

# 镁硼硅晶膜改性技术对镍-磷复合镀层组织性能的影响

王昕阳<sup>1</sup>, 刘谦<sup>1</sup>, 迟长啸<sup>2</sup>, 黄燕滨<sup>1</sup>, 杨鹤<sup>3</sup>, 张志刚<sup>4</sup>

(1.陆军装甲兵学院, 北京 100072; 2.中铁物资集团有限公司, 北京 100143;  
3.装备制造工程学校, 沈阳 110026; 4.沈阳智青科技有限公司, 沈阳 110026)

**摘要:** **目的** 通过研究镁硼硅晶膜改性技术对镍-磷复合镀层组织性能的影响, 开发并提升工业应用价值较高的非晶态镍-磷镀层。**方法** 采用镁硼硅晶膜改性处理技术, 在 45# 钢材上制备 Ni-P 化学镀层, 通过扫描电子显微镜等设备, 检测处理后镀层的微观形貌、组织结构和耐磨耐蚀性能, 结合镁硼硅水体活化表征, 分析镁硼硅晶膜改性技术对镍-磷镀层的强化机理。**结果** 相比传统的 Ni-P 镀层, 镁硼硅改性晶膜处理的 Ni-P 镀层表面平整, 分布均匀, 表面致密度明显提升, 摩擦因数减小了约 32%, 腐蚀电位正移 221 mV, 腐蚀电流为原来的 1/2, 腐蚀质量损失速率明显较低, 耐腐蚀性能更为优异。经过镁硼硅改性晶膜处理的水体分子团明显减小, 活性提升, 这说明经过处理后的水体易于溶解来自复合陶瓷中的硅石和硼素等物质, 在 Ni-P 镀层形成致密的晶膜, 提高镀层的综合防护性能。**结论** 经过镁硼硅晶膜改性处理后, Ni-P 镀层表面致密度和耐磨耐蚀性能有了明显的提升, 具有更为宽广的工业应用价值。

**关键词:** 镍-磷复合镀层; 镁硼硅晶膜改性技术; 水体活化; 耐磨耐蚀性能; 微观形貌

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2021)09-0119-06

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2021.09.018

## Effect of Modification and Corrosion Inhibition Technology on Microstructure and Corrosion Resistance of Nickel-phosphorus Composite Coating

WANG Xin-yang<sup>1</sup>, LIU Qian<sup>1</sup>, CHI Chang-xiao<sup>2</sup>, HUANG Yan-bin<sup>1</sup>, YANG He<sup>3</sup>, ZHANG Zhi-gang<sup>4</sup>

(1. Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China; 2. China Railway Materials Group Co., Ltd., Beijing 100143, China; 3. Equipment Manufacturing Engineering School, Shenyang 110026, China;  
4. Shenyang Zhiqing Technology Co., Ltd., Shenyang 110026, China)

**ABSTRACT:** The work aims to design and prepare amorphous nickel-Phosphorus coatings with high industrial application value by studying the influence of the modification technology of magnesium boron silicon crystal film on the microstructure and properties of nickel-phosphorus composite coatings. The magnesium boron silicon crystal film was prepared on the Ni-P

收稿日期: 2021-04-18; 修订日期: 2021-05-12

Received: 2021-04-18; Revised: 2021-05-12

作者简介: 王昕阳 (1995—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程、腐蚀防护和装备保障。

**Biography:** WANG Xinyang (1995—), Male, Ph.D. candidate, Research focus: surface engineering, corrosion protection and equipment support.

通讯作者: 刘谦 (1973—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程、腐蚀防护和特种加工。

**Corresponding author:** LIU Qian (1973—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering, corrosion protection and special processing.

引文格式: 王昕阳, 刘谦, 迟长啸, 等. 镁硼硅晶膜改性技术对镍-磷复合镀层组织性能的影响[J]. 装备环境工程, 2021, 18(9): 119-124.

