂由3种配位剂形成协同效应,3种配位剂与镉离子生成配离子后其沉积电位能达到一个合适的数值,从而在电镀中得到良好的镀镉层。络合剂含量偏低时,由于镀液的深镀能力降低而不利于低电流密度区镉的沉积;同时,高电流密度区的镀镉层还会出现粗糙现象。络合剂含量过低会导致镀件边角处的镀层粗糙甚至烧焦。络合剂含量偏高时镀层比较光亮,但会使镉的沉积速率下降,络合剂含量过高时低电流密度区镉的沉积速度太慢,甚至得不到镀镉层。基于此,规定络合剂质量浓度的工艺参数为100 g/L~140 g/L。

PULIZIER NCC-617 CPLX补给剂与PULIZIER NCC-617 AC络合剂的成分相同,但各成分之间的比值不同。在电镀中各成分的消耗速度有大有小,并不按PULIZIER NCC-617 AC络合剂中3种成分的比值消耗。实验室试验表明,3种成分的消耗速度接近PULIZIER NCC-617 CPLX补给剂中这3种成分的

比值。基于此,本工艺规定使用PULIZIER NCC-617 AC络合剂开缸,在生产中则补加PULIZIER NCC-617 CPLX补给剂。

2.3 氯化钾浓度

氯化钾在镀液中起导电盐作用,镀液的导电性随着氯化钾浓度的增加而升高。氯化钾具有盐析作用,会使一些有机化合物的溶解性下降。实验室试验表明,在氯化钾无氰镀镉溶液中,随着氯化钾浓度的升高,其盐析作用会促使镀槽中出现镉的沉淀物。在生产中当氯化钾高于200 g/L时,镀液中就会出现镉的沉淀物。为了避免镀液中产生镉的沉淀物,规定氯化钾质量浓度的工艺上限为140 g/L。

氯化钾浓度较高时镀液的均镀能力和深镀能力就高,反之就会降低镀液的均镀能力和深镀能力。赫尔槽试验表明,氯化钾的浓度不低于80 g/L时,对镀液的均镀能力和深镀能力没有明显影响。为此,规定氯化钾质量浓度的工艺下限为80 g/L。

2.4 光亮剂与辅助剂

PULIZIER NCC-617 Bri光亮剂和PULIZIER NCC-617 Base辅助剂必须配合使用才能达到预期的效果。在大量赫尔槽试验的基础上,本工艺确定PULIZIER NCC-617 Bri光亮剂的开缸量为1.5 mL/L~2.5 mL/L。光亮剂浓度过高时镀层夹杂光亮剂增加,

导致镀层出现脆性，光亮剂浓度严重过量会使阴极极化过大，低电流密度区镀层沉积太慢甚至无镀层。光亮剂浓度偏低时镀层光亮度变差，严重偏低会导致镀层粗糙。赫尔槽试验表明，PULIZIER NCC-617 Base 辅助剂添加量的范围较宽，在 25 mL/L~40 mL/L 的范围内镀槽都能正常工作。辅助剂低于 25 mL/L 时，赫尔槽试片镀层的光亮度下降，镀液走位能力偏低。辅助剂高于 40 mL/L 时，镀层中夹杂有机杂质的量增加，使镀层性能下降。基于以上因素并考虑到成本问题，规定 PULIZIER NCC-617 Base 辅助剂的开缸量为 25 mL/L ~ 30 mL/L。

2.5 高区光亮剂

PULIZIER NCC-617 HCD 高区光亮剂用于提镀件中高电流密度区镀层的光亮度，如果不添加高区光亮剂，高电流密度区的镀层时常会出现粗糙现象。赫尔槽试验表明，高区光亮剂添加量低于 5 mL/时其作用开始下降，达不到预期效果。高区光亮剂在

5 mL/L~20 mL/L 的范围内，随着高区光亮剂的增加镀层光亮度略有增加，在该范围内镀层光亮度均能满足产品的技术要求。综合考虑高区光亮剂的功能及成本因素，规定 PULIZIER NCC-617 HCD 高区光亮剂的工艺参数为 5 mL/L~10 mL/L。

