

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

NERITA ŽMUIDZINAVIČIENĖ

**Te(VI) PRIEDO ĮTAKA MANGANO DANGŲ  
ELEKTROLITINIAM NUSODINIMUI**

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Kaunas, 2015

Disertacija rengta 2010–2015 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje.  
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas**

Prof. dr. Algirdas ŠULČIUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Kalbos redaktorė:

Virginija STANKEVIČIENĖ ( Leidykla „Technologija“)

## TURINYS

1. ĮVADAS .....	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA .....	9
2.1. Mangano elektrolitinis nusodinimas .....	9
2.2. Įvairių elektrolizės parametrų įtaka $\gamma$ - ir $\alpha$ -Mn elektronusodinimui iš elektrolitų be priedų .....	11
2.2.1. Laikas po nusodinimo ir elektrolito pH .....	12
2.2.2. Srovės tankis .....	14
2.2.3. Elektrolito temperatūra .....	15
2.2.4. Elektrolito grynumas (priemaišos elektrolite).....	16
2.2.5. Katodo-pagrindo medžiaga.....	17
2.3. Sieros, seleno ir telūro junginių įtaka Mn elektrolitiniame nusodinimui .....	17
2.3.1. Sieros junginių įtaka .....	18
2.3.2. Seleno junginių įtaka.....	20
2.3.3. Telūro junginių įtaka.....	21
2.4. Mn galvaninių dangų mechaninės ir korozinės savybės .....	22
3. METODINĖ DALIS.....	24
3.1. Elektrolitai.....	24
3.2. Dangų fosfatavimo tirpalas .....	26
3.3. Kiti tirpalai ir jų paruošimas.....	27
3.4. Dangų elektrolitiniame nusodinime naudotos priemonės ir sąlygos .....	27
3.4.1. Katodai.....	27
3.4.2. Anodai.....	27
3.4.3. Elektrolizeriai.....	28
3.4.4. Elektrolizės elektrinė schema ir katodinės srovės tankis .....	28
3.5. Elektrolitinių Mn–Te lydinio dangų tyrimo metodai .....	29
3.5.1. Dangų sudėties nustatymas .....	29
3.5.2. Dangų srovinės išėigos ir apytikslio vidutinio storio skaičiavimas .....	30
3.5.3. Katodo poliarizacijos amonio sulfatiname manganavimo elektrolite tyrimas .....	31
3.5.4. Dangų korozijos potencialų ir korozinių elementų įtampų matavimai ..	31
3.5.5. Dangų korozinio atsparumo druskos rūko kameroje tyrimas .....	32
3.5.6. Rentgeno difrakcinė analizė (RDA).....	32
3.5.7. Rentgeno fluorescencinė spektroskopija (RFS).....	32
3.5.8. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS) .....	33
3.5.9. Rusenančios iškrovos atomų emisijos spektrometrija (GDS).....	33
3.5.10. Dangų atominių jėgų mikroskopijos analizė (AJM) .....	33
3.5.11. Dangų vidinių įtempių matavimas .....	33
3.5.12. Dangų mikrokietumo matavimas .....	34
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	35
4.1. Te(VI) priedo įtaka Mn dangoms.....	35
4.1.1. Plieno katodo poliarizacija manganavimo elektrolite esant Te(VI) priedo .....	35

4.1.2. Priedo įtaka elektrolitinių Mn dangų sudėčiai ir srovei išėjimui.....	38
4.1.3. Srovės tankio įtaka elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME su Te(VI) priedu, struktūrai ir morfologijai .....	43
4.1.4. Srovės tankio įtaka elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME su Te(VI) priedu, vidiniams įtempiams .....	49
4.1.5. Srovės tankio įtaka elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME su Te(VI) priedu, mikrokietumui .....	50
4.2. Temperatūros įtaka elektrolitinėms mangano dangoms.....	51
4.2.1 Temperatūros įtaka ASME rūgštingumui ir poliarizacijai.....	51
4.2.2. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų sudėčiai ir srovei išėjimui.....	54
4.2.3. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų struktūrai ir morfologijai.....	56
4.2.4. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų vidiniams įtempiams .....	61
4.2.5. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų mikrokietumui.....	62
4.3. Elektrolitinių Mn dangų korozinė elgsena .....	64
4.3.1. Elektrolitinių Mn dangų korozija 3 % NaCl tirpale.....	64
4.3.2. Elektrolitinių Mn dangų korozija druskos rūko kameroje .....	70
5. IŠVADOS.....	76
6. LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	77
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....	85

## SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

ASME – amonio sulfatinis manganavimo elektrolitas

$i_k$  – srovės tankis

E – potencialas

t – temperatūra

$\omega_{Te}$ ,  $\omega_{Mn}$  – telūro ir mangano (atitinkamai) koncentracijos Mn dangoje

$E_{kor.}$  – korozijos potencialas

$I_{kor.}$  – korozijos srovė

$\beta_k$  – Tafelio lygties katodinės kreivės koeficientas

$\beta_a$  – Tafelio lygties anodinės kreivės koeficientas

FD – fosfatų dangos

AAS – atominė absorbcinė spektroskopija

EDS – elektroninė dispersinė spektroskopija

RFES – rentgeno fotoelektroninė spektroskopija

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

$\eta$  – srovinė išeiga

$\theta$  – difrakcijos kampas

GDS – rusenančios iškrovos atomų emisijos spektrometrija

RDA – rentgeno difrakcinė analizė

$E_r$  – ryšio energija

AJM – atominių jėgų mikroskopija

RFS – rentgeno fluorescencinės spektroskopija

## 1. ĮVADAS

### Temos aktualumas

Pastaruoju metu katodinei plieno apsaugai nuo korozijos naudojamos įvairių metalų dangos. Manganui, koroduojančiam neutralioje ar bazinėje terpėje, būdinga savo paviršiuje sudaryti netirpių korozijos produktų plėvelę, kuri mažina tolesnę mangano koroziją. Elektrolitinio mangano dangos puikiai tinka katodinei plieno apsaugai nuo korozijos. Kai kuriose terpėse ir net tada, kai danga yra akyta arba nevientisa, manganas geriau nei cinkas saugo plieną nuo korozijos.

Mn dangų elektrolitinio nusodinimo procesą teigiamai veikia neorganiniai S, Se ir Te junginiai, ištirpinti kaip priedai, amoniakiniame sulfatiniame manganavimo elektrolite. Literatūroje nėra daug duomenų apie metalų elektrolitinių dangų mikrokietumo ir vidinių įtempimų įtaką šių dangų korozinėms savybėms. Paminėtina tai, kad manganui, nusodintam iš amoniakinio sulfatinio manganavimo elektrolito be priedų, būdingi tempimo įtempiai. Literatūroje pateikiami fragmentiški Mn, nusodinto iš įvairios sudėties manganavimo elektrolitų, su S ir Se priedais mikrokietumo duomenys ir kai kurių metalų jonų ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ir  $Cu^{2+}$ ) priemaišų įtaka elektrolitinių Mn dangų mikrokietumui. Žinoma, kad metalų ir jų lydinių dangų kokybę bei jų adheziją su pagrindu lemia elektrolitinių dangų vidiniai įtempiai. Nusodinamų dangų spaudimo įtempiai gali sukelti dangų atsiskuoksniamą nuo pagrindo, o tempimo įtempiai – dangų sutrūkinėjimą. Mokslinėje literatūroje duomenų apie Te junginių priedų elektrolite įtaką Mn elektrolitinių dangų mikrokietumui ir vidiniams įtempiams nėra daug.

Todėl teoriniu ir praktiniu požiūriu ypač aktualu nustatyti Te junginių priedo įtaką elektrolitinių Mn dangų fizikinėms–mechaninėms savybėms, kurios lemia dangų korozines savybes.

Šis darbas yra anksčiau Kauno technologijos universiteto Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje vykdytų Mn ir jo lydinių, elektrochemijos srityje tyrimų tęsinys ir skirtas elektrolitinių Mn dangų nusodinimui ir jų apibūdinimui.

### Darbo tikslas

Nustatyti Te(VI) priedo amoniakiniame sulfatiniame manganavimo elektrolite įtaką elektrolitinių mangano dangų nusodinimui ir ištirti Mn dangų fizikines – mechanines savybes. Įvertinti elektrolitinių Mn dangų, su įsiterpusio Te priemaišomis, pritaikymo galimybes plieno saugai nuo korozijos.

Siekiant darbo tikslo, reikėjo išspręsti **šiuos uždavinius**:

1. Iš stabilaus, optimalios sudėties rūgštaus amoniakinio sulfatinio manganavimo elektrolito, su nedidelėmis Te(VI) priedo koncentracijomis, nusodinti elektrolitinio Mn dangas, ištirti jų cheminę ir fazinę sudėtį, srovinę išėigą, dangų morfologiją, fizikines–mechanines savybes ir atsparumą korozijai.

2. Ištirti 0,55–2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijos ir temperatūros įtaką Mn elektronusodinimo procesui ir katodo poliarizacijai rūgščiame amoniakiniame sulfatiniame manganavimo elektrolite.

3. Ištirti elektrolitinių Mn dangų, turinčių Te, įtaką koroziniam atsparumui ir įvertinti fosfatinių dangų įtaką atsparumui.

### **Mokslinis naujumas**

1. Nustatytos optimalios elektrolizės sąlygos, leidžiančios nusodinti geros kokybės nanokristalines, atsparias korozijai Mn dangas, turinčias Te, iš rūgštaus amoniakinio sulfatinio manganavimo elektrolito. Nustatytas fosfatinių dangų įtakos elektrolitinių mangano dangų, turinčių Te, atsparumo korozijai ryškus padidėjimas.

2. Nustatyta elektrolito temperatūros ir srovės tankio įtaka elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME su Te(VI) priedu, morfologijai, kristalitų dydžiui, vidiniams įtempiams ir mikrokietumui.

3. Nustatyta, kad amoniakiniame sulfatiniame manganavimo elektrolite, elektrolitinio Mn dangos yra nanokristalinės, o vidutinis kristalitų dydis ir Te koncentracijos pokyčiai dangų paviršiaus įdubose ir iškilimuose priklauso nuo srovės tankio ir elektrolito temperatūros.

### **Praktinė vertė**

Optimaliomis elektrolizės sąlygomis (2,2 mmol/l Te(VI) priedo koncentracija, srovės tankis 15 A/dm<sup>2</sup>) iš rūgštaus amoniakinio sulfatinio manganavimo elektrolito nusodintos nanokristalinės elektrolitinio Mn dangos, turinčios Te, gali būti naudojamos plieno antikorozinei apsaugai.

**Darbo aprobavimas ir publikavimas.** Disertacijos tema yra paskelbta 8 publikacijose: 3 straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazę, 2 žurnale „Cheminė technologija“ ir 3 pranešimai konferencijų medžiagoje.

**Darbo apimtis.** Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos ir tyrimų metodika, rezultatai ir jų aptarimas, išvados, publikacijų disertacijos tema sąrašas. Pateikiamas 128 šaltinių sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 87 puslapiuose, įskaitant 48 paveikslėlių ir 17 lentelių.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai**

1. Rūgščiajame elektrolite katodo paviršiuje susidaręs elementinis Te depoliarizuoja katodinį procesą ir lemia tolesnę didesnės vertės ribinės srovės atsiradimą potencialų nuo -1,1 V iki -1,3 V intervale. Įrodyta, kad šių potencialų intervale, anglinio plieno katodo paviršiuje susidaro atskiri MnTe kristalitai.

2. Nusodintos, amoniakiniame sulfatiniame manganavimo elektrolite, elektrolitinio Mn dangos yra nanokristalinės, o dangų paviršiuje esančiose įdubose ir iškilimuose Mn ir Te koncentracijos kinta priklausomai nuo elektrolizės sąlygų.

3. Elektrolitinės Mn dangos, turinčios Te, nusodintos esant  $15 \text{ A/dm}^2$ , yra atsparios korozijai. Naudojant fosfatines dangas elektrolitinių mangano dangų, turinčių Te, atsparumas korozijai padidėja.



## 2. LITERATŪROS APŽVALGA

### 2.1. Mangano elektrolitinis nusodinimas

Elektrolitinis manganas yra svarbus pramoninis metalas, kuris, kaip priedas, naudojamas įvairių rūšių plieno ir jo lydinių (85–90 % viso kiekio) [1], kaip jungiamasis elementas oksidiniuose kietojo kuro elementuose [2] ir specialių cheminių medžiagų gamybai (organiniai junginiai oktaniniam skaičiui padidinti [3] ir pesticidams [4]).

Metinė elektrolitinio mangano produkcija nuo 2000 m. iki 2012 m. padidėjo nuo 180000 iki 1700000 t. Tai daugiausia susiję su elektrolitinio mangano poreikiu Kinijos rinkoje (98 %). Remiantis prognoze, galima teigti, kad 2012–2021 m. laikotarpiu, Mn poreikis dar padidės 83 % [5].

Mangano dangos ypač tinka anodinei geležies apsaugai nuo korozijos. Kai kuriose terpėse ir, kai danga yra akyta arba nevientisa, manganas geriau nei cinkas saugo geležį nuo korozijos. Mangano dangos, po jų elektrolitinio nusodinimo, labai greitai pasidengia rudos spalvos korozijos produktais, lėtinančiais tolesnę koroziją. Dėl geležies korozijos produktus primenančių mangano korozijos produktų spalvos, mangano dangos nenaudotinos ten, kur svarbus dangų dekoratyvumas. Be to, grynojo mangano dangos yra labai kietos ir trapios. Geresnės mechaninės savybės būdingos mangano lydiniams su aliuminiu ir variu. Jie plačiai naudojami kaip protektoriai jūrų bei upių laivų korpusų saugai nuo korozijos [6, 7]. Manganas žinomas kaip legiruojantis metalas, gerinantis kitų metalų atsparumą taškinei korozijai [8, 9]. Įterptas į aliuminio dangas, manganas maždaug 4 kartus sulėtina koroziją chloridų terpėje [10]. Magnetiniai mangano ir geležies pošeimės metalų lydiniai protektoriai saugo geležį nuo korozijos gamtiniame vandenyje bei chloridų terpėje [11,12].

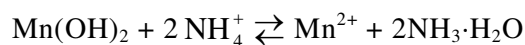
Galvanines mangano dangas gauti iš vandeninių jo druskų tirpalų yra sudėtinga, nes manganui būdingas didelis savaiminio tirpimo greitis, t. y. mangano dangos stipriai koroduoja (tirpsta) elektrolite [13] elektrolizės metu. Tik naudojant elektrolituose kitų medžiagų priedus, gaunamos kokybiškos mangano dangos. Žinoma daug manganavimo elektrolitų rūšių [13–18], tačiau visur vartojamos amonio druskos. Populiariausias, pigiausias, lengviausiai paruošiamas bei daugiausia ištyrinėtas amoniakinis sulfatinis manganavimo elektrolitas (ASME) [19, 20], kurio pagrindiniai komponentai – mangano ir amonio sulfatai.

Amonio jono teigiamą poveikį mangano dangų elektrolitiniams nusodinimui nustatė daugelis autorių. Manoma, kad  $NH_4^+$  yra mangano katodinės dangos paviršiaus aktyviekliai. Mangano elektrodo potencialas sumažėja, elektrolite ištirpinus amonio druskų. Katodo poliarizacijos padidėjimas siejamas su amoniako molekulių, kurios susidaro vykstant  $NH_4^+$  redukcijai prie katodo, adsorbcija metalo paviršiuje. Manoma, kad

amoniakas veikia kaip vandenilio ir mangano jonų išsikrovimo katalizatorius, leidžiantis jiems lengviau patekti prie katodo paviršiaus.

Keičiantis mangano ir amonio jonų koncentracijai elektrolite bei kitoms elektrolizės sąlygoms (pH, t,  $i_k$ ), gali kisti difuzinio sluoksnio sudėtis, o tai nulemia mangano jonų išsikrovimo bei kristalizacijos kinetinius dėsningumus. Kita vertus, esant amonio jonų, katodo paviršiuje dėl priekatodinio sluoksnio pH padidėjimo, tirpsta mangano hidroksido plėvelė (arba amonio jonai neleidžia jai susidaryti iš viso). Toks amonio jonų veikimas aiškinamas dvejopai:

1)  $NH_4^+$  veikia kaip buferinės sistemos



komponentas;

2) po  $NH_4^+$  redukcijos prie katodo susidaręs amoniakas su mangano jonais sudaro tirpiuosius amoniakinius kompleksinius jonus  $[Mn(NH_3)_n]^{2+}$  (čia  $n = 1-4$ ), iš kurių manganas taip pat gali išsikrauti [20].

Galvanines mangano dangas galima gauti amonio druskas pakeitus ir kitais junginiais: glicinu, alaninu, natrio citratu [21], etilendiaminu [21, 22].

Tiriant įvairių priedų, ištirpintų elektrolituose įtaką manganavimo procesui, veiksmingiausi yra neorganiniai junginiai, turintys sieros (mažesnio nei +6 oksidacijos laipsnio), seleno ar telūro [24, 23–28]. Šie junginiai žinomi kaip Mn dangų susidarymo stabilizatoriai. Naudojant sieros ir seleno junginių priedus, gaunamos didelės srovinės išėigos ir geros kokybės blizgiosios mangano dangos, kuriose siera paprastai būna įsiterpusi sulfidų, o selenas – selenidų bei elementinio seleno pavidalu [26, 27]. Mangano dangų srovinės išėigos padidėjimas, įsiterpus sierai ir selenui, susijęs su vandenilio išsikrovimo viršįtampio ant mangano dangų, turinčių sieros, seleno, sulfidų ir/ar selenidų, padidėjimu [28]. Kaip blizgodariai ir išlyginamosios medžiagos manganavimo elektrolizės procese buvo tiriama trilono B [29] ir organinių junginių, turinčių azo- ir sulfamidinę grupes [30, 31], priedų įtaka.