WANG Xin-yang, LIU Qian, CHI Chang-xiao, et al. Effect of modification and corrosion inhibition technology on microstructure and corrosion resistance of nickel-phosphorus composite coating[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(9): 119-124.

chemical coating. The micro-morphology and corrosion properties of the coatings were studied by scanning electron microscope and other equipment. Combined with the water activation characterization, the strengthening mechanism of the Ni-P coating by the modification technology of magnesium boron silicon crystal film was analyzed. Compared with the traditional Ni-P coating, the Ni-P coating treated by the modification technology of magnesium boron silicon crystal film had a great surface density and uniform distribution. After treatment, the corrosion potential was shifted by 65.6 mV, the corrosion current was half of the original, and the corrosion weight loss rate was significantly lower. In addition, the size of Water cluster treated by modification technology of magnesium boron silicon crystal film were significantly reduced and the activity was improved, which indicated that the treated water was easy to dissolve materials such as silica and boron from composite ceramics, forming a dense crystal film in the Ni-P coating and improving the comprehensive protection performance of the coating. After the treatment of magnesium boron silicon crystal film modification technology, the surface density and wear resistance of Ni-P coating have been improved obviously, which has broader industrial application value.

**KEY WORDS:** nickel-phosphorus composite coating; modification technology of magnesium boron silicon crystal film; water activation; wear and corrosion resistance; micro-morphology

化学镀是一种依据氧化还原反应原理,利用强还原剂将金属离子从镀液中还原出来,使其沉积在基体表面形成致密镀层的方法,整个施镀过程不需要通电。在多种化学镀层中,Ni-P化学镀层凭借其优异的耐磨和耐腐蚀性能受到了广泛应用。化学复合镀是在化学镀的基础上,在镀液中添加不溶于水的微粒,使其与Ni、P共沉积,而获得综合性能优异的化学复合镀层。引入镀液中的不溶性粒子并不会与基体材料发生反应,只是镶嵌在反应生成的Ni-P合金中<sup>[1-6]</sup>。因此,复合镀层同时具有Ni-P合金和添加颗粒的特性,有针对性地提高了镀层的硬度、耐磨、耐高温和耐腐蚀等性能。

尽管Ni-P化学镀层能够对车辆及其零部件提供全方位的保护,但在盐渍污染多发的沿海地区,复杂严酷的外部环境会对车辆及其零部件表面造成损伤,且使用过程中表面附着的物质也会影响涂层性能的发挥<sup>[7-9]</sup>。车顶和车前方很容易被污染,被污染的涂层表面氧化速度很快,呈现出强酸性,并加速腐蚀的发生<sup>[10]</sup>。

镁硼硅晶膜改性技术又称水晶射膜技术,是通过复合陶瓷将自来水活化,使其融入改性析出的玻璃质物质,并在高压高速运动下,对撞在物体表面,将玻璃晶膜固定在基材缝隙中,形成极薄改性晶膜的表面处理技术。该技术不仅可以提高水的清洗能力,并可在表面形成一种极薄的玻璃质保护膜,从而提高清洗表面的硬度和耐腐蚀性能<sup>[11-12]</sup>。

在水体活化方面,镁硼硅晶膜改性技术可以将大分子团水变成小分子团水,提高水的溶解力和渗透力。首先,电气石具有明显的压电效应,易于在周边产生电场,打断水分子团之间的氢键,大大降低水体的缔合度<sup>[13]</sup>。此外,电气石的电场可以加快水的电离,调节水体的pH值。由于电气石自带羟基以及水中游离氧的作用,电气石中和酸性溶液pH值的作用远大于碱性溶液,往往使溶液呈弱碱性,提高水溶解油污

的能力<sup>[14]</sup>。在晶膜成形方面,电气石可以将大分子团水变成小分子团水,提高水的溶解能力,溶解改性析出的玻璃质物质。这种带有特殊矿物质的活化水经过加压喷涂,接触洗净后的涂层表面时,发生冲击电流。矿物质成分变成相对正电极,物体表面变成相对负极,矿物质成分会因为电磁作用,被固定在保护对象表面上和保护对象分子缝隙中,并和空气中的二氧化碳结合,变为极薄的玻璃质保护膜<sup>[15]</sup>。