2.6 电流密度

配制氯化钾无氰镀镉溶液，其中氯化镉 30 g/L，氯化钾 120 g/L，PULIZIER NCC-617 AC 络合剂 120 g/L，PULIZIER NCC-617 Base 辅助剂 27.5 mL/L，PULIZIER NCC-617 Bri 光亮剂 2.0 mL/L，PULIZIER NCC-617 HCD 高区光亮剂 7.5 mL/L，镀液温度 28 ℃，pH 为 8。在 267 mL 赫尔槽内进行试验，0.5 A 电流下施镀 20 min，试验结果列于表 2。从镀层外观看，电流密度在 0.15 A/dm²~2.04 A/dm² 范围内都能够得到较好的镀层，但电流密度低于 0.5 A/dm² 时镉的沉积速度太慢，不能满足生产要求。基于此，本工艺可确定电流密度的工艺参数为 0.5 A/dm²~2.0 A/dm²，较佳值为 0.5 A/dm²~1.5 A/dm²。

表 2 流密度对沉积速度和镀层外观的影响

Tab.2 Effect of current density on deposition rate and appearance of coating

| 电流密度 $J_k/(A \cdot dm^{-2})$ | 至近端距离 L/cm | 镉的沉积速度 $v/(\mu m \cdot min^{-1})$ | 镀层外观 |
|---------------------------------|-----------------|--------------------------------------|------|
| 2.04 | 1 | 0.43 | 光亮 |
| 1.44 | 2 | 0.37 | 光亮 |
| 1.10 | 3 | 0.32 | 光亮 |
| 0.85 | 4 | 0.29 | 光亮 |
| 0.66 | 5 | 0.26 | 光亮 |
| 0.50 | 6 | 0.23 | 光亮 |
| 0.37 | 7 | 0.19 | 光亮 |
| 0.25 | 8 | 0.16 | 光亮 |
| 0.15 | 9 | 0.13 | 光亮 |

2.7 镀槽温度

赫尔槽试验表明，PULIZIER NCC-617 氯化钾无氰镀镉工艺可以在 15 ℃~40 ℃ 的范围内工作。在 15 ℃ 下施镀，光亮剂添加量的范围变窄，光亮剂浓度偏高时会使得低电流密度区沉积速度明显变慢。在 40 ℃ 下施镀，光亮剂的消耗速度加快，需要增加光亮剂的添加量。综合考虑室温条件及成本因素，规定镀槽温度的工艺参数为 20 ℃~35 ℃。

2.8 阴极移动速度

阴极移动可以减小阴极表面镀液扩散层的厚

度，从而能够在一定程度上降低主盐浓度的下限。本工艺电流密度较小，其参数为 0.5 A/dm²~2.0 A/dm²（较佳值为 0.5 A/dm²~1.5 A/dm²），无需采用较高的阴极移动速度。基于此，本工艺规定阴极移动速度为 2 m/min~4 m/min，生产实践表明，该工艺参数满足电镀生产的实际需求。

2.9 阳极材料

PULIZIER NCC-617 氯化钾无氰镀镉溶液对铜、铅、锡等金属杂质的影响比较敏感，因此，阳极需要采用镉的质量分数≥ 99.97% 的镉板。

3 镀层性能

3.1 霉菌试验

用50 mm×100 mm×3 mm的钢铁试片按本工艺制备试验样件, 镀镉层厚度为12 μm , 采用六价铬低

铬彩色钝化。按GJB 150.9A—2009《军用装备实验室环境试验方法第10部分: 霉菌试验》进行霉菌试验28 d, 结果如图1所示, 样件表面长霉均为0级, 符合环境试验要求。