Mangano dangų savybės labai priklauso nuo mangano kristalinės atmainos. Žinomos keturios kristalinės mangano atmainos [32]. Elektrolizės būdu gaunamos tik dvi: trapioji  $\alpha$ -Mn atmaina, turinti kubinę, iš 58 atomų susidedančią elementariąją gardelę, ir plastiškoji  $\gamma$ -Mn atmaina, turinti sienose centruotą tetragoninę, iš 4 atomų susidedančią elementariąją gardelę.  $\alpha$ -Mn atmaina termodinamiškai patvari esant normaliai temperatūrai, o  $\gamma$ -Mn – tik nedideliame aukštų temperatūrų intervale. Tai lemia elektrolizės metu susidaranti metastabilios  $\gamma$ -Mn atmainos perėjimą į  $\alpha$ -Mn. Virsmas  $\gamma$ -Mn  $\rightarrow$   $\alpha$ -Mn kambario temperatūroje įvyksta per 10–11 parų, tuomet padidėja tankis, o tai lemia didelius galvaninių dangų vidinius įtempius bei jų trūkinėjimą [33]. Nuo mangano atmainos priklauso jos atsparumas korozijai [28] bei mikrokietumas [33–35]. Itin atsparios korozijai yra  $\alpha$ -Mn dangos, nesvarbu, ar jos gautos iš elektrolitų su sieros ar seleno priedais, ar po fazinio virsmo  $\gamma$ -Mn  $\rightarrow$   $\alpha$ -Mn. Pastebėta, kad į mangano bei geležies pošeimės metalais legiruotas mangano dangas įsiterpęs selenas, padidina jų atsparumą

korozijai chloridų terpėje [11]. Tiek į dangas įsiterpęs selenas, tiek ir elektrolite esantys, seleno turintys priedai, sulėtina mangano tirpimą manganavimo elektrolite [26, 36]. Trapiosios  $\alpha$ -Mn atmainos dangų mikrokietumas būna 9000–14000 MPa, o plastiškosios  $\gamma$ -Mn atmainos – tik 1300–1400 MPa. Fazinio virsmo  $\gamma$ -Mn  $\rightarrow$   $\alpha$ -Mn metu, dangos mikrokietumas tiesine priklausomybe didėja, didėjant  $\alpha$ -Mn koncentracijai dangoje [33, 35].

Didelės srovinės išeigos  $\gamma$ -Mn atmainos dangos gaunamos tik labai švariose manganavimo elektrolituose [34, 37]. Metastabilios  $\gamma$ -Mn atmainos susidarymą, kai kurie autoriai [34], sieja su nepatvariu laiko atžvilgiu, metalo ir vandenilio fazės susidarymu rūgščiuosiuose elektrolituose ir, esant didesnėms elektrolito pH vėrtėms. Pastaruoju atveju, vandenilis į tetragoninės atmainos mangano dangas įsiterpia jo bazinių druskų arba hidroksido pavidalu.  $\gamma$ -Mn atmaina, kuri yra metastabili Mn–H fazė, susidaro esant apie 0,02 V didesniam katodo potencialui, nei išsikrauna  $\alpha$ -Mn atmaina. Mn–H fazės kristalinė gardelė turi Mn lydiniams būdingą sandarą. Pastebėta, kad metastabili  $\gamma$ -Mn atmaina nesusidaro elektrolituose, turinčiuose sieros, seleno, telūro ar jodo junginių priedų – dangų įsivandenilinimo stimuliatorių. Jų stabilizuojamasis vaidmuo, susidarant smulkiakristalei  $\alpha$ -Mn atmainai ant katodo, aiškinamas ne tik paviršiaus aktyvinimu iš jo išstumiant mangano hidroksidą ir adsorbuotus amonio jonus bei amoniako molekules, bet ir kita svarbia savybe – tvirtų ryšių su vandeniliu sudarymu. Susidarant tvirtesniems S–H, Se–H ryšiams, suyra Mn–H ryšiai. Dėl to nesusidaro  $\gamma$ -Mn fazė ir gaunamos patvarios  $\alpha$ -Mn dangos.

Mangano dangų kokybė, struktūra ir sukibimas su katodo pagrindu, labai priklauso nuo to, kiek katodo medžiagos kristalinė struktūra atitinka mangano dangos struktūrą. Iš elektrolito be priemaišų ant Fe, Co, Ni, Cu, Ir, Pt, Zn katodų, gaunamos didelės srovinės išeigos (iki 65–80 %), gerai su pagrindu sukibusios stambiakristalės  $\gamma$ -Mn dangos. Ant Al, Ti, Ag, Cd, Zr, Sn, Pb, Bi bei nerūdijančio plieno katodų elektrochemiškai nusodintas manganas yra smulkiakristalis, o jo srovinė išeiga yra maža (8–30 %). Kiti autoriai [38], mangano susidarymą ant vieno ar kito metalo pagrindo, sieja su katodo metalo gebėjimu daugiau ar mažiau įsivandenilinti. Ant metalų, kurie yra linkę mažiau įsivandenilinti ir tik paviršiuje sudaro adsorbuoto vandenilio sluoksnį, atsiranda palankios sąlygos susidaryti aktyviajai Mn–H fazei, iš kurios išsikrauna  $\gamma$ -Mn. Ant  $\alpha$ -Mn, neturinčio sieros arba seleno priemaišų, iš manganavimo elektrolito be priedų  $\gamma$ -Mn skiriasi su didele srovine išeiga, o ant  $\alpha$ -Mn, kuriame yra įsiterpusių įsivandenilinimą skatinančių sieros ar seleno priemaišų,  $\gamma$ -Mn beveik nesusidaro.

## **2.2. Įvairių elektrolizės parametrų įtaka $\gamma$ - ir $\alpha$ -Mn elektronusodinimui iš elektrolitų be priedų**

Pastaruoju metu pasaulyje stebimas didelis susidomėjimas elektrolitinio Mn nusodinimu [39–41] bei  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Sn}^{2+}$  priemaišų įtaka jam [42–45]. Šiuose

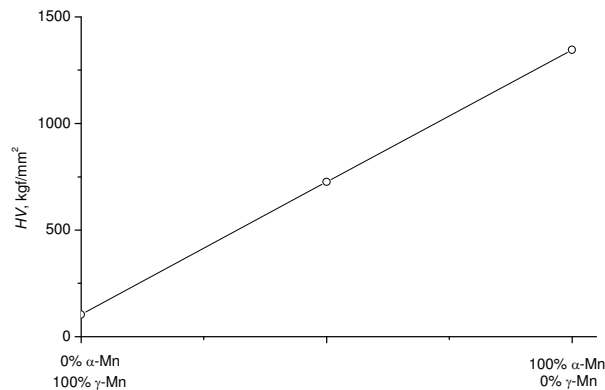
straipsniuose elektrolitinio Mn dangas, tyrėjai skirsto į I tipo (kristalines  $\gamma$ -Mn) ir II tipo (amorfines  $\alpha$ -Mn) dangas bei nurodo, kai kurias elektrolizės sąlygas. Dalis eksperimentinių duomenų yra žinomi bei anksčiau paskelbti buvusios Sovietų Sąjungos žurnaluose. Tačiau dėl literatūros neprieinamumo, jie nebuvo žinomi vakarų šalių tyrėjams. Suprantama, kad anksčiau skelbtuose straipsniuose iškeltos įvairios hipotezės, patvirtinamos šiuolaikiniais tyrimo metodais, kurie buvo neprieinami ankstesnių tyrimų laikais. Kaip pavyzdį galima paminėti oksidinių-hidroksidinių dalelių įtaką Mn nusodinimui, akivaizdžiai įrodytą XPS metodu [39].

$\gamma$ -Mn elektrolitiniam išsiskyrimui turi įtaką nemažai elektrolizės faktorių:

- 1) laikas po nusodinimo ir elektrolito pH;
- 2) srovės tankis  $i_k$ ;
- 3) elektrolito temperatūra ;
- 4) elektrolito grynumas (priemaišos elektrolite);
- 5) katodo-pagrindo medžiaga.

### 2.2.1. Laikas po nusodinimo ir elektrolito pH

Kambario temperatūroje ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ), jau po 2 valandų elektrolitinio nusodinimo [46], prasideda virsmas  $\gamma$ -Mn $\rightarrow$  $\alpha$ -Mn, ką gerai iliustruoja 2.1 lentelės duomenys. Šie autoriai nurodo, kad plastiškiosios  $\gamma$ -Mn atmainos virsmo į kietą  $\alpha$ -Mn atmainą laikas, labai priklauso nuo metalo grynumo bei dangos storio (žr.2.1 pav.). 2.1 lentelės duomenys leido autoriams padaryti išvadą, kad plastinė  $\gamma$ -Mn atmaina gali būti saugoma nekintant jos plastiškumui 188–240 val (7–10 parų).

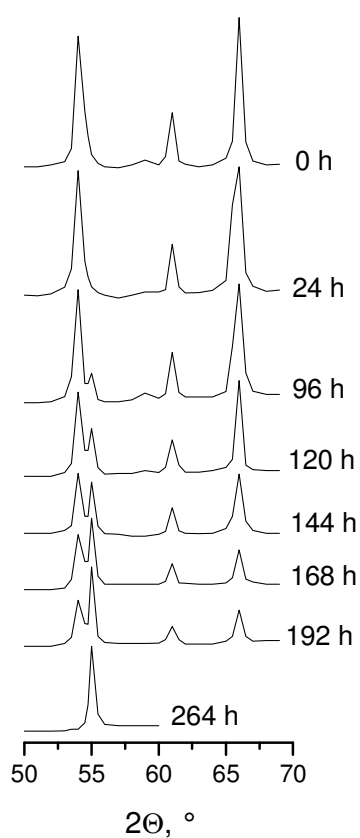


2.1 pav. Mn atmainų mikrokietumo priklausomybė nuo atmainų sudėties Mn dangose [29]

2.1 lentelės duomenis patvirtina darbai [40, 43], kuriuose virsmo  $\gamma$ -Mn $\rightarrow$  $\alpha$ -Mn kinetikai apskaičiuoti, naudojama Johnson-Mehl-Avrami lygtis ir galutinei rekristalizacijai nurodomas 15 parų laikotarpis ( žr. 2.2 pav.).

**2.1 lentelė.** Virsmo  $\gamma\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn}$ , vykstančio po elektrolizės, kinetika

Laikas po elektrolizės, h	Rentgenodifrakcine analize nustatytos atmainos
1–192	$\gamma$ + pėdsakai $\alpha$
216	$\gamma$ + labai mažai $\alpha$
240	$\gamma$ + didesni kiekiai $\alpha$
264	$\gamma$ + pakankamai dideli kiekiai $\alpha$
288	Vienodi kiekiai $\gamma$ ir $\alpha$
336–360	$\gamma$ + vis didėjantys kiekiai $\alpha$
360–456	Pagrindiniai $\alpha$ , $\gamma$ mažai
450–528	$\gamma$ palaipsniui mažėja. Po 528 h $\gamma$ nerandama



**2.2 pav.** Virsmo  $\gamma\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn}$  XRD duomenys ( elektrolito sudėtis (g/l) :  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 50$ ) [35]

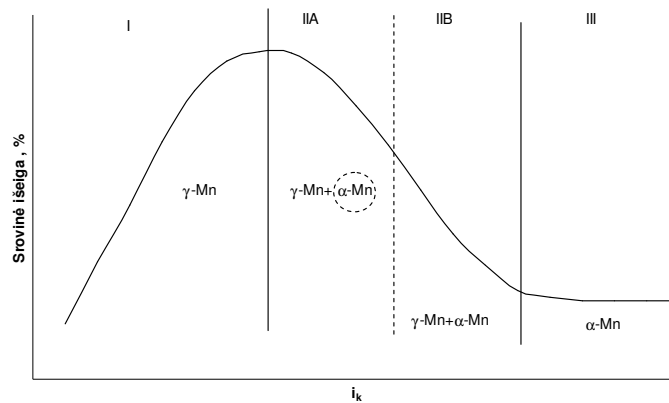
Virsmo  $\gamma\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn}$  kinetikai didelę įtaką turi elektrolito, kuriame nusodinamas Mn, pH. Esant vienodo storio  $\gamma\text{-Mn}$  dangoms, nusodintoms iš rūgščių (pH 2,5) ir neutralių (pH 7,5) elektrolitų, nustatyta [47], kad virsmas  $\gamma\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn}$  yra daug greitesnis manganui, nusodintam iš elektrolito, kurio pH 2,5. Beje, visiškai  $\gamma\text{-Mn}$  perėjimas į  $\alpha\text{-Mn}$ , Mn dangoms, nusodintoms iš elektrolito, esant pH 7,5, yra 4 dienomis ilgesnė. pH įtaką ir virsmo  $\gamma\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn}$  trukmę patvirtino ir vėlesni tyrėjų, neturėjusių galimybės žinoti autorių darbų, parašytų rusų kalba, duomenys [61].

Virsmo  $\gamma\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn}$  kinetiką patvirtino mikrokietumo ir rentgenostruktūriniai tyrimai [35]. Nustatyta, kad amonio sulfato elektrolituose [49], turinčiuose 2–9 g/l jono  $\text{F}^-$ , mikrokietumo kitimas, kintant laikui, skiriasi nuo nustatyto sulfatinuose elektrolituose.

Esant  $i_k = 10\text{--}25 \text{ A/dm}^2$ , išsiskiria plastiškojo  $\gamma\text{-Mn}$  dangos, kurių kietumas 900–1000 MPa ir jis nekito ilgą laiką (3–4 kartus ilgesnis laikotarpis nei iš amonio sulfato elektrolitų nusodintose dangose, esant  $5 \text{ A/dm}^2$  [35]).

### 2.2.2. Srovės tankis

Mn elektrolitinio nusodinimo tyrimai, atlikti sulfatų ir chloridų [41] elektrolituose, leidžia nusodinti neryškiai išreikštą Mn (II tipo, t. y. amorfinės Mn dangos [39, 40, 42]), tik esant dideliems  $i_k$  (žr. 2.3 pav.). Taip pat buvo nustatyta, kad chloridų elektrolituose gaunami geriau išreikšti stambūs  $\gamma\text{-Mn}$  kristalai nei sulfatų elektrolituose.

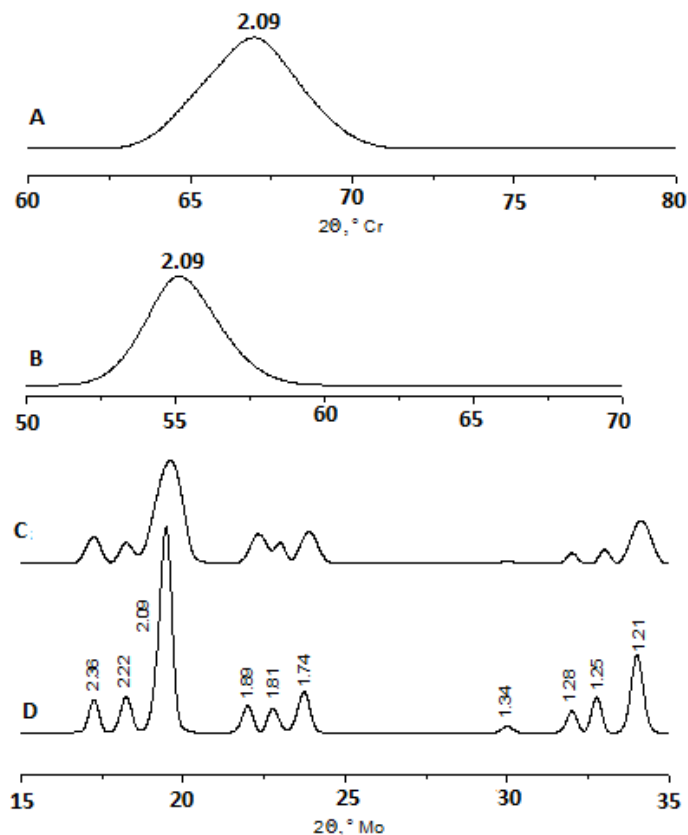


2.3 pav. Mn srovinės išeigos priklausomybė nuo srovės tankio [41]

Manoma, kad neryškiai išreikšto Mn struktūra yra kietasis tirpalas įsiskverbiant vandeniliui į iškraipytą  $\alpha\text{-Mn}$  kristalinę gardelę. Tai patvirtino Mn dangų įsivandenilinimas: į  $\alpha\text{-Mn}$  įsiterpia  $240 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ , o  $\gamma\text{-Mn}$  – tik  $30 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ .

Rentgenostruktūrinė analizė parodė, kad neryškiai išreikštoms Mn dangoms, tirtoms naudojant  $\text{Fe-K}_\alpha$  ir  $\text{Cr-K}_\alpha$  spinduliuotes, būdinga viena difrakcinė smailė.

Tas pat nustatyta naudojant Cu-K $\alpha$  spinduliuotę [50]. Naudojant Mo-K $\alpha$  spinduliuotę, matoma gerai išreikšta  $\alpha$ -Mn atmainos struktūra. O tai yra nuoroda į smulkiakristalinę  $\alpha$ -Mn struktūrą bei didelius vidinius įtempius. Šie faktoriai ir lemia stipriai „išplaukusias“ difrakcines smailes, naudojant ilgų bangų spinduliuotes (Fe ir Cr) (žr.2.4 pav.).



**2.4 pav.**  $\alpha$ -Mn rentgenodifracinių smailių kitimas priklausomai nuo antikatodo medžiagos: A – Cr, B – Fe; C – Mo; D –Mo [44]

### 2.2.3. Elektrolito temperatūra

Kai kurie tyrėjai [52] teigia, kad sėkmingas  $\gamma$ -Mn nusodinimas yra įmanomas esant aukštesnei temperatūrai nei 80 °C. Tam ilgą laiką vykdant elektrolizę, kol esant 7–10 mA/ dm<sup>2</sup> srovės tankiui ant Al katodo pradeda skirtis Mn buvo naudojamas ypač švarus elektrolitas (200 g/l MnSO<sub>4</sub> ·5H<sub>2</sub>O ir 150 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Katodu buvo naudojami Pt lakštai, padengti elektrolitiniu  $\gamma$ -Mn sluoksniu. Buvo nustatyta, kad didinant elektrolito temperatūrą,  $\gamma$ -Mn srovinės išėigos maksimumas stebimas esant didesniems srovės tankiams (žr.2.2 lentelė). Pavyzdžiui, 80 °C temperatūroje,  $\gamma$ -Mn gali būti nusodinamas, esant net 120 A/dm<sup>2</sup> srovės tankiui.