文中利用镁硼硅晶膜改性处理技术,在45#钢材上制备了Ni-P化学镀层,研究镁硼硅改性晶膜对涂层的组织形貌以及耐磨耐蚀性能的影响,并分析镁硼硅改性晶膜强化机理。为新型Ni-P化学镀层研发提供了理论依据和实验案例。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

基体材料为40 mm×30 mm×10 mm的45#钢试样。首先用砂纸对其表面进行打磨,再在超声波清洗机中使用酒精和丙酮去除表面的油渍和污垢,干燥备用。采用北京蓝丽佳美化工科技中心研制的化学镀Ni-P基液在电子恒温水浴锅中进行施镀。基液分为A液、B液和C液,按照A液:B液=1:3的方式将两者混合,再加去离子水稀释。在施镀过程中,根据情况适当添加补加液C液。配好的镀液成分为: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 30 g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 25 g/L, CH<sub>3</sub>COO-Na·3H<sub>2</sub>O(乙酸钠) 15 g/L, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·7H<sub>2</sub>O(柠檬酸钠) 15 g/L, 乳酸 25 mg/L, 醋酸铅 15 mg/L, pH值 4.3~5.1。制备工艺: pH为4.5~4.7,温度为(85±1)℃,时间为2 h。

采用沈阳知青科技有限公司制备的镁硼硅复合陶瓷与镁硼硅改性喷射机对Ni-P化学镀层进行处理。复合陶瓷是由压电基材均匀包裹在由SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>烧

结而成的陶瓷芯表面所制得的。压电基材主要由电气石、独居石、石英晶体、硼砂、钛酸钡、黏土等组成。喷射工艺：温度为 25 °C，喷射压力为 8 MPa，给水压强为 2 MPa，喷射距离为 0.3 m。

## 1.2 结构表征及性能测试

采用 Nova Nano SEM450 场发射电子显微镜 (SEM) 及其搭载的 FeatureMax 型 X 射线能谱仪 (XRD) 观察化学复合镀层表面的微观组织形貌, 通过 SEM 扫描电镜的 EDS 功能对试样表面进行元素组成及成分分析。其主要技术参数设置: 样品室真空度为  $10\sim 10^{-4}$  Pa, 分辨率为 1.0 nm, 放大倍数为  $50\sim 600\ 000$  倍, 加速电压为 200 V~30 kV, 倾斜角度为  $-20^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 。采用 Zahner PP201 电化学腐蚀工作站测试系统, 使用三电极体系测量工件的电化学极化曲线。比电极采用饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极采用 Pt 电极, 试样采用大小为 1 cm×1 cm 的待测电极, 电化学极化曲线测量在室温下进行, 扫描范围为  $-0.8\sim 0.2$  V, 扫描速度为 1 mV/s。在相对开路电势是 0 V 的条件下, 使用幅值为 10 mV 的正弦交流激励信号, 测试频率范围为  $10^{-2}\sim 10^5$  Hz 时待测试样的电化学阻抗谱。测试结束后, 采用 Zsimpwin 软件拟合分析实验结果。采用  $^{17}\text{O}$  核磁共振实验检测活化水分子团大

小, 所采用的的设备是 BRUKERAVANCE III 600 MHz, 所采用的共振频率为 81.364 MHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的组织形貌

使用 SEM 观测普通的 Ni-P 镀层和镁硼硅晶膜改性技术处理后 Ni-P 镀层的微观形貌。Ni-P 镀层和镁硼硅晶膜改性技术处理 Ni-P 镀层的表面形貌如图 1 所示。可以看出, 处理过的 Ni-P 镀层, 表面平整细密, 为近似球状的胞状结构, 相比无晶膜处理的镀层更细密。由于镁硼硅改性晶膜的尺寸更小, 能够填充到 Ni-P 镀层的缝隙中, 使镀层表面更细, 这有助于镀层耐蚀耐磨等性能的提升。