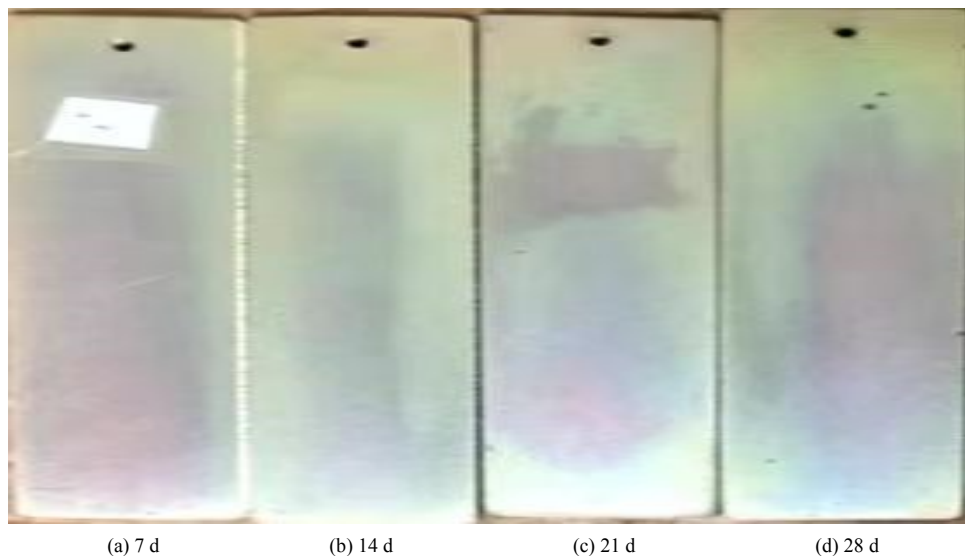


图1 氯化钾无氰镀镉试片 28 d 霉菌试验照片

Fig.1 Mold test photos of cyanide-free potassium chloride cadmium plating test plate for 28 d

3.2 盐雾试验

用50 mm×100 mm×3 mm的钢铁试片按本工艺制备试验样件, 镀镉层厚度为12 μm , 六价铬彩色钝化。按GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验 盐雾

试验》测试样件耐蚀性, 结果如图2所示。中性盐雾试验20 076 h后样件表面无白锈, 30 600 h后样件左下角有少许红锈出现。

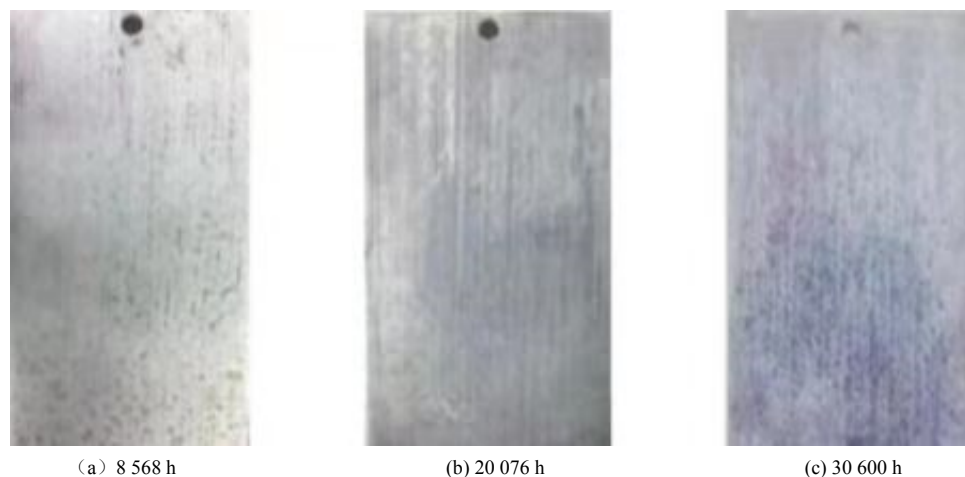


图2 氯化钾无氰镀镉试片中性盐雾试验照片

Fig. 2 Neutral salt spray test photos of cyanide-free potassium chloride cadmium plating test plate

3.3 镀层结合力

用50 mm×100 mm×3 mm的钢铁试片按本工艺制备试验样件, 镀镉层厚度为12 μm , 六价铬彩色钝化。按GB/T 5270—2005《金属基体上的金属覆盖层

电沉积和化学沉积层 附着强度试验方法评述》测试结合力, 将样件在加热炉中加热至300 $^{\circ}\text{C}$ 保温60 min后放入室温的水中冷却, 镀层无起泡和脱落, 满足标准要求。

4 结 论

氯化钾无氰镀镉层致密, 发挥了镀镉层潜在的高抗腐蚀性能, 其产品与技术为解决热带海洋的强腐蚀问题提供了新的技术方案。用氯化钾无氰镀镉代替氰化镀镉取得了良好的经济效益和社会效益, 随着氯化钾无氰镀镉工艺的不断改进以及国家对氰化物的进一步管控, 国内市场氯化钾无氰镀镉的份额将会得到持续增加。