**2.2 lentelė.** Mangano atmainų susidarymas esant skirtingoms temperatūroms ir srovės tankiams

Atmaina	Temperatūra, °C				
	20	35	50	65	80
$\gamma$	30 A/dm <sup>2</sup>	40 A/dm <sup>2</sup>	50 A/dm <sup>2</sup>	70 A/dm <sup>2</sup>	120 A/dm <sup>2</sup>
$\gamma + \alpha$	30–50 A/dm <sup>2</sup>	50–70 A/dm <sup>2</sup>	70–100 A/dm <sup>2</sup>	70–100 A/dm <sup>2</sup>	————
$\alpha$	70–100 A/dm <sup>2</sup>	100 A/dm <sup>2</sup>	————	————	————

#### 2.2.4. Elektrolito grynumas (priemaišos elektrolite)

Įvairių metalų priemaišos manganavimo elektrolite, turi įtaką voltamperinėms proceso charakteristikoms bei srovinei išeigai. Buvo tirta Zn, Cd [35, 52], Fe, Co, Ni [53, 54], Cu, Ag ir Be [55] metalų-priemaišų, esančių elektrolite, įtaka. Nustatyta, kad pagrindinė Mn nusodinamo iš elektrolitų, turinčių priemaišų, srovinės išeigos sumažėjimo priežastis yra dispersinių nuosėdų susidarymas ant katodo, nepriklausomai nuo jų prigimties. Šių metalų-priemaišų išsiskyrimo potencialo vertės yra mažesnės nei Mn išsiskyrimo potencialas.

Priemaišos, nulemiančios nusodinamo elektrolitinio Mn atmainą, skirstomos į 2 grupes [35]:

- 1) nulemiančios ir stabilizuojančios nusodinamo ant katodo  $\gamma$ -Mn atmainą (Cu, Ni, Co, Zn, Ge, Ga);
- 2) nulemiančios  $\alpha$ -Mn atmainos išsiskyrimą (Se, S, Cd, Cr ir kt).

Įsiterpusios į dangas, priemaišos turi skirtingą įtaką dangų mikrokietumui. Zn, Cd ir Cu priemaišų įtaka elektrolitinių Mn dangų mikrokietumui yra sudėtinga [35]. Kai Mn dangose Zn ir Cu yra 0,3–0,34 %, Mn dangų mikrokietumas 1,5–2 kartus padidėja, lyginant su gryno elektrolitinio Mn dangomis. Toliau didėjant Zn kiekiui Mn dangose, mikrokietumas šiek tiek sumažėja ir esant 0,4 % Zn nekinta. Mn mikrokietumas, esant 0,18 % Cd, padidėja iki maksimalios vertės 3180 N/mm<sup>2</sup>. Mn netenka plastiškumo ir tampa trapesniu. Toliau didinant Cd koncentraciją, mikrokietumas smarkiai sumažėja. Autoriai mano, kad smarkus mikrokietumo padidėjimas esant Cd, gali būti susijęs su  $\alpha$ -Mn, kurio kietumas didesnis nei  $\gamma$ -Mn, atsiradimu. Rentgenostruktūrine analize nenustatyta, kad, esant 40 mg/l Cd, ką tik nusodintose dangose būtų nustatomos charakteringos  $\alpha$ -Mn smailės. Tačiau jau po 24 val pastebima būdinga  $\alpha$ -Mn smailė. Tačiau, nesant Cd, gryno Mn dangose, po 24 val  $\alpha$ -Mn būdinga smailė nenustatyta [35]. Autoriai mano, kad esant Cd, ką tik nusodintame Mn susiformuoja smulkiakristalės  $\alpha$ -atmainos fazės, kuri, naudojant Fe spinduliavimą neaptinkama, kristalizacijos centrai. Jie padidina  $\gamma$ -Mn mikrokietumą ir jis tampa trapiu. Be to, autoriai teigia, kad  $\alpha$ -Mn kristalizacijos greitis iš šių centrų, gerokai didesnis nei virsmo  $\gamma$ -Mn→ $\alpha$ -Mn greitis.



### 2.2.5. Katodo-pagrindo medžiaga

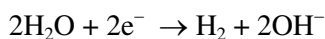
Nusodinamo, iš švarių elektrolitų Mn atmainai, įtaką turi ir katodas (pagrindas). Buvo tirta Pt, Fe, Cu, Ag, Al įtaka Mn nusodinimui. Ant Pt, Fe ir Cu, esant  $i_k$  iki  $20 \text{ A/dm}^2$  gaunamos didelės srovinės išėigos  $\gamma$ -Mn dangos. Tačiau ant Ag ir Al, esant tokiems pat srovės tankiams, srovinė išėiga maža. Mn danga yra smulkiakristalė, tik vietomis katodo paviršiuje matyti stambūs  $\gamma$ -Mn kristalai. Didinant srovės tankį, išvengiama katodo (pagrindo) įtakos, ir  $\alpha$ -Mn dangos nusėda. Nustatyta, kad  $\gamma$ -Mn iš švarių elektrolitų ant  $\alpha$ -Mn katodo-pagrindo neišsiskiria [56]. Šiuos rezultatus patvirtino tyrimai, kuriuose teigiama, kad  $\gamma$ -Mn ant  $\alpha$ -Mn katodo-pagrindo nusėda tik esant elektrolituose S ir Se junginių priedams.

### 2.3. Sieros, seleno ir telūro junginių įtaka Mn elektrolitiniam nusodinimui

Elektrolitinio Mn nusodinimo ypatybė yra jo savaiminis tirpimas elektrolizės metu [58]:

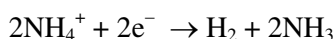


( $i_{\text{Mn}}$ )



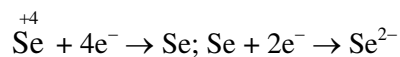
( $i_{\text{H}_2}$ )

arba



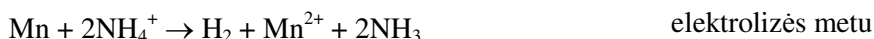
( $i_{\text{H}_2}$ )

Priedų redukcija, pavyzdžiui:



( $i_{\text{H}_2\text{ant}}$ ) elektrolizės metu

arba savaiminis tirpimas



( $i_{\text{H}_2\text{ant}}$ )

Siekiant sumažinti nusėdusio Mn savaiminį tirpimą (koroziją) elektrolizės metu ir padidinti Mn srovinę išėigą, buvo tiriama įvairių priedų (sieros, seleno ir telūro junginių) įtaka Mn elektrolitinio nusodinimo procesui.

### 2.3.1. Sieros junginių įtaka

Iki 1936 m. skirtingų tyrėjų elektrolizės būdu gautos Mn dangos bei siūlomos optimalios nusodinimo sąlygos smarkiai skyrėsi. Pagrindine, įvairių tyrėjų skirtinga duomenų pateikimo priežastimi reikėtų laikyti druskų, naudojamų elektrolitams gauti nevienodą kokybę, taip pat elektrolito gavimo ir valymo skirtumus. Vykdomos elektrolizės trukmė irgi buvo nevienoda: vienu skaičiuojama valandomis, kitų – minutėmis.

Siekiant sukurti mangano elektrometalurgijos metodus, leidžiančius gauti milimetro storio ir storesnes dangas, reikėjo ilginti elektrolizės procesą iki 1–2 parų. Tam trukdė elektrolizės proceso ir pačio Mn nestabilumas. Po kurio laiko (po kelių valandų, o kartais ir mažiau kaip valandos) prasideda savaiminė poliarizuojamo paviršiaus korozija, susijusi su ryškiu srovinės išėigos mažėjimu.

Vėliau, Mn elektrolitinio nusodinimo stabilizavimo problemą iš dalies tyrėjai išsprendė, pasiūlę į elektrolitą, susidedantį iš mangano ir amonio sulfatų, įdėti mažus kiekius SO<sub>2</sub> arba, bet kurio sulfito. Jie pasiūlė, kad iš elektrolito, kuriame Mn jonų yra ne mažiau negu 0,5 g/l (santykis NH<sub>3</sub> : Mn<sup>2+</sup> = 17:55 ar daugiau) ir esant sulfito jonų, galima vykdyti Mn elektronusodinimą jau esant srovės tankiui 1,1 A/dm<sup>2</sup>. Tik gerokai vėliau [58] buvo patikslinta, kad optimali SO<sub>2</sub> koncentracija elektrolite yra 0,3–0,5 g/l.

Manoma, kad sulfito jonai didina Mn dangų grynumą ir slopina Mn oksidų ir hidroksidų susidarymą prie anodo. Nurodoma, kad be sulfito jonų buvo gautos dangos, turinčios 85–96 % Mn, o pridėjus 0,1 % sulfito – Mn koncentracija padidėjo iki 99,6–99,9 %. Gautos dangos buvo tankios, turėjo metališkąjį blizgesį ir net po 72 val. elektrolizės, nebuvo linkusios sudaryti dendritus. Nurodoma, kad katolitą ir anolitą būtina atskirti diafragma, o elektrolito pH turi būti 4,5–8,5 [59].

Elektrolizės metu elektrolitinėse Mn dangose randama sieros ir mangano sulfido, ypač esant mažam srovės tankiui.

Minėtų autorių darbai neduoda patikimo atsakymo į klausimą apie SO<sub>2</sub> ar sulfito mechanizmą. Šio klausimo sprendimui daug dėmesio skiria Agladzė su bendradarbiais. Agladzė [41] nurodo, kad sėkmingai galima gauti Mn dangas, elektrolizės būdu nenaudojant SO<sub>2</sub>. Kartu jis teigia, kad SO<sub>2</sub> priedai leidžia dirbti esant gerokai žemesniems srovės tankiams.

Teigiama SO<sub>2</sub> įtaka aiškinama tuo, kad ant katodo, SO<sub>2</sub> redukuojasi iki elementinės sieros. Elementinė siera, būdama dispersinės būsenos, sudaro koloidą, kuris ir daro teigiamą įtaką elektrolizei. Galimas tik dalinis sulfito jonų veikimas pagal šį mechanizmą todėl, kad esant šiam jonui elektrolite, katodinis metalas turi daug sulfitinės sieros priemaišų. Vadinasi, S<sup>+4</sup> redukuojasi ne tik iki elementinės S, bet ir iki sulfido jonų S<sup>2-</sup>.

Siekdamas išsamiau ištirti šiuos klausimus, Agladzė ir Hofman [41] tyrė sulfito, hidroksilamino ir tiošlapalo įtaką Mn elektrolitiniam nusodinimui. Sulfitas ir hidroksilaminas leido autoriams iš nevalyto elektrolito gauti elektrolitines Mn dangas, o iš nevalyto elektrolito be reduktorių – Mn dangų gauti nepavyko. Remdamiesi šiuo tyrimu jie padarė išvadą, kad SO<sub>2</sub> ir hidroksilaminas veikia

vienodai. Būdinga tai, kad sulfito jonai ant katodo Mn išsiskyrimą iš gerai išvalytų elektrolitų veikia neigiamai – srovinė išėja mažėja. Autoriai [41], remdamiesi gautais duomenimis, daro prielaidą, kad pagrindinis  $\text{SO}_2$  veikimas, kaip ir hidrosilamino, paremtas redukcinėmis savybėmis. Tiošlapalo poveikis, remiantis gautais duomenimis, analogiškas  $\text{SO}_2$  poveikiui, (nekreipiant dėmesio į jo teigiamą įtaką elektrolizei iš švarių elektrolitų).

Iš anksčiau minėtų mokslinių darbų apžvalgos matyti, kad šiuo metu, tarp įvairių autorių nėra bendros nuomonės dėl specifinio  $\text{SO}_2$  ar sulfito jonų veikimo Mn elektrolitiniame nusodinime. Dauguma autorių vis dėlto priskiria teigiamą sulfito jonų įtaką jų redukcinėms savybėms, o kai kurie dar priskiria ir susidarymui prie katodo koloidinei sierai, kuri, sėsdama kartu su Mn ant katodo, veikia elektrolizės procesą. Šis prieštaravimas paskatino pabandyti tai paaiškinti. Todėl vėliau sulfito jonai elektrolite pakeisti jų analogu-selenito jonais (selenito rūgštimi), neturinčia redukcinių savybių. Ilgainiui mokslininkų dėmesys S junginių įtakai sumažėjo, nes pagrindinis dėmesys buvo skiriamas Se junginių įtakai Mn elektrolitiniame nusodinime tirti. Tačiau 2006 m. vėl buvo susidomėta sieros junginių įtaka Mn elektrolitiniame nusodinime [60]. Remiantis naujausiais tyrimo metodais nustatyta, kad rūgščiame mangano chlorido elektrolite be priedų, potencialų srityje  $-1,1$ – $-1,6$  V (kolomelio lyginamasis elektrodas) ant katodo formuojasi  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Esant mažesniems potencialams, ant katodo nusėda  $\beta$ -Mn dangos, į kurias įsiterpia  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Amonio rodanido priedas elektrolite perstumia Mn iškrovos potencialą į dar mažesnių potencialų pusę. Be to, nustatyta, kad šis priedas trukdo adsorbuotis bei įsiterpti į Mn dangas  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  nuosėdoms. Esant didesnėms nei  $0,5$  mol/l  $\text{NH}_4\text{SCN}$  koncentracijoms, ant katodo nusėda dangos, kurias sudaro  $\alpha$  ir  $\beta$  atmainų Mn.

2014 m. vėl buvo sugrįžta prie pagrindinio manganavimo elektrolite sieros junginių priedo  $\text{SO}_2$ , bet kartu į elektrolitą įterpant nedidelės koncentracijos, savo sudėtyje turinčius azoto, pagalbinus priedus: jau anksčiau minėtą  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , tiošlapalą ir poliakrilamidą [61]. Buvo nustatyta, kad mangano elektronusodinimo procese, sulfito rūgštis elektrolite sudaro ( $\text{SO}_3^{2-}$  ir  $\text{HSO}_3^-$ ). Pagalbinis amonio rodanido priedas elektrolite sumažina jų koncentraciją, daro neigiamą poveikį elektrodo paviršiui, kartu lemia mažą srovinę išėgą. Tiokarbamido pagalbinis priedas lemia  $\text{SO}_3^{2-}$  ir  $\text{HSO}_3^-$  paskirstymą elektrodo paviršiuje ir redukuoja didelio valentingumo Mn junginius į  $\text{Mn}^{2+}$ . Tuo pačiu metu, pagalbinis tiokarbamido priedas sumažina energijos ir medžiagų vartojimą. Poliakrilamido pagalbinis priedas neleidžia metalo sulfidui įsiterpti į metalo kristalinę gardelę ir palengvina sąlygas baltos spalvos Mn dangoms nusėsti. Nustatyta, kad poliakrilamido-tiošlapalo papildomų priedų mišinys elektronusodinimo procese padėjo sutaupyti energijos, medžiagų ir pagerino Mn dangų kokybę. Minėtas tyrimas yra pirmasis darbas, sudarantis teorines gaires pagalbinų priedų nustatymui metalų elektrolitiniame nusodinime ir žymi naują kryptį Mn tyrimuose.

Kaip sieros junginių priedas gali būti naudojamas natrio metadisulfitas ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) su būtinais ketvirtinių aminų (tetraetilamonio bromido, tetrapropilamonio bromido ir tetrabutilamonio bromido) priedais [61], gerinančiais  $\alpha$ -Mn dangų morfologiją. Šios srities tyrimai yra negausūs ir vykdomi toliau.

### 2.3.2. Seleno junginių įtaka

Didžiausią efektą nusodinant Mn ir jo lydinius davė seleno junginiai. Selenito rūgštis žymiai padidino Mn srovinę išeią. Verta paminėti, kad dėl straipsnių, paskelbtų rusų kalba rašytuose žurnaluose ir jų neprieinamumo kitiems užsienio mokslininkams, dažnai Se turinčių junginių priedo atradimas priskiriamas mokslininkams, paskelbusiems savo straipsnius žymiai vėliau, pavyzdžiui [62, 63].

Tačiau išsamesni seleno junginių įtakos tyrimai Mn nusodinimui buvo pradėti po lietuvių mokslininkų atradimų[50]. Bendros nuomonės apie seleno junginių veikimo mechanizmą nėra. Yra keletas prielaidų:

1. Pagrindinis dėmesys skiriamas vandenilio redukcijai ir teigiamai šio proceso įtakai Mn elektrolitiniame nusėdimui, t. y. sulėtina savaiminį Mn tirpimą (koroziją) elektrolizės metu [27];

2. Kai kurie mokslininkai nustatė, kad selenas prisijungia prie mangano selenido kaip puslaidininkis. Pastarasis užima aktyvias metalo elektrokristalizacijos vietas [64];

3. Kiti tyrėjai [65] mano, kad seleno junginių poveikį nulemia tai, kad jie perstumia Mn potencialą į elektroneigiamesnę pusę;

4. Remdamiesi eksperimentiniais duomenimis, autoriai [65] daro išvadą, kad teigiama seleno junginių įtaka jaučiama tada, kai šie yra tirpale, o ne sudarę junginių su metalu.

Pažymima [66], kad teigiamą koloidinio seleno, esančio tirpale ar susidarančio elektrolizės metu įtaką Mn srovei išeią, nulemia jo sąveika su katodo paviršiumi.

Kartu siūloma [65] keletas koloidinio seleno veikimo mechanizmų:

a) sudarydami koloidines daleles, priedai absorbuoja Mn jonus, išlaisvindami juos nuo hidratinio apvalkalo. Kadangi Mn ir koloidinės dalelės ryšio energija neviršija elektrono išėjimo darbo energijos, tai Mn jonai lengvai peršoka ant elektrodo, kur įvyksta jų iškrova.

b) koloidinės dalelės, esančios prie katodo, tampa energetiškai palankiais centrais Mn kristalams formotis iš tų jo atomų, kurie atsiranda vykstant kompleksinių jonų iškrovai. Tie kristalai dalyvauja susidarant Mn sluoksniui ant katodo. Panašus metalo nusėdimo mechanizmas buvo pastebėtas ir šiame darbe. Iki galo nėra išaiškintas klausimas, koku pavidalu selenas yra katodinėse dangose. Vienodos nuomonės nėra. Vieni mano, kad selenas į Mn įsiterpia kaip laisvas selenas ar mangano selenidas, kurių santykinės koncentracijos priklauso nuo priedų koncentracijos elektrolite [67]. Kiti mano [64], kad selenas su Mn sudaro mangano selenidą. Treti – kad selenito rūgštis redukuojasi iki seleno [68]. Taip pat neatmetama galimybė, kad dalis selenito rūgšties ar susidariusio seleno, redukuojasi iki selenido jonų.

