

文章编号: 1004-0609(2005)07-1139-06

$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 熔盐体系的电导率^①

李运刚^{1, 2}, 翟玉春¹, 王 娜², 梁精龙²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2. 河北理工大学 冶金与能源学院, 唐山 063009)

摘 要: 用平行四电极法研究了 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 熔盐体系在 $x(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ 为 0.40~1.00, $x(\text{ZnO})$ 为 0~0.4, $x(\text{WO}_3)$ 为 0~0.50 组成范围内的电导率。结果表明: 体系的电导率与温度的倒数呈指数关系; 体系各组元对电导率的影响规律受 $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值的控制, 当该比值小于 1 时, 用 ZnO 逐步替代 Na_2WO_4 将导致体系的电导率增大, 用 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 也将导致体系的电导率增大, 用 WO_3 逐步替代 ZnO 将导致体系的电导率减小; 当该比值大于 1 时, 其规律正好相反; 在 Na_2WO_4 含量一定的条件下, $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 的比值为 1 时体系的电导率最大。

关键词: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 体系; 电导率; 镀钨

中图分类号: O 645.4; TF 841.1

文献标识码: A

Conductivity of $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ molten salt system

LI Yun-gang^{1, 2}, ZHAI Yu-chun¹, WANG Na², LIANG Jing-long²

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China;

2. School of Metallurgy and Energy, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The conductivity of $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ system was studied by parallel four electrodes method, with the composition of $x(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ 0.40~1.00, $x(\text{ZnO})$ 0~0.4, $x(\text{WO}_3)$ 0~0.50. The results show that there is an exponential relation between conductivity and reciprocal value of temperature in the system. The ratio value of $x(\text{ZnO})$ to $x(\text{WO}_3)$ controls the influence rule of various components on conductivity of the system. When the ratio value is less than 1, both gradiently substituting ZnO for Na_2WO_4 and Na_2WO_4 for WO_3 raise the conductivity, while gradiently substituting WO_3 for ZnO decreases the conductivity. When the ratio value is greater than 1, the result is reverse. When the content of Na_2WO_4 is constant, the conductivity of the system is maximal at the ratio value of $x(\text{ZnO})$ to $x(\text{WO}_3)$ as 1.

Key words: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ system; conductivity; electrodepositing-tungsten

金属钨具有很多的优异性能^[1], 如耐磨、耐蚀和耐高温烧蚀等特殊性能, 然而其价格高, 脆性高, 在现行条件下难以进行机械加工, 所以使钨表面层的制备技术显得格外重要。自 1888 年 Hallopan 首次尝试电镀钨以来的 100 多年间, 人们一直在寻找简单、经济、适用的镀钨体系, 但由于在水溶液中钨不能电沉积, 因此, 人们研究的焦点主要

集中在熔盐体系上。资料表明, 镀钨所使用的熔盐体系有三种, 即: 卤化物体系^[2~5]、卤化物-氧化物混合物体系^[6~10]以及氧化物体系^[11~13]。前两体系由于卤化物的存在, 要求对试剂严格脱水并要求在惰性气氛下进行电镀操作, 否则根本沉积不出金属钨, 因此这两个体系的工业应用前景受到极大的限制。就氧化物体系而言, 目前有硼酸盐体系、磷酸

① 基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(502263)

收稿日期: 2004-12-29; 修订日期: 2005-05-26

作者简介: 李运刚(1958-), 男, 教授。

通讯作者: 李运刚, 教授; 电话: 0315-2592155; E-mail: liyungang59322@sina.com

盐体系、混合含氧酸盐体系和钨酸盐体系。据称这四个体系中,因 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 熔盐体系可以在空气气氛中进行电镀,具有极大的工业应用前景而受到了许多研究者的重视^[14]。但是,到目前为止,对该体系的物理化学性质的研究还相当不完全,马等^[15]研究了该体系的密度,作者曾研究了该体系的粘度^[16]和表面张力^[17],其它性质的研究尚未见报道。本文就该体系熔融状态下的电导率进行研究。