由于镁硼硅改性晶膜极薄, 且与 Ni-P 镀层相互填充, 因此为了减少基体的影响, 在进行 EDS 检测时排除 Ni、P 元素的干扰。由表 1 可以看出, 镁硼硅改性晶膜主要组成元素是 Si、O 和 B 元素, 也包含部分 Zn、Mg 等元素, 这与复合陶瓷组成成分接近。对处理后的镀层表面进行了 Si 和 B 元素面扫描分析。由图 2 可见, 改性晶膜粒子沿镀层表面的分布是比较均匀的, 没有明显的偏聚。

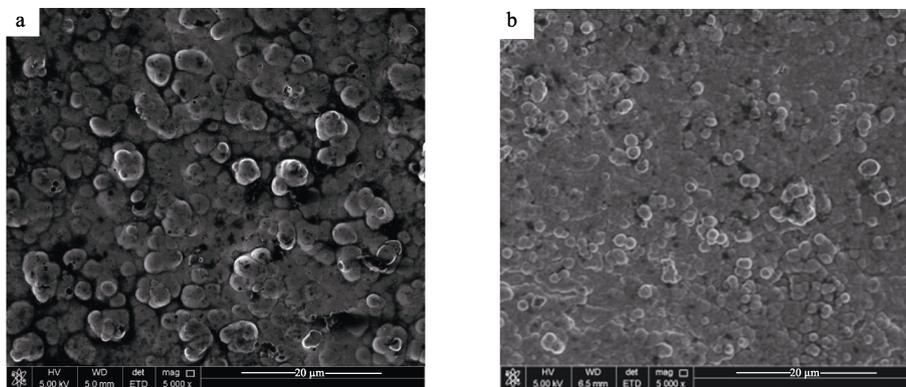
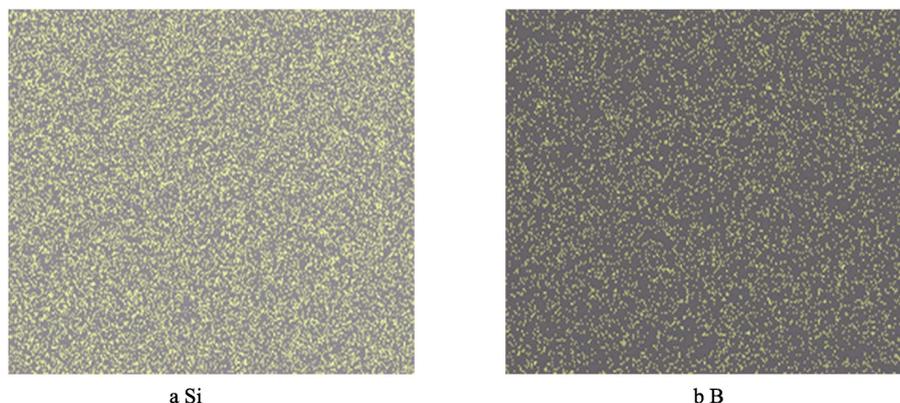


图 1 镁硼硅晶膜改性技术处理前后镀层表面形貌

Fig.1 Surface morphology of coating before and after magnesium boron silicon crystal film modification



a Si

b B

图 2 镁硼硅晶膜改性技术处理的镀层表面元素分布

Fig.2 Surface element distribution of the coating treated by magnesium boron silicon crystal film modification technology

表 1 镁硼硅改性晶膜元素原子比  
Tab.1 Element atomic ratio of magnesium boron silicon crystal film

组成元素	B	O	Si	Mg	Zn	Cl	Na
原子数分数/%	50.02	28.03	14.69	6.5	0.35	0.2	0.14

### 2.2 涂层的耐磨性能

相同试验条件下,普通的 Ni-P 镀层和镁硼硅晶膜改性技术处理后 Ni-P 镀层的摩擦因数随时间的变化曲线如图 3 所示。随着时间的延长, Ni-P 镀层的摩擦因数曲线增幅较大,不够稳定,可能是因为 Ni-P 镀层表面不够均匀、平整。相比之下,镁硼硅晶膜改性技术处理后, Ni-P 镀层的摩擦因数趋于稳定。Ni-P 镀层和镁硼硅晶膜改性技术处理后, Ni-P 镀层的平均摩擦因数分别为 0.367 和 0.277。镁硼硅晶膜处理后,涂层的摩擦因数减小了约 32%,耐磨性能明显提升。