Darbe [69], nurodoma, kad selenito rūgštis manganavimo elektrolite redukuojasi iki laisvo seleno, o mangano selenidas, randamas katodinėse mangano dangose kartu su laisvu selenu, yra antrinės, selenito redukcijos (cheminės reakcijos) vandeniliu, produktas. Autoriai pabrėžia, kad selenato nesugebėjimą elektrochemiškai redukuoti visiškai atitinka duomenys, nurodantys gerokai

mažesnę seleno koncentraciją Mn dangose, palyginus su selenito rūgšties panaudojimu [69].

Mn dangų paviršiaus Ože spektrai, gauti po 1–15 s elektrolizės, parodė, kad selenas yra junginių pavidalu, o gauti po 0,5–1 min. elektrolizės spektrai viršutiniame dangos sluoksnyje fiksuoja elementinį seleną. Panašią išvadą padarė ir tyrėjai, tyrę selenato įtaką Zn-Mn lydinio elektrolitiniam nusodinimui [70].

Pastaruoju metu vėl jaučiamas didesnis susidomėjimas Se junginių įtakos Mn elektrolitinio nusodinimo mechanizmui [71–73]. SEM ir rentgenofazinės analizės metodu nustatyta, kad SeO<sub>2</sub> smarkiai pagreitina fazinius pokyčius ir sudaro sąlygas mažesnių dydžių kristalitų augimui. Kartu SeO<sub>2</sub> trukdo vandenilio išsiskyrimo reakcijai ir skatina α-Mn nusodinimą. Šie duomenys patvirtina ankstesnius lietuvių mokslininkų tyrimų rezultatus ir patikslina Se junginių įtakos dėsningumus Mn ir jo lydinių elektronusodinimo [70] mechanizmui: iš pradžių Se(IV) redukuojasi į Se<sup>0</sup>, dalis jo redukuojasi į Se<sup>2-</sup>, kuris su likusiu Se<sup>0</sup> suformuoja multi-seleno jonus Se<sub>4.5y</sub>Se<sub>y</sub><sup>2y-</sup> [71]. Susidarę elektrolizės metu jonai Se<sup>2-</sup> su manganu gali sudaryti α-MnSe [74]. Teigiama, kad α-MnSe, tai katodo paviršiuje susidarančios Mn-Se dalelės, lemiančios srovinės išeigos didėjimą ir gerinančios elektrolitinio Mn išsiskyrimo procesą. Taip pat nustatyta, kad Mn srovinė išeiga padidėja srovės tankių 380-530 A/m<sup>2</sup> intervale [75]. Ilginant elektrolizės laiką, srovinė išeiga mažėja, o katodo kraštuose formuojasi dendritai.

### 2.3.3. Telūro junginių įtaka

Manganas su Te sudaro keturias stabilias Mn monotelurido atmainas (α-MnTe, β-MnTe, γ-MnTe ir δ-MnTe), vieną stabilią Mn ditelūrido atmainą α-MnTe<sub>2</sub> ir vieną nestabilią ε-MnTe atmainą (žr.2.2 lentelė) [76].

2.2 lentelė. Mn telūridų sudėtis

Atmaina	Te, atominiai (%)
α-MnTe	42,5–51,0
β-MnTe	42,5–50,9
γ-MnTe	42,6–50,9
δ-MnTe	43,4–51,0
ε-MnTe	50,0
α-MnTe <sub>2</sub>	64,3–66,7

Iki 2004 m. duomenys apie Te junginių įtaką Mn elektrolitiniam nusodinimui buvo negausūs. Telūrito rūgšties priedo įtakos Mn elektrolitiniam nusodinimui [50] tyrimai, buvo labai nekonkretūs ir negausūs, tačiau kartu su O<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, pirmąkart nustatytas TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> efektas vandenilio, išskiriamo iš labai švarių, grynų (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalų viršįtampiu. Viršįtampio seka yra tokia: O<sub>2</sub> < SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Nustatyta, kad, didėjant priedų koncentracijai, iš pradžių vandenilio viršįtampis didėja ir pasiekia maksimumą, esant 0,03 mol/l priedo koncentracijai, o vėliau mažėja. Manganas dangose pakeičiamas S, Se ar Te ir elektrodo paviršius

pasidengia balta, raudona ar juoda plėvele. Tuomet vandenilis, padengtame paviršiuje nustoja skirtis, o S, Se ar Te redukcijos produktai adsorbuojasi elektrodo paviršiuje ir „apnuodija“ vandenilio išsiskyrimo aktyvius paviršiaus centrus.

Straipsnyje [65] nustatyta, kad net esant nedidelėms  $H_6TeO_6$  (0,3– 0,5 g/l) koncentracijoms, prie katodo paviršiaus susidaro juodos spalvos koloidinio Te sluoksnelis. Norint išsiaiškinti Se ir Te koloidinių sistemų poveikį Mn nusodinimui, buvo naudojamas sukamasis elektrodas [77]. Nesant priedų manganavimo elektrolite, maksimali srovinės išeigos vertė (37 %) gauta esant 20 A/dm<sup>2</sup>. Toliau didėjant  $i_k$ , srovinė išeiga mažėja ir siekia ~(8–10) %. Tuo metu ištirpinus elektrolite 0,1 g/l  $H_6TeO_6$ , maksimali srovinė išeiga padidėja iki 45 %. Didžiausios srovinės išeigos vertės, esant  $H_6TeO_6$  priedui, gautos srovės tankių intervale 5–20 A/ dm<sup>2</sup>, o esant  $i_k > 20$  A/ dm<sup>2</sup> – mažėja. Elektrolito pH kitimas nuo 2,5 iki 8,5 neturėjo įtakos Mn srovei išeigai ant sukamojo elektrodo. Darbe [77] taip pat konstatuota, kad  $H_6TeO_6$  priedas elektrolite, dėl susidariusio koloidinio Te sluoksnelio prie katodo, padidina sukamojo elektrodo poliarizaciją.

Pastaruoju metu pasaulyje stebimas didelis susidomėjimas turinčiais Te binariniais puslaidininkiais [78–84], kurie kaip ir Mn [85], gaunami elektrolitiniu nusodinimu. Turintys Te binariniai junginiai gali būti naudojami optiniuose elektroniniuose prietaisuose, saulės baterijose, IR detektoriuose bei lazeriuose. Mangano telūridas MnTe, yra skylinis puslaidininkis, kuris potencialiai gali būti naudojamas kaip feroelektrinis/feromagnetinis puslaidininkis [86, 87]. Tačiau, mokslinių darbų, elektrochemiškai nusodinamų Mn telūridų plėvelėms tirti, yra nedaug [88, 89]. Šiuose darbuose, plonų mangano telūrido (MnTe) plėvelių elektrolitinis nusodinimas buvo tiriamas elektrolite, kurio sudėtis: 3,0 mol/l  $MnSO_4$ , 3,0 mol/l  $(NH_4)_2SO_4$  bei 120–130 ppm  $TeO_2$ . Elektrolitas buvo maišomas, jo pH ~ 2, o temperatūra 80 °C. Siekiant išvengti Mn oksidacijos ant anodo, buvo naudojamas vyno rūgšties priedas (2,3-dihidroksibutano dirūgštis) (5–7 g/l).

Apibendrinant galima teigti, kad atlikti tyrimai padeda suprasti Mn binarinių chalkogenidų plonųjų puslaidininkinių plėvelių elektrocheminį augimą. Rentgenodifracciniais tyrimais nustatyta, kad MnTe plonosios plėvelės yra polikristalinės, kompoziciškai stochiometriškos ir turinčios itin vienodą paviršiaus morfologiją, o vidutinis kristalų dydis 300 nm.

#### **2.4. Mn galvaninių dangų mechaninės ir korozinės savybės**

Manganas, būdamas kietas ir trapus metalas, įterptas į įvairius geležies lydinius (plienus) kaip legiruojantis elementas, jiems suteikia kietumo ir trapumo. Literatūroje duomenų apie metalų mikrokietumą ir vidinius įtempius arba nėra iš viso [90], arba kaip ir apie Mn, nėra daug [11]. Paminėtina, kad iš sulfatinio elektrolito, be priedų nusodintam manganui, būdingi tempimo įtempiai [91]. Literatūroje pateikiami fragmentiški, iš įvairių manganavimo elektrolitų su S ir Se priedais [34, 92] nusodinto Mn mikrokietumo duomenys ir kai kurių metalų jonų ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ir  $Cu^{2+}$ ) priemaišų [35] įtaka Mn dangų mikrokietumui, ir vidiniams įtempiams. Žinoma, kad metalų ir jų lydinių dangų kokybę bei jų adheziją su

pagrindu, lemia dangų vidiniai įtempiai [93]. Nusodinamų dangų spaudimo įtempiai gali sukelti dangų atsisluoksniavimą nuo pagrindo [94], o tempimo įtempiai – dangų sutrūkinėjimą [95]. Mokslinėje literatūroje nerasta duomenų apie Te junginių priedų elektrolite įtaką Mn elektrolitinių dangų mikrokietumui ir vidiniams įtempiams.

Jau pirmieji, Mn dangas nusodinę tyrinėtojai, pastebėjo dangų savaiminio tirpimo reiškinį. Todėl buvo tiriamos Mn dangų korozinės savybės mangano sulfato/chlorido ir/ar amonio sulfato/chlorido tirpaluose. Nustatyta, kad amonio sulfato įtaka Mn elektrodo potencialui pasireiškia, kai mangano ir amonio sulfato koncentracijų santykis yra mažesnis nei 1. Mn dangų korozijos greitis smarkiai padidėja, kai amonio ir mangano sulfatų santykis yra 1:2.

Išsamiau Mn dangų, nusodintų iš Se priedo turinčio elektrolito, korozija buvo tiriami dangas panardinus 3 % NaCl ir modeliniame gruntiniame vandenyje bei savadarbėje korozijos kameroje (drėgmė 99–100 %, temperatūra  $30 \pm 1$  °C) [11]. Nustatyta, kad Mn dangų potencialų vertės korozinėse terpėse, didėjant bandymo trukmei padidėja, o protektorinių savybių, plieno atžvilgiu, netenka tos Mn dangos, kurios oksiduotos aukštesnėje, nei 600 °C temperatūroje. Tačiau nebuvo pateikti lyginamieji tyrimai Mn dangų, nusodintų iš elektrolitų be S ir Se priedų. Vėlesni tyrimai [15,27] leido padaryti išvadą, kad Se ir jo junginiai pasyvuoja katodo paviršių ir sumažina nusodinamo Mn dangų savaiminį tirpimą (korozijos greitį), manganavimo elektrolite.

Pasikeitus reikalavimams ir suvienodinus tarptautinius korozijos standartus, pagrindinis dėmesys buvo sutelktas į Mn lydinius, iš kurių plačiausiai aprašyti Zn-Mn lydinio galvaninių dangų, nusodintų iš sulfatinio-citratinio elektrolito be priedų [96 – 99] ir su Se junginiais [100] korozinių tyrimų rezultatai.

Apibendrinant mokslinės literatūros apžvalgą apie įvairių priedų įtakas Mn elektrolitiniams nusodinimui darytina išvada, kad labiausiai efektyvūs elektrolitinio Mn nusodinimui yra neorganiniai junginiai, turintys sieros, seleno ir telūro. Tačiau paminėtina tai, kad trūksta duomenų apie Te junginių įtaką elektrolitiniams Mn nusodinimui ir jo dangų savybėms.

### 3. METODINĖ DALIS

#### 3.1. Elektrolitai

Šiame darbe, elektrolitinių Mn dangų nusodinimui naudotas vienos sudėties elektrolitas (žr.3.1 lent.).

**3.1. lentelė.** Dangų nusodinimui naudoto amonio sulfatinio manganavimo (ASME) elektrolito sudėtis

Medžiaga	c, g/l (mol/l)
MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (analitiškai gryna)	150 (0,62)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (analitiškai gryna)	125 (0,95)

Remiantis [50], ASME tirpinamo Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O priedo koncentracijos, pateikiamos 3.2 lentelėje.

**3.2 lentelė.** Tirpinamo elektrolite priedo koncentracijos

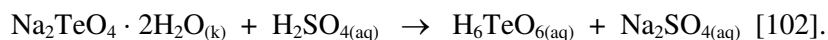
Priedas	c, mol/l (g/l)		
Na <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (analitiškai grynas)	0,0005 (0,15)	0,0011(0,3)	0,0022 (0,6)

Šiame darbe naudoto elektrolito gaminimas:

Siekiant ištirti Te(VI) junginių įtaką manganu dangų nusodinimui, buvo bandyta, dažniausiai naudojamame neutraliajame (pH = 6,9) manganavimo elektrolite, ištirpinti mažą kiekį natrio telūrato Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Tačiau gaminant tokį elektrolitą, pagrindinė problema – buvo labai mažas natrio telūrato tirpumas vandenyje bei manganavimo elektrolite (s = 0,88 g/100 g H<sub>2</sub>O, kai t = 18°C) [101]. Padidinus temperatūrą iki 70 °C laipsnių, net mažą koncentraciją (iki 2,2 mmol/l) Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O manganavimo elektrolite visiškai neištirpo. Siekiant išspręsti šią problemą, mažai tirpi Te(VI) druska buvo tirpinama nedideliame koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tūryje. Tokiu būdu ji buvo pakeista į tirpesnį Te(VI) junginį, t. y. ortotelūrato rūgštį H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> (s = 19,7 g/100 g H<sub>2</sub>O, kai t = 0 °C) [101]. Paruoštas, didesnės koncentracijos H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> tirpalas, kurio pH ~ 0, buvo naudojamas kaip Te(VI) priedas manganavimo elektrolite. Tačiau bandymų metu pastebėta, jog manganavimo elektrolito su H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> priedu stabilumas, labai priklauso nuo elektrolito pH vertės. Ruošiant neutralųjį manganavimo elektrolitą, po H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> tirpalo pridėjimo, elektrolitas pradeda drumstis ir jame iškrenta mažai tirpių junginių (spėjama mišrių amonio ir manganu telūratų) nuosėdos. Nustatyta, kad nedidelis tūris H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>



tirpalo, ištirpintas manganavimo elektrolite, jo nesudrumsčia iki ASME pH yra nedidesnė nei 3,7. Ruošiant šį tirpalą vyksta reakcija :



Sumaišius pagamintą ASME (0,62 mol/l  $\text{MnSO}_4$ , 0,95 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $t = 20 \pm 1$  °C), kurio pH=3,6, su reikalingu Te(VI) priedo tirpalu, kurio pH=0, elektrolizei naudojamu ASME, su Te(VI) priedu, pH koregavimas iki 2,3 buvo atliekamas lašinant koncentruotą  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Tokia ASME pH vertė buvo pasirinkta todėl, kad būtų išvengta netirpių Te(VI) junginių susidarymo dėl priekatodinio sluoksnio pašarmėjimo Mn dangų elektrocheminio nusodinimo metu. Yra žinoma, kad elektrolizės metu, manganavimo elektrolito priekatodinio sluoksnio pH vertė gali padidėti iki 1 [103].

ASME su Te(VI) priedu buvo gaminamas taip:

- 1) atskirai, nedideliuose distiliuoto vandens tūriuose esant kambario temperatūrai ištirpinami apskaičiuoti  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ir  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kiekiai;
- 2) gauti tirpalai sumaišomi 250 ml matavimo kolboje, pridedamas apskaičiuotas tūris žinomos koncentracijos  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tirpalo, parūgštinto nedideliu kiekiu koncentruotos  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gautas mišinys skiedžiamas distiliuotu vandeniu, nepripilant apytiksliai 10 ml iki žymės;
- 3) lašinant koncentruotą  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pakoreguojamas elektrolito pH iki  $2,3 \pm 0,02$  ir pripilamas iki matavimo kolbos žymės trūkstamas distiliuoto vandens tūris;
- 4) paruoštas elektrolitas filtruojamas, pašildomas iki bandymo temperatūros ir supilamas į elektrolizerį.

Palyginimui, tiriant Mn dangų nusodinimą, iš tokios pat sudėties rūgščiojo ASME be priedų, jis buvo gaminamas taip:

- 1) atskirai nedideliuose distiliuoto vandens tūriuose kambario temperatūroje ištirpinami apskaičiuoti  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ir  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kiekiai;
- 2) gauti tirpalai sumaišomi 250 ml matavimo kolboje ir gautas mišinys skiedžiamas distiliuotu vandeniu, nepripilant apytiksliai 10 ml iki žymės;
- 3) lašinant koncentruotą  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalą, pakoreguojamas elektrolito pH iki  $2,3 \pm 0,02$  ir pripilamas iki matavimo kolbos žymės trūkstamas distiliuoto vandens tūris;
- 4) paruoštas elektrolitas filtruojamas, pašildomas iki bandymo temperatūros ir supilamas į elektrolizerį.

Visų elektrolitų ruošta tiek, kad  $1 \text{ cm}^2$  katodo darbinio ploto, tektų ne mažiau kaip  $15 \text{ cm}^3$  elektrolito.

Gaminant elektrolitus ir kitus tirpalus, jų pH buvo nustatomas naudojant pH-metrą WTW330, elektrodas – kombinuotas stiklo ir Ag/AgCl elektrodas su temperatūros matuokliu WTW SenTix 41 (Vokietija).

### 3.2. Dangų fosfatavimo tirpalas

Kadangi cinko fosfatų dangoms (FD) būdingos geresnės korozinio atsparumo sąlybės [104], mangano dangų fosfatavimui naudotas šaltojo fosfatavimo tirpalas [105]. Jis gamintas kambario temperatūros distiliuotame vandenyje, ištirpinant atitinkamus medžiagų kiekius (žr. 3.3 lentelė).

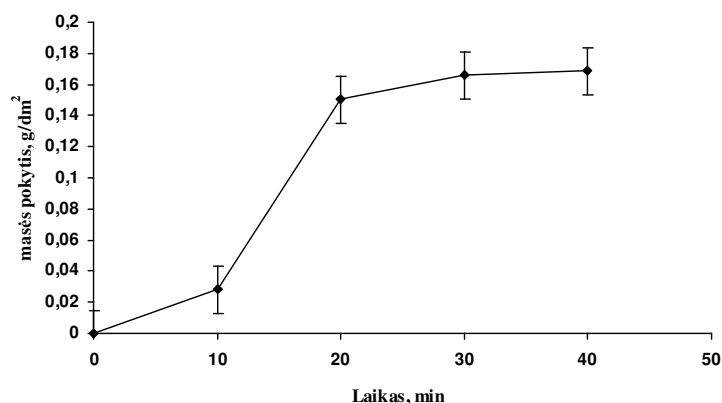
3.3 lentelė. Fosfatavimo tirpalo sudėtis

Medžiaga	<i>c</i> , g/l (mol/l)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	33,32 (0,34)
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32,13 (0,17)
NaNO <sub>3</sub>	5,1 (0,4)

pH = 2,2 – 2,3; *t* = 20 – 22 °C

Bendrasis rūgštingumas  $K_b = 43\text{--}44$  taškai, laisvasis rūgštingumas  $K_l = 11\text{--}12$  taškų. Vienas taškas atitinka 1 ml 0,1 mol/l NaOH tirpalo, sunaudoto titruojant 100 ml fosfatavimo tirpalo. Bendrajam rūgštingumui nustatyti, indikatoriumi naudotas fenoltaleinas, laisvajam rūgštingumui – metiloranžinis.