1 实验

1.1 试样制备

实验所用 ZnO 、 WO_3 均为分析纯, Na_2WO_4 由分析纯 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 24 h 制得。由于氧化锌和氧化钨都是很细的粉末,可能吸附一些水分,也需要在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行烘干处理 5 h 。按实验方案要求分别称取各组元,研磨混匀待用。

1.2 实验设备

实验选用东北大学生产制造的 RTW-08 熔体综合物性测定仪(微机控制)测定电导率,其测定方法为平行四电极法,主要设备参数为:高温炉控温区间为室温至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$;恒温区长度 $> 50\text{ mm}$;测温热电偶和温度变送器精度为 $\pm 0.5\%$;控温方式为 A/D 板输入、输出。坩锅为铂金坩锅,电极为金属镍丝。

1.3 实验方案

根据对 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 体系的差热分析结

果(论文随后发表),当该体系在 $x(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ 为 $0.40\sim 1.00$; $x(\text{ZnO})$ 为 $0\sim 0.4$; $x(\text{WO}_3)$ 为 $0\sim 0.50$ 的组成范围内进行变化时,其熔化温度都小于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 。依据在满足镀钨要求的条件下,尽量降低镀钨过程的能耗的原则,并尽量选取熔化温度较低的组成范围。因此,本研究所测定的组成范围为上述范围,并用混料回归中的对称单纯形设计方法^[18],构造各实验点,实验方案列于表 1。

将配制完的试样装入铂金坩锅放入炉内,由计算机按控温参数值自动升温,达到熔盐预期最高温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温后,再由计算机按控温参数值自动降至 $935\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温,然后以 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 为一测定平台,每一测定平台恒温 10 min 后测定熔盐的电导率至 $735\text{ }^\circ\text{C}$ 止。

2 结果与讨论

不同组成、不同温度下熔盐电导率测定结果见表 1。

2.1 温度对电导率的影响

电导率(κ)与温度的关系式为

$$\kappa = A \exp \left[- \frac{E}{RT} \right] \quad (1)$$

式中 A 、 E 在熔盐组成一定时为常数,其中 E 为电导活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度。可以看出熔体的电导率应与温度的倒数成指数关系,由于 E (电导活化能)为正值,所以随着温度的升高,电导率增大。将式(1)转化为

表 1 电导率实测结果及不同组成时的电导活化能

Table 1 Measured results of electrical conductivity and E at various compositions

Sample No.	$x(\text{Na}_2\text{WO}_4)$	$x(\text{ZnO})$	$x(\text{WO}_3)$	$\kappa(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$					$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\ln A$	
				$735\text{ }^\circ\text{C}$	$785\text{ }^\circ\text{C}$	$835\text{ }^\circ\text{C}$	$885\text{ }^\circ\text{C}$	$935\text{ }^\circ\text{C}$	Measured	Calculated	Measured	Calculated
1	0.450 0	0.250 0	0.300 0	1.831	2.058	2.226	2.542	2.823	21.808	22.776 0	3.197	3.265
2	0.750 0	0.250 0	0	1.356	1.508	1.648	1.811	2.012	20.688	21.126 0	2.848	2.897
3	0.700 0	0	0.300 0	1.039	1.123	1.225	1.355	1.487	19.324	19.920 0	2.410	2.541
4	0.575 0	0.125 0	0.300 0	1.307	1.504	1.709	1.797	2.065	22.215	21.934 0	2.926	3.046
5	0.550 0	0.375 0	0.075 0	1.448	1.582	1.758	1.911	2.101	19.923	19.116 0	2.620	2.511
6	0.487 5	0.062 5	0.450 0	0.641	0.84	0.933	1.085	1.292	33.763	34.264 0	3.611	3.702
7	0.862 5	0.062 5	0.075 0	2.197	2.442	2.517	2.776	3.027	15.597	15.748 8	2.646	2.621
8	0.425 0	0.175 0	0.400 0	1.083	1.250	1.456	1.743	1.912	29.839	30.029 0	3.630	3.761
9	0.865 0	0.097 5	0.037 5	2.147	2.288	2.555	2.872	3.021	18.548	17.326 0	2.861	2.782
10	0.550 0	0.050 0	0.400 0	1.063	1.370	1.546	1.761	1.992	30.762	29.839 0	3.770	3.586
11	0.600 0	0.200 0	0.200 0	2.190	2.423	2.675	2.904	3.202	19.079	18.410 0	3.059	2.862

$$\ln \kappa = \ln A - \frac{E}{RT}$$

(2)