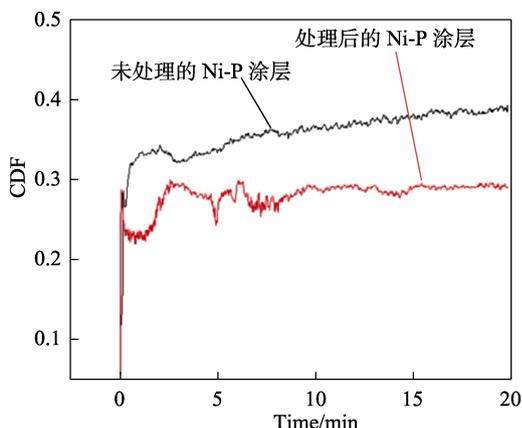


图 3 镁硼硅晶膜改性技术处理前后镀层摩擦因数  
Fig.3 Friction factor of coating before and after magnesium boron silicon crystal film modification

### 2.3 涂层的耐蚀性能

Ni-P 镀层与镁硼硅晶膜改性技术处理 Ni-P 镀层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学极化曲线如图 4 所示。通过计算机拟合而成的电化学腐蚀数据见表 2。可以看出,两组镀层的腐蚀电流密度  $J_{corr}$  接近,但经镁硼硅晶膜改性技术处理 Ni-P 镀层的腐蚀电位  $E_{corr}$  比 Ni-P 镀层正移了 221 mV,而且镁硼硅晶膜改性技术处理镀层的自腐蚀电流小于 Ni-P 镀层。因此,说明镁硼硅晶膜改性技术处理的 Ni-P 镀层具有较优的综合耐蚀性能。

表 2 镁硼硅晶膜改性技术处理前后镀层电化学参数  
Tab.2 Electrochemical parameters of coating before and after modification of magnesium boron silicon crystal film

	处理前	处理后
极化电位 $E_{corr}/V$	-0.379	-0.158
极化电流 $J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	22.5	9.7

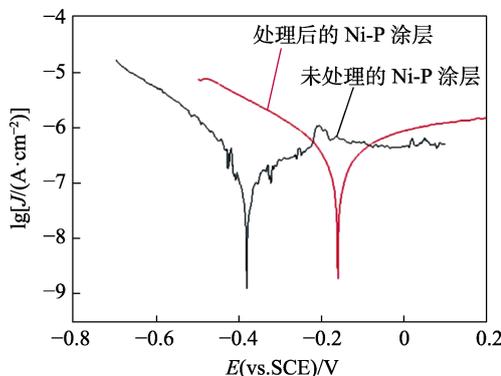


图 4 镁硼硅晶膜改性技术处理前后镀层极化曲线  
Fig.4 Polarization curve of coating before and after magnesium boron silicon crystal film modification

采用全浸腐蚀质量损失试验测试镁硼硅改性晶膜技术处理前后的 Ni-P 镀层试样在 5%的 NaCl 溶液中浸泡 75、150、225 h 的平均腐蚀质量损失速率,测试结果见表 3。由表 3 可以看出,处理后试样在 5%的 NaCl 溶液中的平均腐蚀质量损失速率呈现出先减小、后增大的趋势,但整体上都保持在一个相对较低的水平,低于  $0.03 g/(m^2 \cdot h)$ 。与未处理的晶膜试样相比,其在浸泡不同时间后的腐蚀质量损失速率都较小。结果表明,采用镁硼硅改性晶膜技术处理后的试样,耐 Cl<sup>-</sup>腐蚀能力得到了进一步的提高。