Fosfatavimui buvo naudotos geriausios kokybės dangos, nusodintos iš 20 °C temperatūros ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) koncentracijai ir 15 A/dm<sup>2</sup> katodiniam tankiui. Fosfatavimo laikui nustatyti buvo atlikti tyrimai, skaičiuojant FD masės pokytį, tenkantį paviršiaus ploto vienetui. Taip buvo nustatyta, kad FD plėvelės, elektrolitinės mangano dangos paviršiuje susidaro per 20 min, o toliau, kintant laikui, masės pokytis yra nežymus (žr. 3.1 pav.).



3.1 pav. Fosfatuotų dangų masės pokytis kintant laikui

### 3.3 Kiti tirpalai ir jų paruošimas

Rūgščių, šarmų, druskų ir kitų medžiagų, reikalingos koncentracijos tirpalai yra paruošti šių medžiagų apskaičiuotus kiekius ištirpinus reikalingame kambario temperatūros distiliuoto vandens tūryje.

### 3.4. Dangų elektrolitiniams nusodinimui naudotos priemonės ir sąlygos

#### 3.4.1. Katodai

Mn dangų, su įsiterpusiu Te, sudėties, struktūros, paviršiaus tyrimams, dangos nusodintos ant stačiakampio formos plieninių elektrodų su laikikliu, iškirstų iš 20 mm pločio ir 0,5 mm storio *St3* markės (Rusija) plieno juostos. Elektrodų darbinio paviršiaus matmenys – 20x20 mm; bendras darbinio paviršiaus plotas – 800 mm<sup>2</sup> (0,08 dm<sup>2</sup>); likusi elektrodo dalis izoliuota nitroceliuliozės laku.

Katodo poliarizacijai (esant ir nesant priedų) ištirti, naudoti iš 0,3 mm storio plieninės skardos iškirsti stačiakampio formos elektrodai su laikikliu. Elektrodų darbinio paviršiaus matmenys 10x10 mm; viena elektrodo pusė izoliuota nitroceliuliozės laku; bendras darbinio paviršiaus plotas 100 mm<sup>2</sup> (0,01 dm<sup>2</sup>).

Prieš elektrolizę visi elektrodai poliruoti besisukančiu veltinio disku, naudojant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poliravimo pastą. Po poliravimo, elektrodai valyti tetrachlormetanu suvilgyta vata, apie 1 h išlaikyti izopropilo alkoholyje, 1–2 min ęsdinti 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Elektrodai nuplaunami tekančiu ir distiliuotu vandeniu, nusausinami filtravimo popieriumi, išdžiovinami ir sveriami analitinėmis svarstyklėmis *KERN ABJ*. Po elektrolizės danga padengti elektrodai plauti tekančiu bei distiliuotu vandeniu, nusausinti filtro popieriumi.

Dangų poliarizacijai korozinėje 3 % NaCl tirpalo terpėje, jos buvo nusodintos kambario temperatūroje (20–22 °C) ant 20x20 mm plieninių (*St-3*) plokštelių. Bendras darbinio paviršiaus plotas 800 mm<sup>2</sup> (0,08 dm<sup>2</sup>), likusi elektrodo dalis izoliuota nitrolaku.

Dangų koroziniam atsparumui ištirti druskos rūko kameroje nusodintos ant plieninių elektrodų, kurių matmenys – 50x50 mm: bendras darbinio paviršiaus plotas 5000 mm<sup>2</sup> (0,5 dm<sup>2</sup>). Elektrodai iškirsti iš 1 mm storio *St3* markės (Rusija) plieno skardos lakštų. Prie laikiklio elektrodai tvirtinti pro jų viršutinėje dalyje išgręžtą 4 mm skersmens skylutę.

Dangų vidinių įtempių elektrolizės metu tyrimams naudoti iš 0,3 mm storio varinės skardos iškirsti stačiakampio formos elektrodai. Elektrodų paviršiaus matmenys – 110x10 mm; viena elektrodo pusė ir laikiklis izoliuoti parafinu; bendras darbinio paviršiaus plotas – 1000 mm<sup>2</sup> (0,10 dm<sup>2</sup>).

#### 3.4.2. Anodai

Mangano ir jo lydinių elektrolitiniams nusodinimui, iš vandeninių tirpalų paprastai naudojami netirpūs anodai iš grafito, platinos bei platina dengto titano,

švino ir jo lydinių. Tinkamiausia medžiaga netirpiems anodams yra švino lydinys, turintis 1–3 % Ag bei trigubasis lydinys Pb–2 % Ag–1 % As. Tokie anodai yra plačiai naudojami Mn [58] ir jo lydinių (Ni–Mn ir Zn–Mn) [70], o pastaruoju metu Zn pramoninėje elektrolizėje [106–108]. Ant Pb–1 % Ag lydinio anodų, susidarančio MnO<sub>2</sub> kiekis yra keletą kartų mažesnis nei ant gryno švino anodų. Be to, Pb–1% Ag lydinys yra atsparesnis korozijai nei švinas [106]. Šio lydinio paviršiuje, elektrolizės metu susidaro ištisinė ir tanki MnO<sub>2</sub> plėvelė, kuri apsaugo Pb nuo tolesnės oksidacijos ir izoliuoja lydinio paviršių nuo elektrolito [109]. Tolesnė Mn<sup>2+</sup> jonų oksidacija ant MnO<sub>2</sub> plėvelės vyksta labai lėtai.

Anodai 1–2 min. dekapiruoti 10 % HNO<sub>3</sub> tirpale, po to plauti tekančiu bei distiliuotu vandeniu ir anodiškai poliarizuoti manganavimo elektrolite, kurio sudėtis pateikta 3.1 lentelėje, tik neištirpinus jame natrio telūrato Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O priedo. Anodinės srovės tankis  $i_a = 2-4 \text{ A/dm}^2$ . Katodais naudotos iš abiejų anodo pusių simetriškai išdėstytos plieninės plokštelės, elektrolizės trukmė 4–5 h. Elektrolizės metu, elektrolito temperatūra savaime padidėja iki 70–80 °C, o tai turi teigiamą įtaką susidaryti tankiam ir kompaktiškam MnO<sub>2</sub> sluoksniui. Po elektrolizės, anodai plauti tekančiu ir distiliuotu vandeniu, išdžiovinti ir apsiūti 2–3 sluoksniais medvilninio audinio, kuris prieš tai buvo išmirkytas amoniako tirpale bei plautas 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalu. Apsiūti anodai, prieš elektrolizę pakartotinai anodiškai apdoroti manganavimo elektrolite. Laikiniai nenaudojami anodai laikyti distiliuotame vandenyje.

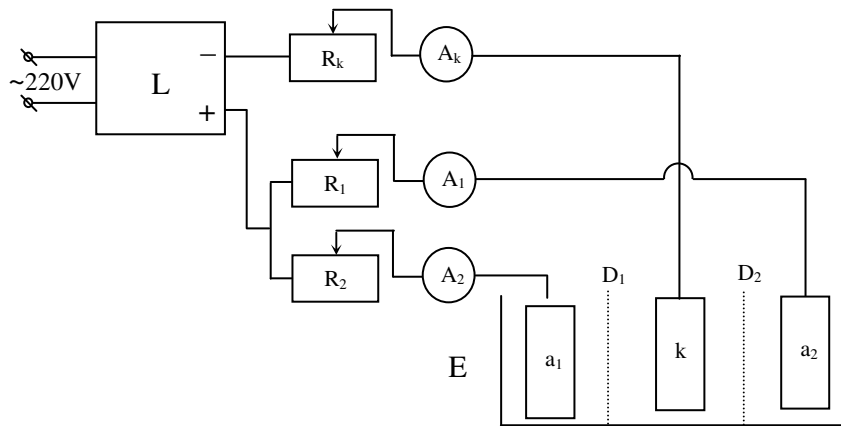
Visais atvejais anodo ir katodo paviršiaus plotų santykis didesnis kaip 1.

### 3.4.3. Elektrolizeriai

Priklausomai nuo katodo formos ir dydžio, naudoti skirtingos talpos (0,15–0,5 l), bet panašios konstrukcijos elektrolizeriai, pagaminti iš organinio stiklo. Katodinė ir simetriškai iš abiejų jos pusių esančios dvi anodinės sritys, atskirtos termiškai apdoroto (sutankinto) polivinilchlorido audinio diafragmomis D<sub>1</sub> ir D<sub>2</sub> (žr. 3.2 pav.). Pastarosios yra reikalingos tam, kad kontroliuotų, susidarančios prie anodo rūgštis, difuzijos procesą į katolitą ir sudarytų sąlygas elektrolizeriui dirbti esant mažai įtampai [68].

### 3.4.4 Elektrolizės elektrinė schema ir katodinės srovės tankis

Elektrolizės elektrinė schema pavaizduota 3.2 paveiksle.



3.2 pav. Elektrolizės elektrinė schema

Elektrolizė vykdyta elektrolizeryje *E*. Elektrolizės srovės šaltiniu *L* naudotas keičiamo srovės stiprumo puslaidininkinis lygintuvas *VSA-5A* (Rusija), maitinamas iš kintamos 220 V įtampos tinklo. Katodu *k* tekančios srovės stipris buvo reguliuojamas reostatu *R<sub>k</sub>*, o tolygus srovės pasiskirstymas tarp dviejų anodų *a<sub>1</sub>* ir *a<sub>2</sub>* koreguojamas reostatais *R<sub>1</sub>* ir *R<sub>2</sub>*. Katodinės srovės stipris matuotas *M 104* tipo (Rusija) ampermetru *A<sub>k</sub>*, o anodais tekančios srovės stipris – *M 366* tipo (Rusija) ampermetrais *A<sub>1</sub>* ir *A<sub>2</sub>*.

Elektrolitinės dangos nusodintos esant pastoviam katodinės srovės tankiui. Katodinės srovės tankis kito nuo 2 iki 30 A/dm<sup>2</sup>. Elektrolizė vyko tiek laiko, kad per katodo 1 dm<sup>2</sup> paviršiaus plotą pratekėjusios elektros kiekis būtų 2 A·h (7200 C). Atskirais atvejais, nusodinant skirtingo storio dangas, elektrolizė truko atitinkamai trumpesnę arba ilgesnę laiko tarpą.

### 3.5. Elektrolitinių Mn dangų tyrimo metodai

#### 3.5.1. Dangų sudėties nustatymas

##### 3.5.1.1. Atominės absorbcijos spektroskopija (AAS)

Bendra mangano ir telūro koncentracijos masės dalis Mn dangose, su įsiterpusiu Te, nustatyta atominės absorbcijos spektroskopijos (AAS) metodu. Tam naudotas atominės absorbcijos spektrometras *Perkin Elmer 503* (JAV). Siekiant nustatyti Mn ir Te koncentracijas dangose jos ištirpintos minimaliame tūryje HNO<sub>3</sub> (1:4) tirpalo, kuris iki reikiamo tūrio skiestas 1 % HCl tirpalu. Mn ir Te etaloniniai tirpalai ruošti pagal metodiką [110].

### 3.5.1.2. Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (RFES)

Tyrimas atliktas rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (RFES) metodu *Kratos XSAM800* spektrometru. Spektrams gauti, buvo panaudotas Al anodas ( $h\nu = 1468,6$  eV). Prietaiso elektronų analizatorius buvo fiksuoto pralaidumo režime, o pralaidumo energija – 20 eV. Slėgis analizės kameroje siekė  $10^{-6}$  Pa. Panaudojus energijos kitimo žingsnį 0,1 eV, gauti tikslūs mangano Mn 2p, telūro Te 3d ir deguonies O 1s spektrai dangų paviršiuje bei gilesniame nuo paviršiaus sluoksnyje (iki 50 nm). Tiriant gilesnį sluoksnį bandinių paviršius buvo ėsdinamas bombarduojant jį 10 minučių argono jonais  $Ar^+$ , kai ėsdinimo srovės tankis siekė 50  $\mu A/cm^2$ . Apžvalginis (platus) spektras gautas esant 0,5 eV energijos kitimo žingsniui.

### 3.5.2. Dangų srovinės išeigos ir apytikslio vidutinio storio skaičiavimas

Elektrolitinių Mn dangų, su įsiterpusiu Te, srovinė išeiga skaičiuota pagal Faradėjaus dėsnį, prieš tai nustačius lydinio dangos masę ir sudėtį AAS metodu:

$$\eta = \left( \frac{m_d \cdot \omega_{Te} + m_d \cdot \omega_{Mn}}{k_{Te} \cdot Q + k_{Mn} \cdot Q} \right) \cdot 100 \% \quad (1)$$

čia  $\eta$  – Mn dangos srovinė išeiga, %;  
 $m_d$  – Mn dangos masė, g;  
 $\omega_{Te}, \omega_{Mn}$  – telūro ir mangano (atitinkamai) koncentracijos Mn dangoje;  
 $k_{Te}, k_{Mn}$  – telūro ir mangano (atitinkamai) elektrocheminiai ekvivalentai, g/(A·s);  
 $Q$  – pro katodą tekančios elektros kiekis, C arba (A s);

Vidutinis dangų storis  $d$  apskaičiuotas pagal formulę :

$$d = \frac{m_d}{S \cdot \rho} \cdot 1000 \quad (2)$$

čia  $d$  – Mn dangos vidutinis storis,  $\mu m$ ;  
 $m_d$  – Mn dangos masė, g;  
 $\rho$  – Mn dangos tankis,  $g/cm^3$  (7,44  $g/cm^3$ );  
 $S$  – katodo paviršiaus plotas,  $cm^2$ .

### 3.5.3. Katodo poliarizacijos amonio sulfatiname manganavimo elektrolite tyrimas

Elektrocheminiai tyrimai atlikti *Bio-Logic SP-150* (Pancūzija) elektrocheminių matavimų sistema su įprastine, trijų elektrodų termostatuojama cele *JSE – 2*. Elektrolitų temperatūra palaikyta  $20 \pm 1$  °C. Darbinis elektrodas – plieninis (*St3*, Rusija) elektrodas.

Darbinis elektrodo paviršiaus plotas –  $100 \text{ mm}^2$ . Prieš eksperimentus, riebalų šalinimas nuo elektrodo paviršiaus, buvo atliekamas plaunant jį izopropanoliu, o po to – distiliuotu vandeniu. Lyginamasis elektrodas – sotusis Ag/AgCl, KCl(s) elektrodas. Darbe potencialai pateikti šio elektrodo atžvilgiu. Pagalbinis elektrodas – švino.

### 3.5.4. Dangų korozijos potencialų ir korozinių elementų įtampų matavimai

Koroziniams tyrimams, Mn dangos buvo nusodintos kambario temperatūroje ant  $20 \times 20$  mm dydžio plieninių (*St-3*) plokštelių, naudojant amonio-sulfatinį manganavimo elektrolitą. Nusodinimai atlikti rūgščiajame elektrolite (pH=2,3), su Te(VI) priedu, esant  $15 \text{ A/dm}^2$  katodinės srovės tankiui ir neutraliajame (pH=6,9), su Se(VI) priedu, esant  $5 \text{ A/dm}^2$  katodinės srovės tankiui. Elektrolito sudėtis (mol/l):  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 0,62$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0,95$ ; Te(VI) arba Se(VI) –  $0,0022 \text{ mol/l}$ .

Mangano dangų potencialo  $E$  kitimas per laiką, buvo matuojamas atvirose induose, užpildytuose natūraliai aeruotu 3 % NaCl tirpalu ( $t = 20 \pm 1$  °C). Matavimams naudotas pH-metras-potenciometras *HI 9321* (Portugalija). Tirpalo tūris, tenkantis  $1 \text{ cm}^2$  bandinio – 20 ml. Tirpalo tūris virš bandinių 20 mm. Bandiniai 3 % NaCl tirpale buvo pakabinti ant kaproninio siūlo, perverto pro bandinyje išgręžtą skylutę.

Iš potenciodinaminių poliarizacinių kreivių, buvo apskaičiuoti  $E_{kor}$  ir  $I_{kor}$ . Jiems nustatyti buvo naudotas *Bio – Logic SP-150* (Prancūzija) prietaisas. Metaline danga nepadengtos elektrodo vietos izoliuotos nitrolaku. Lyginamasis elektrodas – sotusis Ag/AgCl elektrodas ( $E^0 = 201 \pm 3 \text{ mV}$ ).  $E_{kor}$  perskaiciuotas vandenilio standartinio elektrodo atžvilgiu.

Mn dangų korozijos kinetiniai parametrai (pusiausvyris korozijos potencialas  $E_{kor}$  ir korozijos srovės stipris  $I_{kor}$ .) buvo apskaičiuoti pagal Butlerio – Volmerio lygties (3) artinius (4,5):

$$I = I_{kor} \left\{ e^{\left[ \frac{2,303(E-E_{kor})}{\beta_a} \right]} - e^{\left[ \frac{-2,303(E-E_{kor})}{\beta_k} \right]} \right\} \quad (3)$$

$$I \approx I_{kor} \left\{ e^{\left[ \frac{2,303(E-E_{kor})}{\beta_a} \right]} \right\} \quad \text{arba} \quad \log|I| \approx \log I_{kor} + \frac{E-E_{kor}}{\beta_a}, \quad \text{kai } E \gg E_{kor} \quad (4)$$

$$I \approx -I_{kor} \left\{ e^{\left[ \frac{-2,303(E-E_{kor})}{\beta_k} \right]} \right\} \text{ arba } \log|I| \approx \log I_{kor} + \frac{E_{kor}-E}{\beta_k}, \text{ kai } E \ll E_{kor} \quad (5)$$

### 3.5.5 Dangų korozinio atsparumo druskos rūko kameroje tyrimas

Ant atitinkamai paruoštų 50x50x1 mm dydžio plieninių plokštelių nusodintų dangų, atsparumas korozijai tirtas neutraliojo druskos rūko atmosferoje. Buvo naudota sertifikuota druskos rūko kamera Q-Fog CCT 600 – CE (sertifikatas EN ISO 9227). Druskos rūko kameroje purkštas 5 % NaCl tirpalas (pH 6,5 – 7,2). Temperatūra kameroje 35±2 °C. Bandinių palinkimo kampas 20°. Rūko nusėdimo ant 50 cm<sup>2</sup> ploto greitis 1–2 cm<sup>3</sup>/h [111]. Dangų atsparumas korozijai nustatytas gravimetriškai, remiantis mėginių dangų masės pokyčiais per tam tikrą laiką. Tyrimų rezultatams buvo naudojami 3 bandinių masės pokyčių vidurkis.