由式(2)可见 $\ln \kappa$ 与 T^{-1} 呈线性关系, 将表 1 中数据进行处理并作 $\ln \kappa - T^{-1}$ 关系图, 结果如图 1 所示。

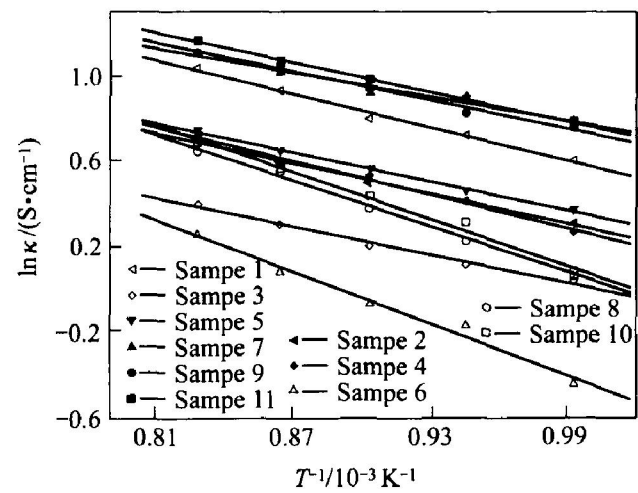


图 1 不同组成时熔盐的 $\ln \kappa$ 与 T^{-1} 的关系
Fig. 1 Relationships between $\ln \kappa$ and T^{-1} of molten salt at different compositions

从图 1 可以看出, Na₂WO₄-ZnO-WO₃ 熔盐体系的 11 个不同组成的试样的电导率的自然对数与温度的倒数都成很好的线性关系, 其相关系数 R 都大于 0.99。从 11 组实验数据的线性回归所得方程提取的 $\ln A$ 以及电导活化能 E 的数值也列于表 1。

式(2)中的 $\ln A$ 、 E 随熔盐各组元含量的变化而变化, 各组元含量一定时, $\ln A$ 、 E 为常数。另因 $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, 所以 $\ln A$ 、 E 只是 x_1 、 x_2 、 x_3 三个变量中任意两个变量的函数, 因此设:

$$\ln A = a_0 + a_1x_1 + a_2x_3 + a_3x_1x_3 + a_4x_1^2 + a_5x_3^2$$

(3)

$$E = b_0 + b_1x_1 + b_2x_3 + b_3x_1x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_3^2$$

(4)

上述方程的限定条件为

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

(5)

式中 x_1 、 x_2 、 x_3 分别为 Na₂WO₄、ZnO、WO₃ 的摩尔分数; a_0 、 b_0 分别为式(3)、(4)的常数项; a_1 、 b_1 、 a_2 、 b_2 、 a_3 、 b_3 、 a_4 、 b_4 、 a_5 、 b_5 分别为方程(3)、(4)各变量所对应的系数。

将表 1 中的 E 、 $\ln A$ 数据进行回归可得

$$E = 7.971 + 45.646x_1 - 21.538x_3 - 46.587x_1x_3 - 37.473x_1^2 + 162.265x_3^2$$

(6)

$$\ln A = -3.31 + 15.121x_1 + 17.541x_3 - 5.065x_1x_3 - 9.126x_1^2 - 2.889x_3^2$$

(7)

上述回归方程相关系数 (R) 分别为 0.98 和 0.90。根据式(6)、(7)计算出的 $\ln A$ 、 E 值也列于表 1, 由表 1 可以看出, E 与 E 计算值的最大相对误差为 6.5%, $\ln A$ 与 $\ln A$ 计算值的最大相对误差为 6.4%, 两个验证实验所得结果也证明了这一点。