参考文献

- [1] 郭崇武. 新型酸性无氰镀镉工艺的开发研究[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(5): 250-255.
- [2] 陈建瑞, 郭崇武. 无氰酸性镀镉在航空航天零部件上的应用[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(3): 23-24, 28.
- [3] 代朋民, 唐元. 新型无氰镀镉工艺的研究与应用[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(2): 35-38.
- [4] 王大铭, 郭崇武. 氯化钾无氰镀镉工艺的维护[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(23): 1099-1101.
- [5] 广州超邦化工有限公司. 氯化钾无氰镀镉溶液中羧酸类配位剂的分析方法[P]. 中国专利: 201710507952.6, 2020-03-24.
- [6] 郭崇武, 王小琴. 分析氯化钾无氰镀镉溶液中氯化镉的新方法[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(19): 1064-1066.
- [7] 王小琴, 郭崇武. 返滴定法测定氯化钾无氰镀镉溶液中氯化镉[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(3): 44-46.
- [8] 陈媚, 郭崇武, 黎小阳. 氯化钾无氰镀镉溶液中铜杂质的分析[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(3): 169-170.
- [9] 罗小平, 郭崇武, 洗翠玲. 原子吸收光谱法测定无氰镀镉溶液中的铅杂质[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(5): 265-266.
- [10] 郭崇武, 陈建锐, 李小花. 钛铁试剂分光光度法测定氯化钾无氰镀镉溶液中的铁杂质[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(24): 1325-1326.
- [11] 陈康, 郭崇武, 代朋民. 氯化钾无氰镀镉故障的处理措施[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(5): 257-259.
- [12] 郭崇武, 王小东. 氯化钾无氰镀镉故障分析与处理[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(23): 1271-1272.
- [13] 王大铭, 郭崇武. 锡杂质引起的氯化钾无氰镀镉故障及其排除方法[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(9): 435-436.
- [14] 郭崇武, 代朋民. 整合沉淀法去除氯化钾无氰镀镉废水中的镉离子[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(4): 190-192.
- [15] 黎小阳, 郭崇武. 氯化钾无氰镀镉和钝化混合废水的处理工艺[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(9): 570-572.
- [16] 郭崇武, 陈康. 用亚铁离子和钙离子协同沉淀柠檬酸盐镀镍废水中的配位剂[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(23): 225-228.
- [17] Guo C W, Lai H W. Method for integrated treatment of electroplating wastewater[P]. 美国专利: 11136254 B2, 2021-10-05.
- [18] Guo C W, Lai H W. Method for treatment of mixed electroplating wastewater without cyanide and phosphorus-containing reduction: US 11685681 B2[P]. 2027-06-27.
- [19] 赖免汶, 郭崇武, 陈媚, 等. 超高耐蚀性氯化钾镀镉防护层的制备[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(3): 1762-1766.
- [20] 广州超邦化工有限公司. 酸性无氰镀镉添加剂、镀液制备及电镀工艺[P]. 中国专利: 201610785483.X, 2018-06-28.
- [21] 广州超邦化工有限公司. 一种酸性无氰镀镉溶液中氯化镉的分析方法[P]. 中国专利: 201710507952.6, 2018-07-10.
- [22] 广州超邦化工有限公司. 一种不含 EDTA 的酸性无氰镀镉废水中镉离子的处理方法[P]. 中国专利: 201610710696.6, 2019-08-13.
- [23] 广州超邦化工有限公司. 一种适用于海洋强腐蚀环境下的金属表面镀层结构的制备方法[P]. 中国专利: 201711464894.X, 2019-07-12.
- [24] 广州超邦化工有限公司. 处理氯化钾无氰镀镉废水的方法[P]. 中国专利: 201810226367.3, 2021-12-24.
- [25] 广州超邦化工有限公司. 氯化钾无氰镀镉和钝化混合废水的处理方法[P]. 中国专利: 201810872068.7, 2022-02-01.
- [26] 广州超邦化工有限公司. 由锡杂质导致的氯化钾无氰镀镉故障的排除方法[P]. 中国专利: 201910117799.5, 2020-08-25.
- [27] 广州超邦化工有限公司. 一种铝合金基体上无氰镀镉镀层结构的制备方法[P]. 中国专利: 201810163069.4, 2023-12-29.
- [28] 广州超邦化工有限公司. 一种锌合金无氰镀镉环保型镀层结构的制备方法[P]. 中国专利: 201810134406.7, 2023-12-29.