### 3.5.6. Rentgeno difrakcinė analizė (RDA)

Elektrolitinių Mn dangų rentgenogramos užrašytos difraktometru DRON-2.0. Naudotas Rentgeno vamzdis su Cu anodu. Anodinė įtampa  $U_a = 30$  kV, anodinė srovė  $I_a = 25$  mA. Difragavę spinduliai monochromatizuoti grafitiniu monochromatoriumi. Scintiliacinis detektorius judėjo pastoviu žingsniu ( $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ ), impulsų kaupimo trukmė – 8 s. Pagal užrašytas rentgenogramas, fazės identifikuotos panaudojant *Bruker AXS* programinę įrangą (programa EVA) ir PDF-2 duomenų bazę. Kristalitų dydžui apskaičiuoti, buvo naudojama kompiuterinė programa *X-fit* [112]. Metodo patikimumas 98 %.

**Korozijos bandinių (RDA) fazinė analizė** atlikta naudojant rentgeno spindulių difraktometrą *SmantLab* (Rigaku) su 9 kW besisukančio Cu anodo rentgeno spindulių vamzdžiu. Analizei naudota PDF-4+ (2013) kristalinių junginių duomenų bazė. Rentgenogramos užrašytos  $2\theta = 5\text{--}80$  laipsnių intervale, matavimų žingsnis 0.02 laipsnio, detektoriaus judėjimo greitis 1 laipsn./min.

### 3.5.7. Rentgeno fluorescencinė spektroskopija (RFS)

RFS cheminė analizė buvo atlikta rentgeno fluorescencinės spektroskopijos, su bangų dispersija, (XRF-WD) metodu. Naudotas spektrometras *Axios mAX* (PANalytical, Olandija, 2010) su 4kW Rh anodu. Mėginiai paruošiami sumalus nugramdytus korozijos produktus ir iš jų suformuojamos 20 mm diametro tabletės. Cheminės sudėties tyrimai atlikti naudojant beetaloninės kiekybinės elementinės analizės programinę įrangą *Omnian* (PANalytical).



### 3.5.8. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS)

Mn–Te dangų paviršiaus mikrofotografijos buvo gautos, panaudojus skenuojamąjį elektroninį mikroskopą *FEI Quanta 200 FEG* (Olandija). Paviršiaus elementinės sudėties analizė buvo atliekama naudojant, į elektroninį skenuojantį mikroskopą integruotą elementų EDS analizatorių *Bruker XFlash 4030*, KTU.

Paviršiaus elementinė analizė buvo atliekama naudojant elektroninį skenavimo mikroskopą SEM su elementų XPS analizatoriumi *Jeol Model DSM-5400LV*, Meksika.

### 3.5.9. Rusenančios iškvos atomų emisijos spektrometrija (GDS)

Elementų santykinės koncentracijos priklausomybė nuo dangos gylio buvo nustatyta naudojant rusenančios iškvos atomų emisijos spektrometrą *GDS; Leco*, modelis 850A.

### 3.5.10. Dangų atominių jėgų mikroskopijos analizė (AJM)

Elektrolitinių Mn dangų paviršiaus morfologija tirta atominių jėgų mikroskopu (AJM) *NT 206* (Baltarusija), skenuojant  $12 \times 12 \mu\text{m}$  paviršiaus plotą ore. AJM matavimai buvo atlikti kontaktiniu režimu. Skenavimo parametrai (režimas, skenavimo laukas, matavimų matrica, konsolės forma ir tamprumo konstanta) pasirinkti atsižvelgiant į tiriamąjį paviršių. AJM fiksuojami ir statistiškai vertinami bandinio paviršiaus parametrai

- $A$  – maksimalus nelygumų aukštis (angl. *Maximum Height*);
- $Z_{\text{vid}}$  – vidutinis aukštis (angl. *Average Height*);
- $R_a$  – vidutinis linijinis šiurkštumas (angl. *Average Roughness*) taip pat vadinamas aritmetiniu vidurkiu (AA).

Amplitudės pasiskirstymo funkcija (ADF) – tikimybinė funkcija, kuri išreiškia tikimybę, kad paviršiaus profilio aukštis bet kuriame taške  $x$  yra lygus  $z$ .

$R_q$  – vidutinis kvadratinis šiurkštumas rms (angl. *Root-Mean-Square Roughness*) tai statistinis parametras.

$R_{sk}$  – prigludimas (angl. *Skewness*). Šis parametras apibūdina profilio simetrijos kitimą nuo vidurio linijos.

### 3.5.11. Dangų vidinių įtempių matavimas

Dangų vidiniai įtempiai  $\sigma$  matuoti tiesiogiai dangų elektrolitinio nusodinimo metu, pagal katodo atsilenkimą nuo pradinės padėties. Tam  $150 \text{ cm}^3$  talpos polietileninis elektrolizeris, anodas ir vienas katodo galas, nejudamai pritvirtinti prie mikroskopo *PMT-3* (Rusija) stumdomo stalelio. Katodas elektrolizeryje pritvirtintas neizoliuota puse į anodą. Katodo atsilenkimas nuo pradinės padėties, matuotas

sugraduotu okuliaru *MOB-1-15<sup>x</sup>*. Jo padalos vertė  $1,175 \cdot 10^{-3}$  mm (kai naudotas objektyvas *F-23,2 (0,17)*). Vidiniai dangų įtempiai  $\sigma$  skaičiuoti pagal formulę [113]:

$$\sigma = \frac{E \cdot d_1^2 \cdot z}{3 \cdot d_2 \cdot l^2} \quad (6)$$

čia  $\sigma$  – dangos vidiniai įtempiai, Pa;  
 $E$  – katodo (varinės juostelės) Jungo modulis ( $10800 \cdot 10^7$  Pa) [114];  
 $d_1$  – katodo storis, mm;  
 $d_2$  – dangos storis, mm;  
 $l$  – katodo ilgis, mm;  
 $z$  – dengiamo katodo atsilenkimas nuo pradinės padėties, mm.

Jei elektrolizės metu katodas atsilenkė į anodo pusę – išmatuoti vidiniai tempimo įtempiai (žymima „+“ ženklu), jei nuo anodo – vidiniai gniuždymo įtempiai (žymima „-“ ženklu).

Vidutinės vidinių įtempių vertės ir 95 % patikimumo intervalai buvo skaičiuojami iš 4–5 matavimų.

### 3.5.12. Dangų mikrokietumo matavimas

Matuojant dangų mikrokietumą, jų storis ant plieninio pagrindo buvo didesnis nei 20  $\mu\text{m}$ . Gautų dangų mikrokietumas *HV*, matuotas Vikerso metodu, pagal deimantinės piramidės įspaudimo pėdsako matmenis. Tam naudotas kietomatis-mikroskopas *PMT-3* (Rusija) su sugraduotu okuliaru *MOB-1-15<sup>x</sup>*. Jo padalos vertė  $3,125 \cdot 10^{-4}$  mm (kai naudotas objektyvas *F-6,2 (0,65)*). Piramidė į Mn dangas buvo įspaudžiama 0,100 kg (0,98 N) svoriu. Piramidė buvo įspaudžiama vidurinėje plokščio, kvadrato formos elektrodo dalyje. Piramidės įspaudimo į dangas, veikiant svoriui, trukmė – 5–10 s, įspaudimų skaičius – ne mažiau kaip 15. Mikrokietumas *HV* buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$HV = \frac{1,854 \cdot P}{d^2} \quad (7)$$

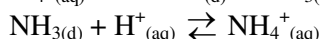
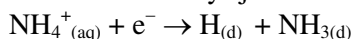
čia  $HV$  – dangos mikrokietumas,  $\text{N/mm}^2$  arba MPa;  
 $P$  – piramidę spaudžianti svorio jėga, N;  
 $d$  – piramidės įspausto kvadrato formos pėdsako įstrižainės ilgis, mm.

## 4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

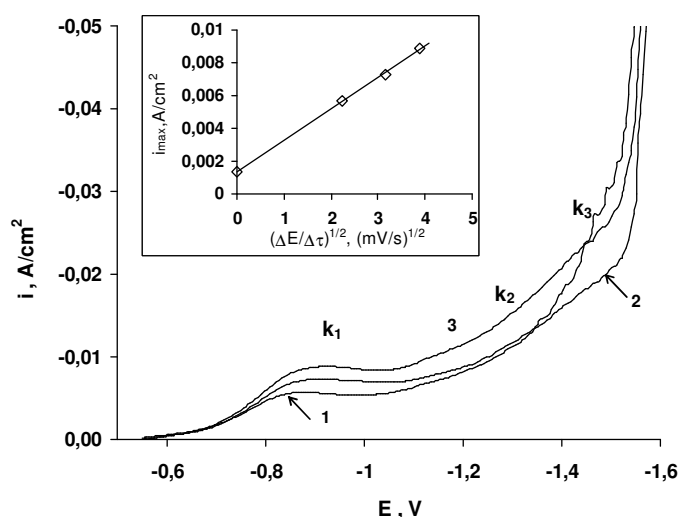
### 4.1. Te(VI) priedo įtaka Mn dangoms

#### 4.1.1. Plieno katodo poliarizacija manganavimo elektrolite esant Te(VI) priedui

Tiriant katodo poliarizaciją ASME be priedų (žr. 4.1 pav.) ir esant mažoms Te(VI) priedo koncentracijoms (žr. 4.2 pav.) potencialų intervale nuo -0,8 V iki -1,0 V, stebimas ribinės katodinės srovės atsiradimas. Šiame potencialų intervale vyksta elektrocheminis atominio vandenilio išsiskyrimas ant plieno elektrodo ( $k_1$ ). Žinoma, jog šiame procese dalyvauja elektrolite esantys jonai  $\text{NH}_4^+$ :



Šiame potencialų intervale ASME be Te(VI) priedo poliarizuojamo katodo maksimalios ribinės srovės priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio kvadratinės šaknies (funkcija  $i_{\text{max}} = f[(\Delta E/\Delta \tau)^{1/2}]$ ) yra tiesialinijinė (žr. 4.1 pav. intarpas), tačiau tiesė neina per koordinatų pradžią. Tai rodo, jog potencialų intervale nuo -0,8 V iki -1,0 V, katodo paviršiuje vyksta mišrūs procesai, tarp kurių difuzijos procesas nėra limituojantis.

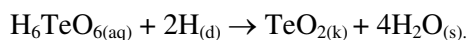


**4.1 pav.** Plieno katodo poliarizacija rūgščiajame ASME be Te(VI) priedo, kai potencialo kitimo greitis  $\Delta E/\Delta \tau$  (mV/s): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15. Intarpe pateikta  $i_{\text{max}}$  (kai  $E = -0,9$  V) priklausomybė nuo  $(\Delta E/\Delta \tau)^{1/2}$  rūgščiajame ASME be Te(VI) priedo

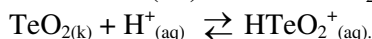
Potencialų srityje nuo -1,0 V iki -1,4 V stebima kita ribinė srovė  $k_2$ . Manoma, kad tuomet prasideda ir vyksta  $\text{Mn}^{2+}$  jonų išsikrovimas ir formuojasi  $\gamma$ -Mn danga.

Mažesnių nei -1,4 V potencialų srityje, staigiai didėjanti katodinė srovė rodo, jog ant  $\gamma$ -Mn dangos intensyviai skiriasi  $H_2$ .

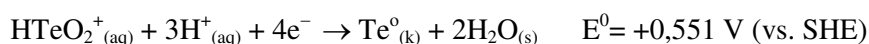
Tuo metu, į ASME su Te(VI) priedu panardintą plieninį elektrodą polarizuojant -0,8V – -1,0V potencialų intervale, jo paviršiuje susidarantis atominis vandenilis, kaip labai aktyvus reduktorius, dalyvauja telūrato rūgšties  $H_6TeO_6$  redukcijoje iki telūro(IV) oksido (panašiai, kaip ir  $SeO_4^{2-}$  redukcijoje iki  $Se^0$  [51]):



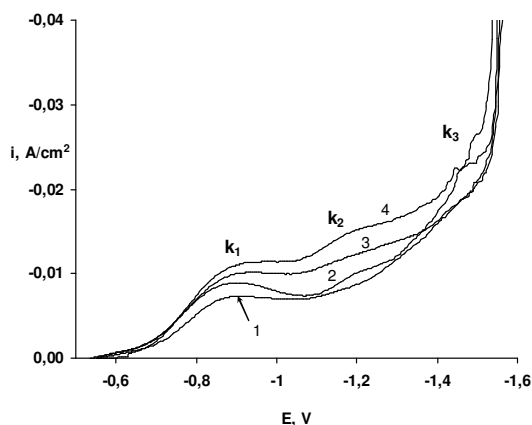
Kadangi ASME terpė yra stipriai rūgštinė, tai elektrolite, prie katodo paviršiaus susidaro protonizuoto telūro(IV) oksido  $HTeO_2^+$  katijonai:



Kai elektrodo potencialas yra mažesnis nei 0,551 V (vs. SHE), kas atitinka mažesnių nei 0,35 V (vs. Ag/AgCl) potencialą [115], pastarieji katijonai elektrochemiškai redukuojasi susidarant elementiniam telūriui:



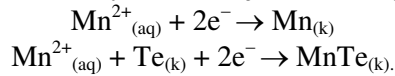
Tokie procesai yra labai tikėtini, nes didinant Te(VI) priedo koncentraciją ASME, maksimali ribinė srovė  $i_{max}$  ( $k_1$ ) šiame potencialų intervale, esant bet kuriam potencialo sklaidymo greičiui  $\Delta E/\Delta \tau$ , taip pat tolygiai didėja (žr. 4.2 pav.).



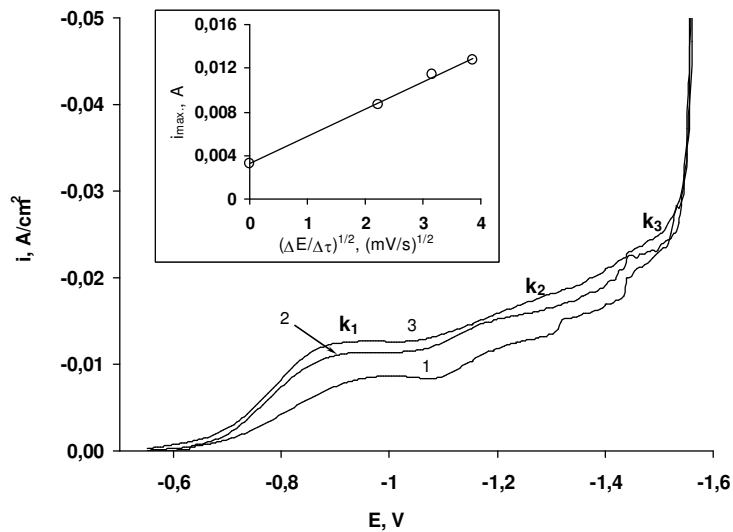
**4.2 pav.** Plieno katodo poliarizacija rūgščiajame ASME, kai Te(VI) priedo koncentracija (mmol/l): 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 1,10; 4 – 2,20. Potencialo sklaidimo greitis  $\Delta E/\Delta \tau = 10 \text{ mV/s}$

Plieno katodo poliarizacija rūgščiajame ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu didinant potencialo sklaidimo greitį,  $\Delta E/\Delta \tau$  taip pat didėja (žr. 4.3 pav.). Be to, nustatyta, jog esant bet kuriai Te(VI) priedo koncentracijai, funkcija  $i_{max} = f[(\Delta E/\Delta \tau)^{1/2}]$  yra tiesialinijinė ir neinanči per koordinatinių pradžių (žr. 4.3 pav. intarpą), o ribinės srovės maksimumo vertė 1,8 karto didesnė (žr. 4.1 pav. intarpą).

Tai leidžia daryti prielaidą, jog  $-0,8 \text{ V} - -1,0 \text{ V}$  potencialų intervale, katodo paviršiuje vyksta mišrūs procesai, kurie nėra limituojami difuzijos. Anksčiau minėtų Te(VI) priedo cheminės bei elektrocheminės redukcijos reakcijų metu susidarantis elementinis Te nusėda ant katodo ir jį depoliarizuoja. Tai nulemia, su didinama Te(VI) priedo koncentracija augančios ribinės srovės  $k_2$  atsiradimą, mažesnių potencialų (nuo  $-1,1 \text{ V}$  iki  $-1,3 \text{ V}$ ) intervale. Manoma, kad susidarant elementiniam Mn bei mangano telūridui MnTe vyksta  $\text{Mn}^{2+}$  jonų redukcija:

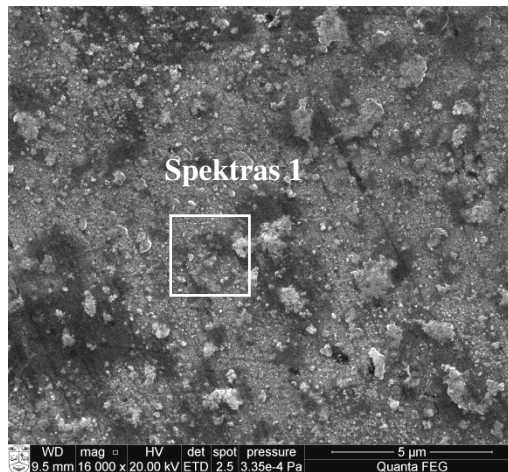
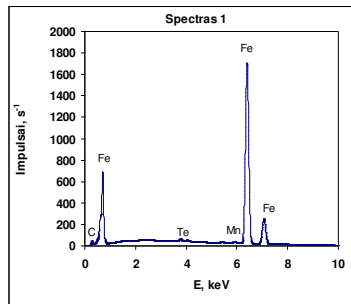


Susidaręs MnTe įsiterpia į nusodinamą Mn dangą ir palankiai veikia tolesnę  $\text{Mn}^{2+}$  jonų elektrocheminę redukciją. MnTe įsiterpimas į elektrochemines Mn dangas taip pat lemia, kai kurias šių dangų savybes, kurios aptariamose kitame skyriuje. Mažesnių nei  $-1,3 \text{ V}$  potencialų srityje, katodo paviršiuje vyksta mišri elektrocheminė  $\text{Mn}^{2+}$  ir  $\text{H}^+$  jonų redukcija, nusėdant Mn dangai bei skiriantis  $\text{H}_2$  dujoms.