2.2 ZnO 逐步替代 Na₂WO₄ 时电导率的变化

ZnO 逐步替代 Na₂WO₄ 时电导率的变化见图 2。

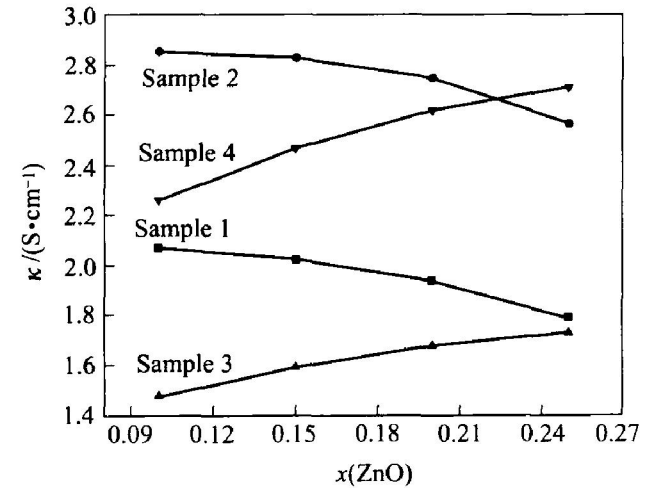


图 2 ZnO 逐步替代 Na₂WO₄ 时电导率的变化

Fig. 2 Variation of electrical conductivity when substituting ZnO for Na₂WO₄

- Sample 1 — $x(\text{WO}_3) = 0.1$, 1 008 K;
- Sample 2 — $x(\text{WO}_3) = 0.1$, 1 208 K;
- Sample 3 — $x(\text{WO}_3) = 0.3$, 1 008 K;
- Sample 4 — $x(\text{WO}_3) = 0.3$, 1 208 K

从图 2 可以看出: 在体系 WO₃ 含量较低时, 用 ZnO 逐步替代 Na₂WO₄ 使体系的电导率减小, 其减小幅度基本不受温度的影响; 在体系 WO₃ 含量较高时, 用 ZnO 逐步替代 Na₂WO₄ 使体系的电导率增大, 其增大幅度也基本不受温度的影响。

熔盐电导率的大小取决于两个因素: 离子的本性和离子数目的多少, 以及离子间的相互作用力, 即离子在熔盐中移动的内摩擦力的大小。小半径离子含量越多且极化率越低时熔盐的导电性就越好, 电导率就越大。作者对上述 11 个试样在 850 ℃高温下取样急冷, 用 D/MAX-2500X 射线衍射仪进行分析以确定 Na₂WO₄-ZnO-WO₃ 体系所存在的复杂物质。其具有代表性的 2、3 和 11 号试样的衍射谱线如图 3、4 和 5 所示。由于采用冷水急冷, 所以衍射谱线中的 Na₂WO₄ · 2H₂O (E) 物质等同于

Na_2WO_4 (A) 物质。X 射线衍射结果表明: 1、4、8 号试样有 $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 和 Na_2WO_4 三种物质, 3 个试样各组元含量的大小顺序都是 $\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{WO}_3 > \text{ZnO}$; 3、10 号试样有 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 和 Na_2WO_4 两种复杂物质, 两个试样各组元含量的大小顺序都是 $\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{WO}_3$, 并且 ZnO 的含量很少或为 0; 5、7、9、11 号试样有 $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8$ 和 Na_2WO_4 两种复杂物质, 四个试样各组元含量的大小顺序都是 $\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{ZnO} \geq \text{WO}_3$; 6 号试样几乎全由 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 组成, 其组成特点是 ZnO 含量很少, Na_2WO_4 、 WO_3 含量基本相等; 2 号试样完全由 Na_2WO_4 和 ZnO 组成, 其组成特点是不含 WO_3 。