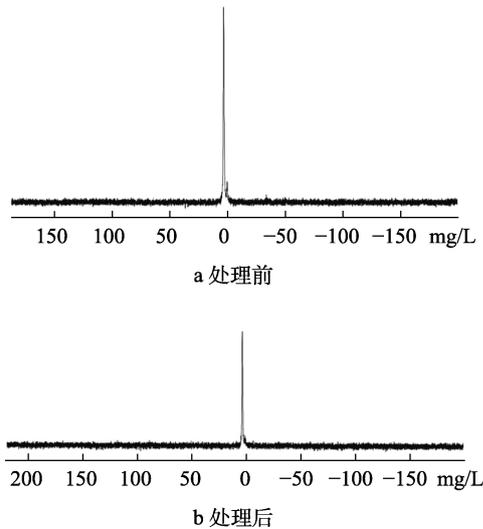
表 3 全浸腐蚀质量损失试验结果  
Tab.3 The results of total immersion corrosion weightlessness test

浸泡时间/h	质量损失速率/( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	
	处理前	处理后
75	0.0240	0.0350
150	0.0130	0.0290
225	0.0247	0.0311

### 2.4 水体活化与强化机理分析

缔合是指相同或不同分子间不引起化学性质的改变,而依靠较弱的键力(如配位共价键、氢键)结合的现象。缔合度是用来表示分子因缔合作用所形成的分子团大小。

核磁共振是研究水分子缔合的有效手段,利用 <sup>17</sup>O 核磁共振半高幅宽可以反映出液态水团簇结构的平均相对大小。谱线越宽,团簇越大;谱线越窄,团簇越小。经过镁硼硅晶膜改性技术处理前后活化水的 <sup>17</sup>O 核磁共振检测结果如图 5 所示。与未处理的普通水相比,通过镁硼硅改性晶膜处理的活化水, <sup>17</sup>O 核

图 5 处理前后水体的  $^{17}\text{O}$  核磁共振检测Fig.5  $^{17}\text{O}$  NMR detection of water (a) before and (b) after treatment

磁共振半高幅宽明显减小，由 44.66 Hz 降至 41.41 Hz。这说明在镁硼硅晶膜改性技术处理下，水的缔合度明显下降，水分子团簇明显变小。

水体经过磁场等处理后，其内部结构发生变化，氢键断裂形成小分子团或者单分子的水。再次过程中，水体的物理化学性质也会发生相应的变化。随着水分子团簇变小，水的 pH 值上升了 0.4~1.0，水的表面张力下降 1%~2%，水的渗透压增加，溶解氧增加了 3~6 mg/L，挥发性也会增加。此外，使用紫外区光照射时，其吸光度会增加。因此，为了验证上述推论，采用 PHS-3C PH 计检测处理前后的水体酸碱度，辅助检测活化后水体分子团簇的变化。实验结果表明，经过镁硼硅晶膜改性技术处理的水体，pH 值上

升了 0.5 左右，水体呈弱碱性，与上述理论相符，辅助证明了经过镁硼硅晶膜改性技术后，水体内部结构发生了变化，氢键断裂形成小分子团水。

结合  $^{17}\text{O}$  核磁共振的实验结果可以发现，经过复合陶瓷的水体，水分子团簇明显减小。这主要是由于复合陶瓷表面附近的高强度电场和远红外射线造成的。电气石存在永久性自发电极，其颗粒类似于自发极化的电偶极子，独居石则会产生远红外射线。

水是一种极性分子，分子间氢键形成的主要原因就是水分子间存在的电偶极相互作用。外加电场可以改变水分子簇的动态氢键网络体系，通过削弱或切断水分子之间的氢键，使大分子团水分解成只含有几个水分子的小分子团水，实现水的重新活化。因此在电场的作用下，水分子活性得到了提高<sup>[16]</sup>。电气石粒径越小，表面的电场作用越强，对氢键的削弱作用越大<sup>[17]</sup>。水分子之间氢键的键能为 29~42 kJ/mol，相当于红外区 2.7~4.1  $\mu\text{m}$  的光子能量，满足红外辐射物质的辐射峰带与红外吸收物质的吸收峰带一致的原则<sup>[18-19]</sup>。因此独居石辐射的远红外线具有足够的能量来打断水中的氢键。当独居石辐射的红外线作用于水时，红外线的波长和水的吸收波长相对应，产生共振吸收，从而切断部分氢键<sup>[20]</sup>。一旦氢键作用减弱，水的表面张力就会降低，水分子团簇就会变小，溶解和渗透的能力就会增强，进而就得到活化<sup>[21]</sup>。