**4.3 pav.** Plieno katodo poliarizacija rūgščiajame ASME, esant  $2,20 \text{ mmol/l}$  Te(VI) priedo koncentracijai, kai potencialo skleidimo greitis  $\Delta E/\Delta \tau^p (\text{mV/s})$ : 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15. Intarpe pateikta  $i_{\text{max}}$  priklausomybė nuo  $(\Delta E/\Delta \tau)^{1/2}$ , kai Te (VI) priedo koncentracija rūgščiajame ASME  $2,20 \text{ mmol/l}$

Šias prielaidas patvirtino 1 h trukmės elektrolizės eksperimentai, kai ASME su  $2,20 \text{ mmol/l}$  Te(VI) priedu plieninis katodas, buvo poliarizuojamas potenciostatinėmis sąlygomis,  $-1,0 \text{ V} - -1,3 \text{ V}$  potencialų intervale. Po tokios elektrolizės atlikti plieninio katodo paviršiaus SEM ir EDS tyrimai parodė, kad šių potencialų intervale formuojasi atskiri MnTe kristalitai. Šio junginio susidarymą patvirtina katodo paviršiuje nustatytas Mn ir Te atominių koncentracijų santykis, apytiksliai lygus 1 (žr. 4.4 pav.).



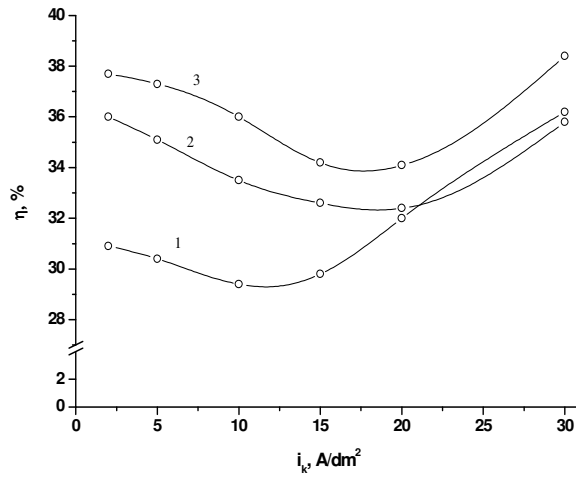
Elementas	Masės, %	Atomų, %
C	0.69	3.14
Fe	96.70	95.23
Te	1.74	0.75
Mn	0.87	0.88

Suma: 100.00 100.00

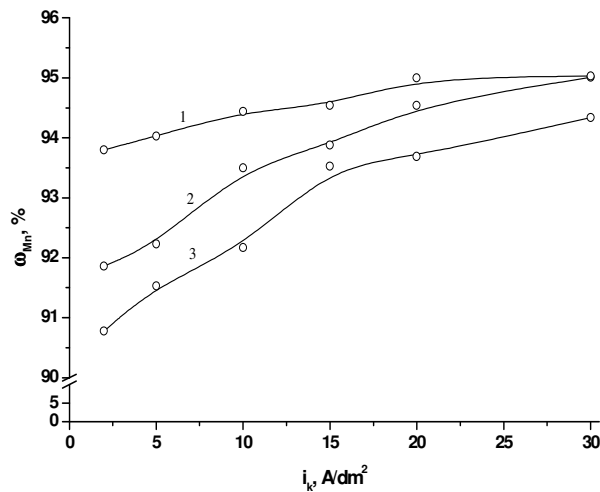
**4.4 pav.** Plieninio elektrodo, 1 h poliarizuoto ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant pastoviam -1,1 V potencialui, paviršiaus elementinė sudėtis ir SEM nuotrauka

#### 4.1.2. Priedo įtaka elektrolitinių Mn dangų sudėčiai ir srovinei išeigai

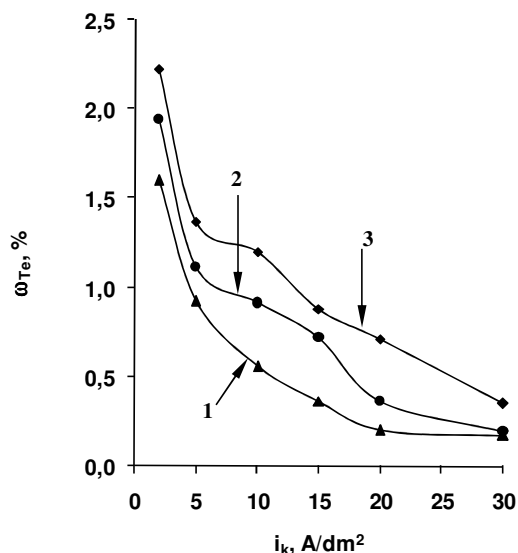
Nusodinti elektrolitines Mn dangas iš ASME be Te(VI) priedo, esant  $\text{pH} = 2,3$  nepavyko, nes vyksta intensyvus, nusėdusios elektrolitinės Mn dangos tirpimas (korozija) elektrolite [18]. Nusodinant elektrolitines Mn dangas iš ASME, esant 2,2 mmol/l ir 1,1 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijoms, stebimas tolygus srovinės išeigos mažėjimas nuo 37,7 % iki 34,1 %, kai katodinės srovės tankis didinamas nuo 2 iki 20 A/dm<sup>2</sup> (4.5 pav.). Didinant katodinės srovės tankį nuo 20 iki 30 A/dm<sup>2</sup>, dangų srovinė išeiga vėl padidėja iki 38 %. AAS metodu nustatyta Mn masės dalis  $\omega_{Mn}$ , didėjant katodinės srovės tankiui, tolygiai didėja nuo 90,78 % iki 95,03 % (žr. 4.6 pav.). Esant elektrolite 0,55 mmol/l Te (VI) priedo koncentracijai, taip pat stebimas srovinės išeigos mažėjimas nuo 30,9 % iki 29,8 %, katodinės srovės tankį didinant nuo 2 iki 15 A/dm<sup>2</sup>. Tačiau padidinus  $i_k$  iki 30 A/dm<sup>2</sup>, srovinė išeiga padidėja iki 36,2 %. Te masės dalis  $\omega_{Te}$  mažėja nuo 2,2 % iki 0,17 % (žr. 4.7 pav.).



**4.5 pav.** Elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME, srovinės išeigos priklausomybė nuo katodinės srovės tankio  $i_k$ , kai Te(VI) priedo koncentracija: 1 – 0,55 mmol/l; 2 – 1,10 mmol/l; 3 – 2,20 mmol/l



**4.6 pav.** Mn masės dalies  $\omega_{Mn}$  elektrolitinėse Mn dangose priklausomybė nuo katodinės srovės tankio  $i_k$ , kai Te(VI) priedo koncentracija yra: 1 – 0,55 mmol/l; 2 – 1,10 mmol/l; 3 – 2,20 mmol/l



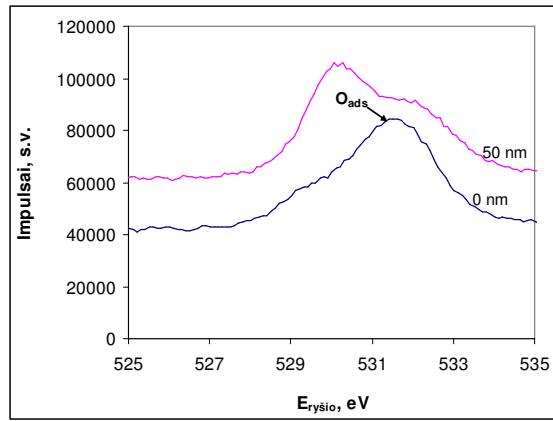
**4.7 pav.** Te masės dalies  $\omega_{Te}$  elektrolitinėse Mn dangose priklausomybė nuo katodinės srovės tankio  $i_k$ , kai Te(VI) priedo koncentracija yra: 1 – 0,55 mmol/l; 2 – 1,10 mmol/l; 3 – 2,20 mmol/l

Atlikus RFES tyrimus, gauti mangano Mn 2p, telūro Te 3d ir deguonies O 1s spektrai dangų paviršiuje bei gilesniame (iki ~50 nm) nuo paviršiaus sluoksnyje. Bandinių paviršius buvo ėsdinamas bombarduojant jį 10 min. Ar<sup>+</sup>, kai ėsdinimo srovės tankis siekė 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . RFES spektruose yra Mn, O, ir Te atitinkamų orbitų fotoelektronų smailės. Elektrolitinių Mn dangų paviršiaus Te 3d<sub>5/2</sub>, Mn 2p<sub>3/2</sub> ir O 1s RFES spektrai pateikti 4.8 paveiksle.

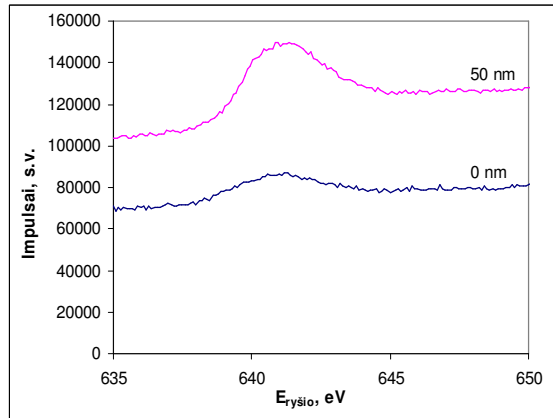
Iš RFES spektrų, remiantis atitinkamų atomų orbitų fotoelektronų smailių plotais, apskaičiuotos bandinių paviršiaus atominės koncentracijos. Iš Te 3d<sub>5/2</sub> spektro smailės, atitinkančios ~572 eV, ryšio energijų vertės [116-118] ir Mn 2p<sub>3/2</sub> spektro smailės padėties 640–641 eV [119, 120] ryšio energijos vertės, galima teigti, kad susidaro MnTe.

Didelė deguonies koncentracija dangų paviršiuje aiškinama deguonies adsorbicija iš oro, pernešant bandinius iš elektrolizerio į spektrometro kamerą. Paėsdinus Mn lydinio dangų paviršių iki maždaug 50 nm, O 1s spektruose stebima smailė, kurios vertę atitinkanti ryšio energija  $E_r$  skiriasi apie 2 eV. Tai įrodo, kad gilesniuose dangų sluoksniuose, Mn yra iš dalies oksiduotas ir sudaro skirtingus deguoninius junginius (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (žr. 4.1 lent.).

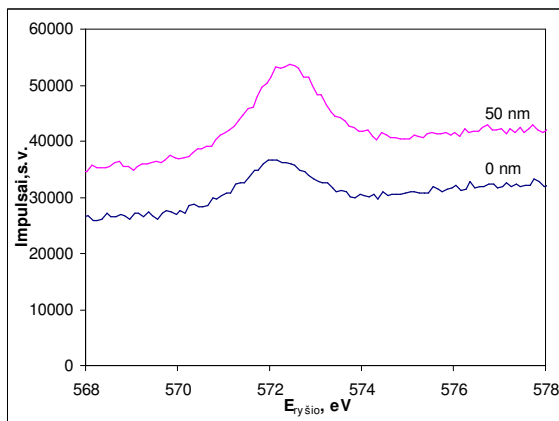




**a**



**b**



**c**

**4. 8 pav.** Elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant Te(VI) 2,2 mM priedo, O 1s (a), Mn 2p<sub>3/2</sub> (b), Te 3d<sub>5/2</sub> (c) RFES spektrai. Virš kreivių nurodytas paviršiaus ėsdinimo gylis

**4.1 lentelė.** Elektrolitinių Mn dangų nusodintų, kai  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  ir Te(VI) priedo koncentracija 2,20 mmol/l, paviršiaus sudėtis, nustatyta RFES metodu; paviršiaus ėsdinimo  $\text{Ar}^+$  jonais greitis ~5 nm/min, nusodintos dangos storis ~15  $\mu\text{m}$

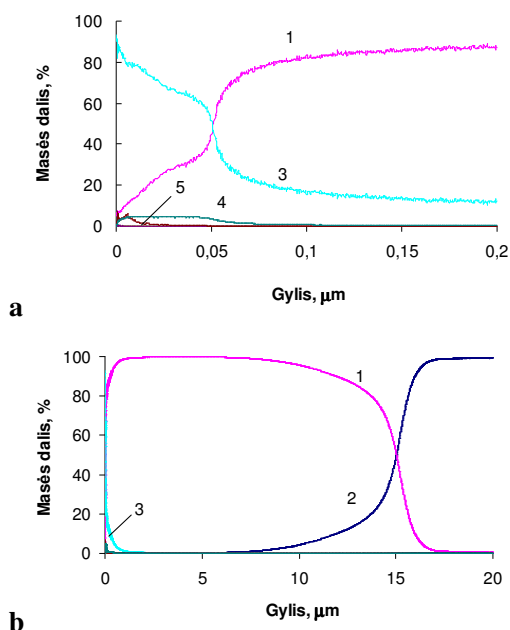
Elementas	Spektr- ro linija	Paviršiaus ėsdinimo trukmė, min. (apytikslis gylis, nm)	$E_r$ , eV	$c_{\text{atom.}}$ , %	Sudėtis
Mn	$2p_{3/2}$	0 (0)	641,2	35,28	MnTe, MnO ir/arba $\text{Mn}_2\text{O}_3$
		10 (50)	640,8; 641,5	52,42	MnTe, Mn, MnO ir/arba $\text{Mn}_2\text{O}_3$
O	1s	0 (0)	531,7	64,01	$\text{O}_{2(\text{ads.})}$
		10 (50)	529,8; 530,2	45,75	MnO ir/arba $\text{Mn}_2\text{O}_3$
Te	$3d_{5/2}$	0 (0)	571,9	0,71	MnTe
		10 (50)	572,2	1,83	MnTe

Panašią elementų atominę procentinę koncentraciją, nustatytą RFES metodu, patvirtina GDS analizė (žr. 4.2 lentelė), kuri leidžia nustatyti ir S bei C koncentracijas dangos paviršiuje ir gilyje.

**4.2 lentelė.** Elementų pasiskirstymas Mn dangose, nusodintose, kai  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  ir Te(VI) priedo koncentracija 2,20 mmol/l

$c_{\text{atom.}}$ , %	Gylis (RFES), nm		Gylis (GDS), nm	
	0	50	0	50
Mn	35,28	52,42	32,08	44,63
O	64,01	45,75	66,02	51,54
Te	0,71	1,83	----	----
S	----	----	1,05	0,19
C	----	----	0,85	3,64
Suma	100	100	100	100

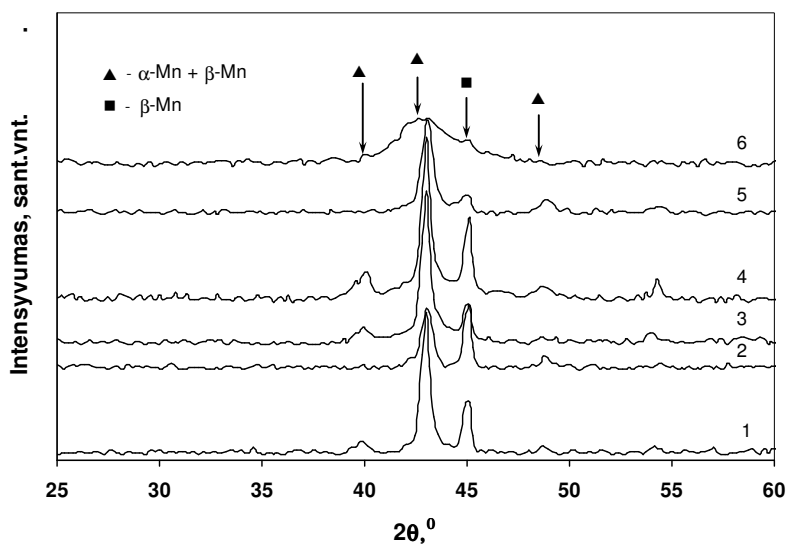
4.9 pav. pavaizduotas elementų koncentracijų, nustatytų rusenančios iškrovos analizės (GDS) metodu, pasiskirstymas Mn dangose pagal storį. Bandiniai buvo tiriami visame, nusodinto elektrolitinio Mn storiuje, kol buvo pasiektas Fe pagrindas. Mangano dangų storis buvo apie 15–16  $\mu\text{m}$ . Dangos paviršiuje stebima didesnė deguonies koncentracija. Manoma, kad tai yra dėl paviršiaus oksidacijos (žr. 4.9 a pav.) Pašalinus oksido sluoksnį nuo dangos, mangano koncentracija padidėja, o deguonies sumažėja (žr. 4.9 b pav.). Deguonies buvimą gilesniuose nuo Mn dangos paviršiaus sluoksniuose galima paaiškinti  $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$  produktų susidarymu, ką sąlygoja pH vertės padidėjimas. Arčiau pagrindo, mangano koncentracija sumažėja ir atsiranda pagrindo (Fe) signalas, įrodantis Fe ir Mn paviršių sąlytį.