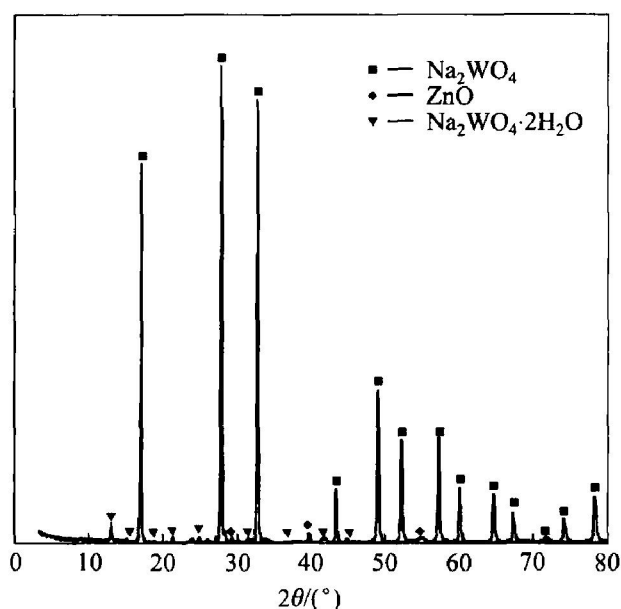
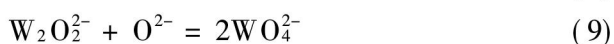


图 3 2 号试样的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of sample 2

从上面的分析结果可以看出该体系存在如下的规律: 1) 该体系中 WO_3 首先和 ZnO 形成 ZnWO_4 , 然后 ZnWO_4 再和 Na_2WO_4 形成复杂化合物 $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8$; 2) 当体系中 WO_3 含量过剩时(相对于 ZnO), 则与 Na_2WO_4 络合形成 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, 当体系中 ZnO 过剩时(相对与 WO_3) 则呈游离状存在于体系中; 3) 体系中 ZnO 在没有 WO_3 存在的情况下不与 Na_2WO_4 形成任何化合物。据此可以初步推断该体系在熔融状态下可能存在的离子是: 1) 简单离子 Na^+ 、 Zn^{2+} ; 2) 复杂离子 WO_4^{2-} 、 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{W}_2\text{O}_8^{4-}$ 。该体系复杂离子间存在如下的平衡关系为