在电场等因素的作用下，水分子团变小，溶解力和渗透性增强，溶解来自复合陶瓷中的硅石和硼素等物质，并且在高压高速运动下，对撞在物体表面，产生冲击电流。由于电磁作用，固定在保护对象分子缝隙中，形成极薄的以硅酸盐、硼酸盐为主要成分且化学性质极为稳定的玻璃晶膜，如图 6 所示。

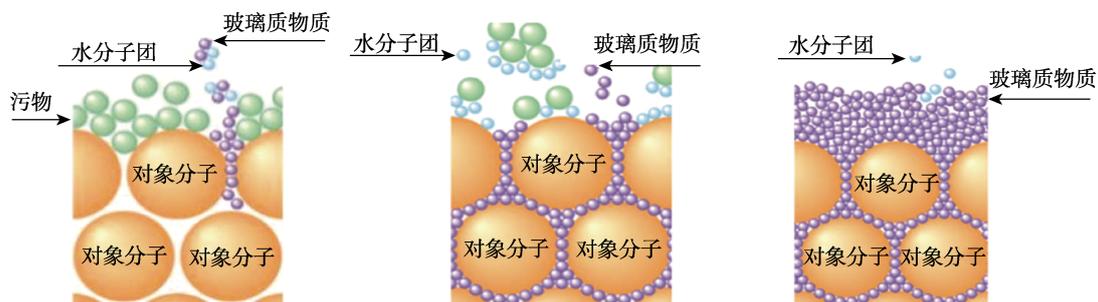


图 6 镁硼硅改性晶膜强化机理

Fig.6 Strengthening mechanism of magnesium boron silicon crystal film

### 3 结论

1) 相比传统的 Ni-P 镀层，镁硼硅改性晶膜处理的 Ni-P 镀层表面平整，分布均匀，表面致密度明显提升。

2) 经过镁硼硅晶膜改性技术处理后的 Ni-P 镀层，摩擦因数减小了约 32%，腐蚀电位正移 65.6 mV，腐

蚀电流为原来的 1/2，腐蚀质量损失速率明显较低，耐磨耐蚀性能更为优异。

3) 经过镁硼硅改性晶膜处理的水体分子团明显减小，活性提升，这说明经过处理后的水体易于溶解来自复合陶瓷中的硅石和硼等物质，在 Ni-P 镀层表面形成致密的晶膜，提高镀层的综合防护性能。