根据已知的离子半径数据 (Zn^{2+} 为 0.074 nm、

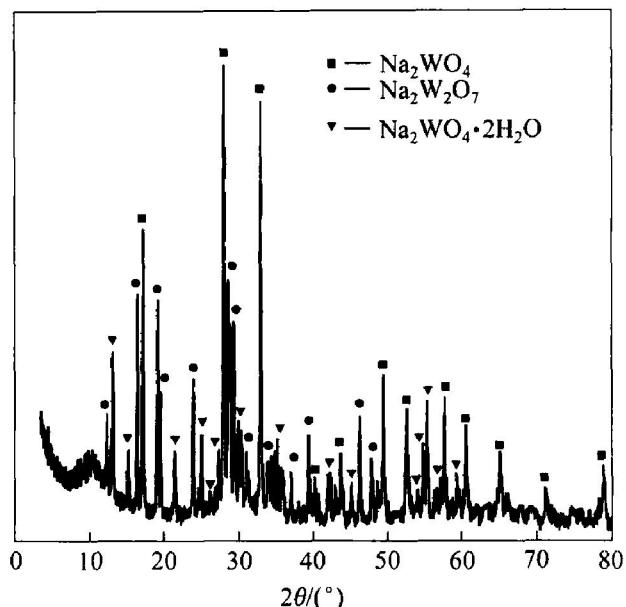


图 4 3 号试样的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern of sample 3

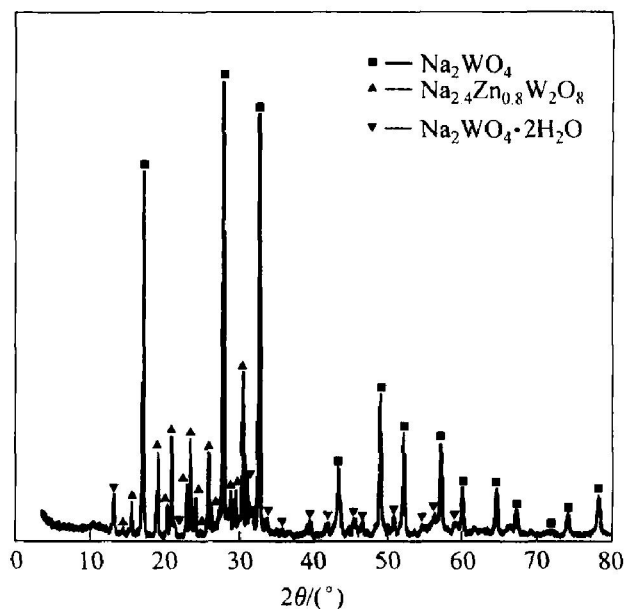


图 5 11 号试样的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of sample 11

Na^+ 为 0.095 nm^[19]), 该体系离子半径大小顺序为: $\text{Zn}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{WO}_4^{2-} < \text{W}_2\text{O}_7^{2-} \leq \text{W}_2\text{O}_8^{4-}$ 。

根据以上分析, 可将该体系电导率随组元含量变化的规律解释如下。

固定 WO_3 含量, 用 ZnO 逐步替代 Na_2WO_4 所引起的电导率变化规律将随体系中 $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值的变化而变化。在比值小于 1 的范围内, 用 ZnO 逐步替代 Na_2WO_4 将导致体系的电导率增大。这是因为, 此时的 ZnO 可以和 WO_3 结合形成能提供锌离子的 ZnWO_4 , 同时减少 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 络

合离子的生成量, 虽然体系中 Na^+ 减少了, 但 Zn^{2+} 含量增多了, Zn^{2+} 比 Na^+ 离子更小, 导电性更强。因此, 导致电导率升高。在比值大于 1 的范围内, 用 ZnO 逐步替代 Na_2WO_4 无疑使体系中 Na^+ 减少, 游离的氧化锌增多。根据氧化锌的性质可知, 游离的氧化锌只有很少一部分能离解为锌离子和氧离子。因此, 导致电导率减小。

2.3 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 时电导率的变化

Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 时电导率的变化情况见图 6。

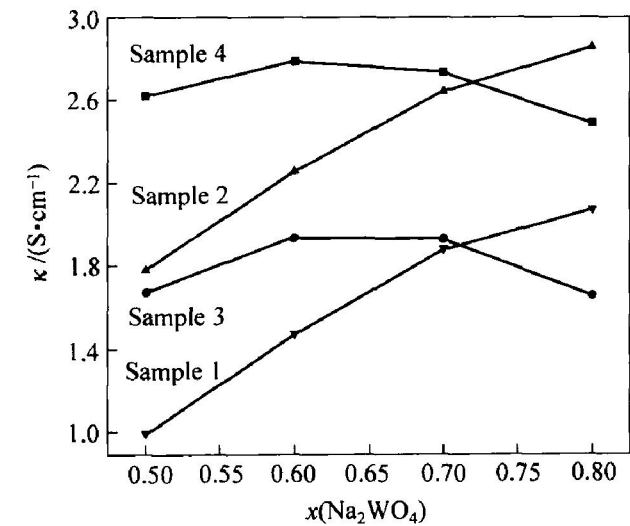


图 6 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 时电导率的变化

Fig. 6 Variation of electrical conductivity when substituting Na_2WO_4 for WO_3

- Sample 1 — $x(\text{ZnO}) = 0.1$, 1 008 K;
- Sample 2 — $x(\text{ZnO}) = 0.1$, 1 208 K;
- Sample 3 — $x(\text{ZnO}) = 0.2$, 1 008 K;
- Sample 4 — $x(\text{ZnO}) = 0.2$, 1 208 K

从图 6 可以看出: 用 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 对体系电导率的影响与 ZnO 含量的高低有关, 当 ZnO 含量较低时, 体系电导率随 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 量的增多而增大, 其增大幅度基本不受温度的影响; 当 ZnO 含量较高时, 体系电导率随 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 量的增多而呈先增大后降低的变化规律, 此规律也基本不随温度的高低而改变。这是因为当固定 ZnO 的含量时, 用 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 所引起的电导率的变化规律也将随体系中 $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值的变化而变化。在比值小于 1 的范围内, 用 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 将导致体系中 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 络合离子的减少, 而 Na^+ 离子和 WO_4^{2-} 的增多, 从而使体系电导率增大。在比

值大于 1 的范围内, 用 Na_2WO_4 逐步替代 WO_3 将导致体系中能提供锌离子的 ZnWO_4 量减少, 从而使体系电导率减小。

2.4 WO_3 逐步替代 ZnO 时电导率的变化

从图 7 可以看出: WO_3 逐步替代 ZnO 对体系的电导率的影响规律与 Na_2WO_4 含量有关, 在体系 Na_2WO_4 含量较低时, 体系的电导率随 WO_3 逐步替代 ZnO 量的增多而呈抛物线变化规律, 在体系 Na_2WO_4 含量较高时, 则呈减小的变化规律。这是因为当固定 Na_2WO_4 的含量时, 用 WO_3 逐步替代 ZnO 所引起的电导率的变化规律也将随体系中 $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值的变化而变化。在比值小于 1 的范围内这种替代将导致体系中能提供锌离子的 ZnWO_4 的量减少, 从而使电导率减小; 在比值大于 1 的范围内这种替代正好可以导致体系能提供锌离子的 ZnWO_4 的量增多, 从而导致体系的电导率增大。

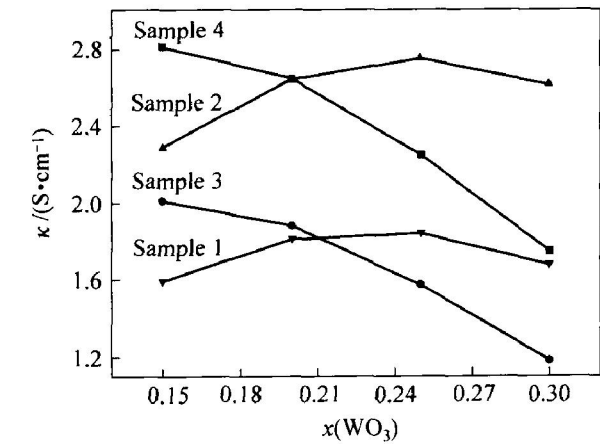


图 7 WO_3 逐步替代 ZnO 时电导率的变化

Fig. 7 Variation of electrical conductivity when substituting WO_3 for ZnO

- Sample 1 — $x(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.5$, 1 008 K;
- Sample 2 — $x(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.5$, 1 208 K;
- Sample 3 — $x(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.7$, 1 008 K;
- Sample 4 — $x(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.7$, 1 208 K

通过以上分析可以看出, 在 Na_2WO_4 含量一定的条件下, $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值为 1 时体系的电导率最大。

比较图 2、6 和 7 中的曲线可以发现, 所有变化成抛物线状的曲线, 其电导率最高点所对应的组成都处于 $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值等于 1 的点上。其他表明电导率升高或下降的曲线, 也显示出他们电导率最高点所对应的组成也处于 $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值等于 1 的点上。

3 结论

- 1) 体系的电导率与温度的关系成指数函数关系。
- 2) 体系在 $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值小于 1 的范围内, 用 ZnO 替代 Na_2WO_4 导致体系的电导率增大; 用 Na_2WO_4 替代 WO_3 也导致体系的电导率增大; 而用 WO_3 替代 ZnO 导致体系的电导率减小。在比值大于 1 的范围内, 其规律正好相反。
- 3) 当体系在 Na_2WO_4 含量一定的条件下, $x(\text{ZnO})$ 与 $x(\text{WO}_3)$ 比值为 1 时的电导率最大。