## 参考文献:

- [1] MENG Zhen-qiang, LI Xi-bin, XIONG Yong-jun, et al. Preparation and tribological performances of Ni-P-multi-walled carbon nanotubes composite coatings[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22(11): 2719-2725.
- [2] 王期超, 黄燕滨. Ni-P 基化学复合镀层的研究进展[J]. 机械工程师, 2017(4): 47-49.  
WANG Qi-chao, HUANG Yan-bin. Research progress of Ni-P-based nanoparticle electroless composite plating[J]. Mechanical engineer, 2017(4): 47-49.
- [3] 黄燕滨, 黄俊雄, 王期超. 碳纳米管的特性及其在防腐涂层中的应用[J]. 装备环境工程, 2017, 14(6): 22-25.  
HUANG Yan-bin, HUANG Jun-xiong, WANG Qi-chao. Characteristics of carbon nanotubes and their application in anti-corrosion coating[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(6): 22-25.
- [4] 刘佑厚, 井玉兰. 铝合金硼酸-硫酸阳极氧化工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(6): 8-11.  
LIU You-hou, JING Yu-lan. Research of anodize process on aluminum alloys in boric acid-sulfuric acid[J]. Plating and finishing, 2000, 22(6): 8-11.
- [5] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.  
XIAO Ji-mei, CAO Chu-nan. Principles of material corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [6] 陈克忠. 金属表面防腐蚀工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
CHEN Ke-zhong. Anti-corrosion technology of metal surface[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [7] 陆峰, 钟群鹏, 曹春晓. 大气环境条件下复合材料与金属电偶腐蚀及控制方法研究[J]. 材料保护, 2002, 35(12): 19-22.  
LU Feng, ZHONG Qun-peng, CAO Chun-xiao. Galvanic corrosion and controlling of GECM and metals in atmospheric environment[J]. Materials protection, 2002, 35(12): 19-22.
- [8] 林玉珍, 杨德钧. 腐蚀和腐蚀控制原理[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.  
LIN Yu-zhen, YANG De-jun. Principles of corrosion and corrosion control[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007.
- [9] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
CAO Chu-nan. Natural environment corrosion of Chinese materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [10] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.  
WEI Bao-ming. Theory and application of metal corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984.
- [11] 张胜利. 高分子水晶射膜机: CN202427583U[P]. 2012-09-12.  
ZHANG Sheng-li. Macromolecular crystal film ejecting machine: CN202427583U[P]. 2012-09-12.
- [12] 佐藤文武, 荒井一好, 宫前和博, 等. 洗涤方法和洗涤装置: 日本, CN200210050554.X[P]. 2000-11-28.  
SATO Wenwu, ARAI Yihao, MIYAMOTO Hebo, et al. washing method and washing device: Japan, CN200210050554.X[P]. 2000-11-28.
- [13] 王艳红, 杨小刚. 磁化水处理技术及其在农业上的应用[J]. 农业工程, 2014, 4(5): 74-77.  
WANG Yan-hong, YANG Xiao-gang. Magnetized water treatment technology and its application in agriculture[J]. Agricultural engineering, 2014, 4(5): 74-77.
- [14] MAHESHWARI B L, GREWAL H S. Magnetic treatment of irrigation water: Its effects on vegetable crop yield and water productivity[J]. Agricultural water management, 2009, 96(8): 1229-1236.
- [15] GONCHARUK V V, BAGRII V A, BASHTAN S Y, et al. Crystallization of calcium carbonate in magnetized water in the presence of ions of iron and manganese[J]. Journal of water chemistry and technology, 2011, 33(3): 160-163.
- [16] 魏存弟, 孙彦彬, 杨殿范, 等. 电气石活化水效应的应用[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(6): 1450-1455.  
WEI Cun-di, SUN Yan-bin, YANG Dian-fan, et al. Application of tourmaline on activating water[J]. Journal of Jilin university (earth science edition), 2010, 40(6): 1450-1455.
- [17] 丛瑗, 张鹏, 吴建伟, 等. 磁场活化水对水泥拌合物性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(12): 4217-4223.  
CONG Yuan, ZHANG Peng, WU Jian-wei, et al. Effect of magnetic field activated water on properties of cement mixture[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(12): 4217-4223.
- [18] GABRIELLI C, JAOUHARI R, MAURIN G, et al. Magnetic water treatment for scale prevention[J]. Water research, 2001, 35(13): 3249-3259.
- [19] HERZOG R E, SHI Qi-hong, PATIL J N, et al. Magnetic water treatment: The effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth[J]. Langmuir, 1989, 5(3): 861-867.
- [20] 李雯雯, 吴瑞华, 董颖. 电气石红外光谱和红外辐射特性的研究[J]. 高校地质学报, 2008, 14(3): 426-432.  
LI Wen-wen, WU Rui-hua, DONG Ying. Study on infrared spectra and infrared radiation characteristics of tourmaline[J]. Geological journal of China universities, 2008, 14(3): 426-432.
- [21] WU Hui-hui, LIU Fan, GONG Wen-bo, et al. Preparation of Ni-P-GO composite coatings and its mechanical properties[J]. Surface and coatings technology, 2015, 272: 25-32.