REFERENCES

- [1] 稀有金属手册编委会. 稀有金属手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992. 8.
Rare Metal Handbook Editorial Group. Rare metal handbook[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 8.
- [2] Swnderoff S, Mellors G W. Coherent coating of refractory metals[J]. Science, 1976, 153(3743): 1575 - 1577.
- [3] White S H, Twardich V M. The chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VIA transition[J]. J Appl Electrochem, 1987, 17(2): 225 - 228.
- [4] Mamantov G. Electrochemistry and related studies in molten halides[A]. Proc 1st Inter Symp on Molten Salts[C]. Los Angeles: The Electrochem Soc, 1976. 234 - 237.
- [5] Katagiri A. Electrodepositing of tungsten in ZnBr_2 - NaBr and ZnCl_2 - NaCl metls [J]. Electrochem Soc, 1991, 138(3): 767 - 770.
- [6] Mcawley F X, Kenahan C B. Electrodepositing of tungsten and molybdenum from fused salt baths[J]. J Metals, 1964, 17: 92 - 95.
- [7] Malyshev V V. Electrochemical deposition and the properties of W coatings deposited from tungstate melts[J]. Metal Abs, 1977, 35: 1230 - 1231.
- [8] 吴仲达. $\text{LiCl-NaF-Na}_2\text{WO}_4$ 熔盐体系中电沉积钨的研究[J]. 化学学报, 1990, 48: 894 - 897.
WU Zhong-da. The study on electrodepositing of tungsten in $\text{LiCl-NaF-Na}_2\text{WO}_4$ system [J]. Acta Chemistry, 1990, 48: 894 - 897.
- [9] 文振环, 李国勋. 钨在铂电极上成核动力学研究[J]. 电镀与精饰, 1995, 17(4): 32 - 34.
WEN Zhe-huan, LI Guo-xun. The study on nucleating dynamics of tungsten on the Pt electrode[J]. Electroplating and Spotting, 1995, 17(4): 32 - 34.
- [10] Koyama K, Hashimoto Y. Liquids surfaces of the $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$, $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ and $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$ systems[J]. J Metals, 1988, 141: 55 - 58.
- [11] Fink M. Electrolytic W from fused phosphate baths [J]. Trans Electrochem Soc, 1934, 6: 461 - 464.
- [12] Baraboshkin A N, Bychin V P. Electrochemical behavior of tungsten in tungstate melts [J]. Elektrokhemia, 1984, 20: 543 - 545.
- [13] McCawley F X, Kenahan C B. Electrodepositing of tungsten from fused salt baths[J]. J Metals, 1964, 17: 92 - 95.
- [14] 马瑞新, 周传华, 李国勋. $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 熔盐镀钨[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 715 - 718.
MA Ru-xin, ZHOU Chuan-hua, LI Guo-xun. Tungsten electrodeposition in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ molten salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 715 - 718.
- [15] 马瑞新. $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 体系熔盐镀钨及镀层结构的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2000.
MA Ru-xin. The Study on Electrodepositing of Tungsten and Texture of Cladding in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ System[D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metal Research Institute, 2000.
- [16] 李运刚, 翟玉春. $\text{Na}_2\text{WO}_3\text{-ZnO-WO}_3$ 体系的粘度特性研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 695 - 698.
LI Yungang, ZHAI Yur-chun. Study on viscosity character of $\text{Na}_2\text{WO}_3\text{-ZnO-WO}_3$ system[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(4): 695 - 698.
- [17] 李运刚, 翟玉春. $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 熔盐体系表面张力的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(5): 35 - 38.
LI Yungang, ZHAI Yur-chun. Study on the surface tensions of $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ system [J]. Nonferrous Metals, 2004(5): 35 - 38.
- [18] 朱伟勇, 傅连魁. 冶金工程实验统计[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 448.
ZHU Wei-yong, FU Lian-kui. Laboratory Statistic of Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991. 448.
- [19] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 102 - 104.
YAO Yun-bin, XIE Tao, GAO Ying-min. Handbook of Physical Chemistry[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985. 102 - 104.

(编辑 龙怀中)