**4.9 pav.** Elementų pasiskirstymas pagal gylį (a – paviršiniame sluoksnyje, b – gilesniame sluoksnyje) elektrolitinėse Mn dangose, nusodintose iš ASME, kai  $i_k=15 \text{ A/dm}^2$  ir Te(VI) priedo koncentracija 2,20 mM: 1 – Mn, 2 – Fe, 3 – O, 4 – C, 5 – S

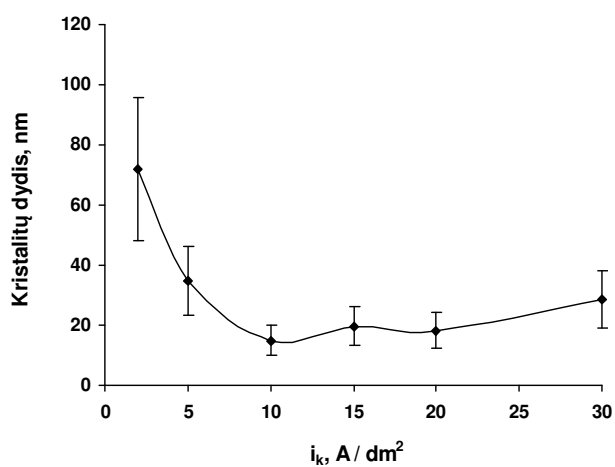
#### 4.1.3. Srovės tankio įtaka, elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME su Te(VI) priedu, struktūrai ir morfologijai

Nustatant mangano dangų struktūrą buvo atlikta rentgeno difrakcinė analizė (RDA). Elektrolitinėse Mn dangose, nusodintose iš ASME, esant 0,55–2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai, Te ar MnTe smailių nebuvo rasta. Tai aiškinama iš dalies maža, įsiterpusio į Mn dangas, Te koncentracija (žr. 4.10 pav.). Nusodinant elektrolitines Mn dangas, esant  $i_k = 2\text{--}15 \text{ A/dm}^2$ , nustatyta, kad jas sudaro dviejų atmainų mišinys: kietos  $\alpha$ -Mn ir plastiškos  $\beta$ -Mn. Žymesni struktūriniai pokyčiai nustatyti elektrolitinėse Mn dangose, esant didesniems srovės tankiams  $i_k$ : esant  $20 \text{ A/dm}^2$ , daugiausia vyrauja kristalinė  $\alpha$ -Mn atmaina, kuri esant  $30 \text{ A/dm}^2$  išnyksta ir danga tampa amorfinė.

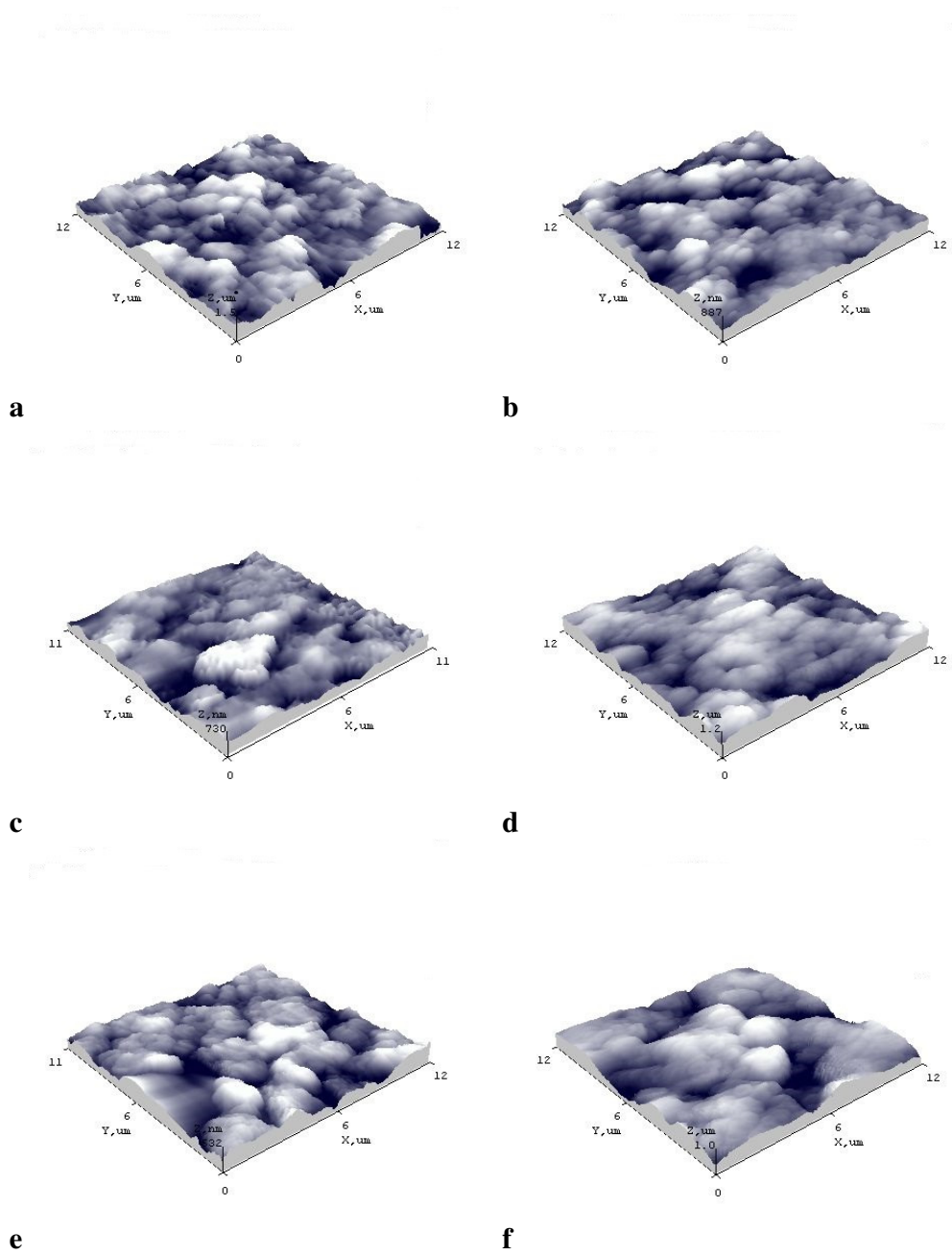


**4.10 pav.** Elektrolitinių Mn dangų rentgeno difraktogramos. Dangos, nusodintos iš ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai ir skirtingiems srovės tankiams  $i_k$ , A/dm<sup>2</sup>: 1 – 2; 2 – 5, 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 30

Kristalitų dydžio vidurkio skaičiavimas parodė, kad dangos, gautos iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, visame srovės tankių intervale yra nanokristalinės (žr. 4.11 pav.). Vidutinis kristalitų dydis, didinant srovės tankį, sumažėja nuo 75 nm ( $i_k = 2$  A/dm<sup>2</sup>) iki 18–26 nm ( $i_k = 10–30$  A/dm<sup>2</sup>). Panašus Mn dangų paviršiaus šiurkštumo ir kristalitų vidutinio aukščio vertės kitimas, didinant srovės tankį, buvo nustatytas ir AJM (žr. 4.12 pav., 4.3 lentelė).



**4.11 pav.** Mn dangų, nusodintų iš 20 °C, esant pH = 2,3 ASME, vidutinio kristalitų dydžio priklausomybė nuo srovės tankio



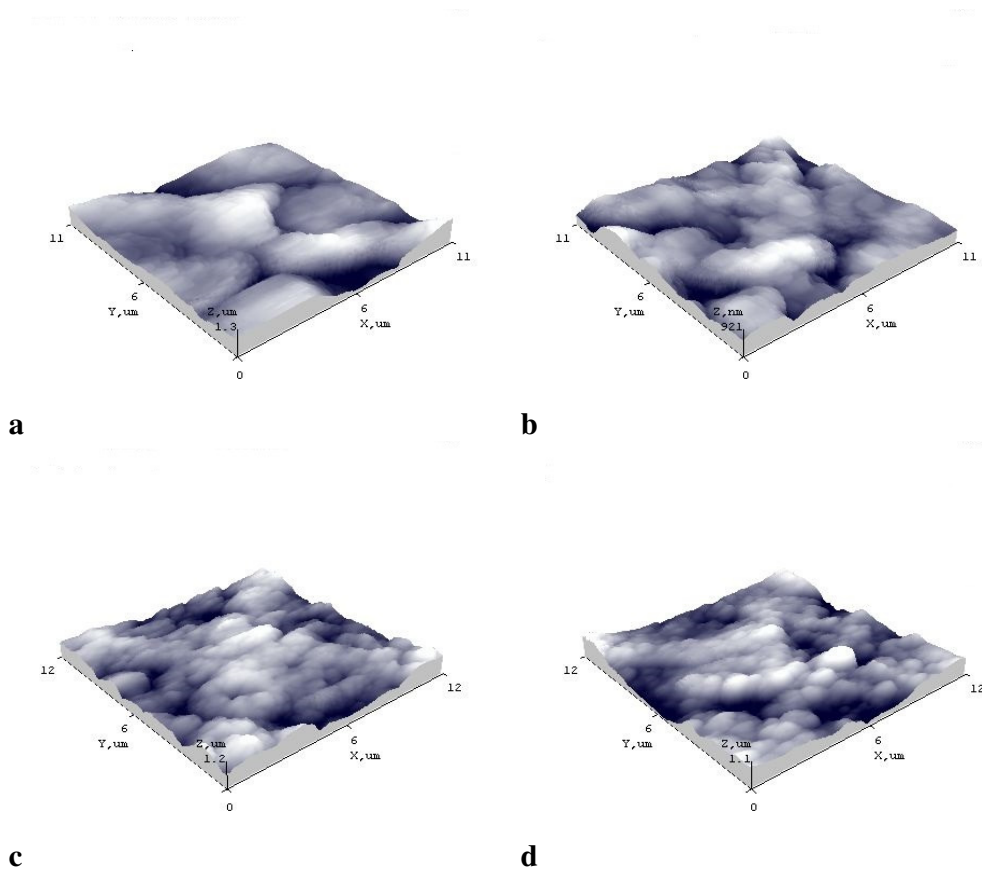
**4.12 pav.** Mn dangų, nusodintų 20°C temperatūroje, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai iš ASME, AJM 3D nuotraukos, esant skirtingiems  $i_k$  (A/dm<sup>2</sup>): a – 2; b – 5; c – 10; d – 15; e – 20; f – 30

Remiantis 4.3 lentelėje pateiktais prigludimo  $R_{sk}$  duomenimis, galima teigti, kad didėjant srovės tankiui, Mn dangos paviršiuje daugėja įdubų ir jos pradeda vyrauti.

**4.3 lentelė.** Mn dangų, nusodintų iš 20 °C temperatūros ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai, fizikinių AJM dydžių priklausomybė nuo  $i_k$

Fizikinis dydis	2 A/dm <sup>2</sup>	10 A/dm <sup>2</sup>	15 A/dm <sup>2</sup>	20 A/dm <sup>2</sup>	30 A/dm <sup>2</sup>
Vidutinis kvadratinis šiurkštumas $R_q$ , nm	229,08	92,85	178,57	76,51	164,00
Vidutinis linijinis šiurkštumas $R_a$ , nm	185,10	71,15	145,10	60,98	131,48
Vidutinis aukštis $Z_{vid}$ , nm	809,42	346,91	682,15	288,42	1239,86
Prigludimas, $R_{sk}$	0,24	0,01	-0,15	-0,18	-0,52

AJM tyrimais nustatyta, kad, esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , Te(VI) priedo koncentracija neturi žymesnės įtakos Mn dangų paviršiaus šiurkštumo ir kristalitų vidutinio aukščio vertėms (žr. 4.13 pav., 4.4 lentelė). Iš 4.4 lentelėje pateiktų prigludimo  $R_{sk}$  duomenų matyti, kad Te(VI) priedo koncentracijos didėjimas neturi žymios įtakos Mn dangų paviršiuje esančių įdubų kiekiui.

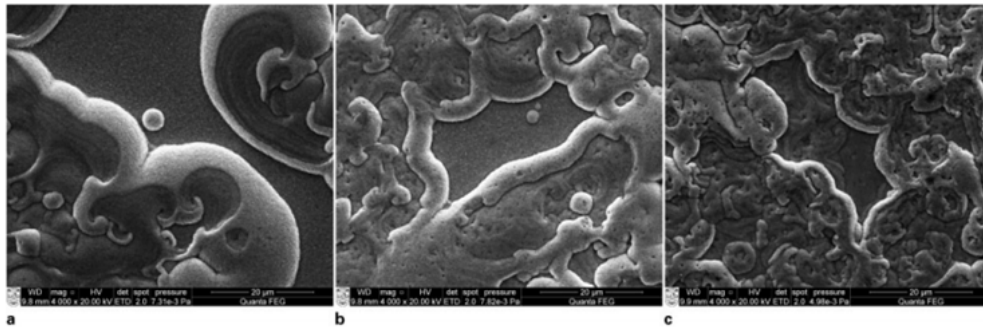


**4.13 pav.** Mn dangų, nusodintų esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  iš ASME, AJM 3D nuotraukos, esant skirtingoms Te(VI) priedo koncentracijoms, mmol/l: a – 0,55; b – 1,10; c – 2,20; d – 4,40

**4.4 lentelė.** Mn dangų, nusodintų iš  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros ASME, esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , fizikinių AJM dydžių priklausomybė nuo Te(VI) priedo koncentracijos

Fizikinis dydis	Te(VI) priedo koncentracija, mmol/l		
	0,55	2,2	4,4
Vidutinis kvadratinis šiurkštumas $R_q$ , nm	184,98	178,57	173,21
Vidutinis linijinis šiurkštumas $R_a$ , nm	143,27	145,10	139,04
Vidutinis aukštis $Z_{\text{mean}}$ , nm	676,50	682,15	558,26
Priglundimas, $R_{\text{sk}}$	-0,36	-0,15	-0,15

SEM analizė parodė, kad Mn dangas sudaro smulkūs grūdėliai. Mn dangose, nusodintose esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  iš ASME su 0,55-2,20 mmol/l Te(VI) priedui, grūdelių forma neaiški, matyti pavieniai sferoidai (žr. 4.14 pav.).



**4.14 pav.** Elektrolitinių Mn dangų paviršiaus SEM nuotraukos ( $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ ). Dangos nusodintos iš ASME, kai Te(VI) priedo koncentracijos (mmol/l): a – 0,55; b– 1,10; c – 2,20. x4000

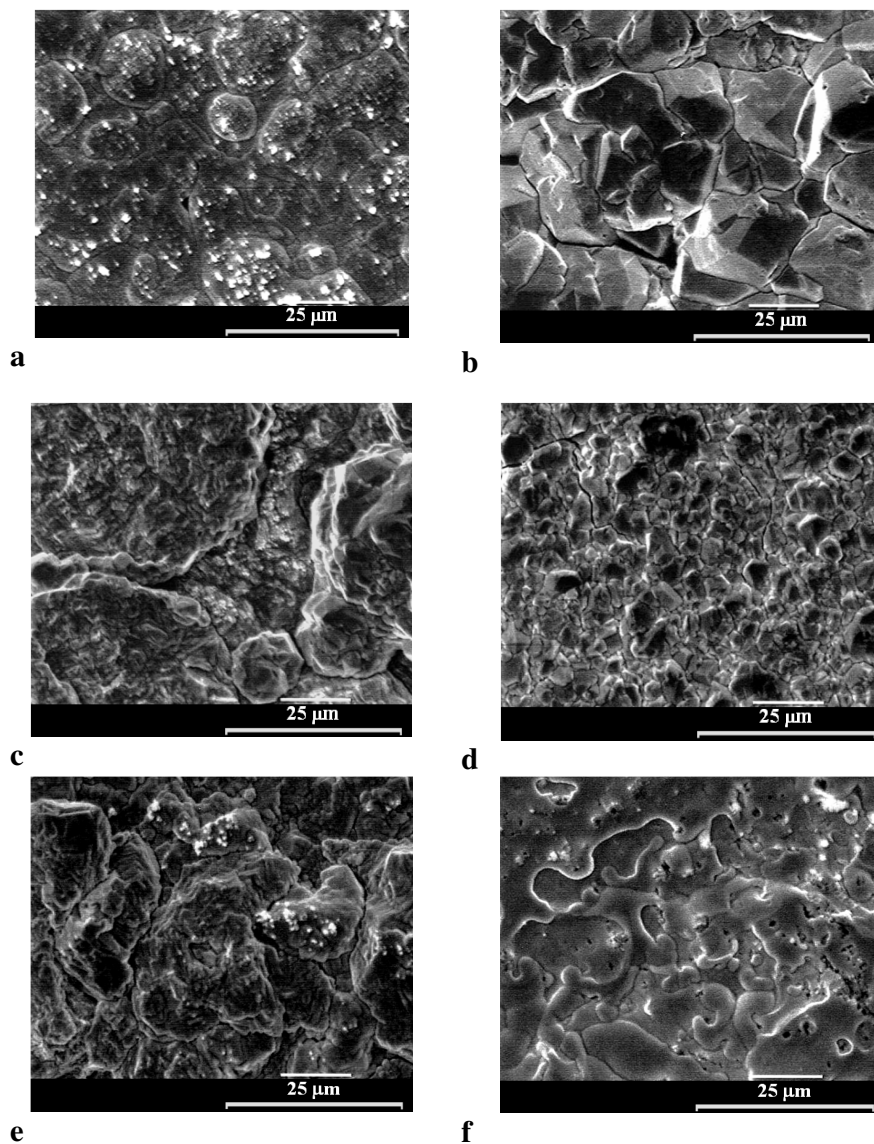
Atliekant EDS tyrimus nustatyta, kad nepriklausomai nuo Te(VI) priedo koncentracijos ASME, Te koncentracija Mn dangų paviršiaus įdubose yra didesnė nei iškilimuose (žr. 4.5 lentelė). Tačiau, didėjant Te(VI) priedo koncentracijai ASME, Te koncentracijų Mn dangų įdubose ir iškilimuose skirtumas mažėja. Tai patvirtina mūsų prielaidą, kad Te įsiterpia į Mn dangas pradinėje elektrolizės stadijoje.

**4.5 lentelė.** Te koncentracijos pasiskirstymas Mn dangose, nusodintose esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  iš 20 °C temperatūros ASME, su skirtingomis Te(VI) priedo koncentracijomis, 4.4 pav. spektro pažymėtame taške

	Analizuojamos Mn dangos paviršiaus vieta	Te(VI) priedo ASME koncentracija, mmol/l		
		0,55	1,10	2,20
Te at. %	Įduba	1,08	0,97	0,61
	Iškilimas	0,41	0,42	0,55

Dangų, nusodintų iš ASME, esant skirtingiems srovės tankiams ir 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai, morfologijos pokyčius apibūdina 4.14c ir 4.15 pav. Elektrolitinių Mn dangų, nusodintų esant  $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$ , SEM nuotraukose matyti neaiškios formos grūdeliai, o esant  $i_k = 20 \text{ A/dm}^2$  – maži grūdeliai. Kristalinės dangų struktūros transformacijos (jos tampa labiau kompaktiškos), didėjant srovės tankiui, sukelia Mn dangų įtrūkimus, ypač išryškėjančius esant  $i_k = 20 \text{ A/dm}^2$ .



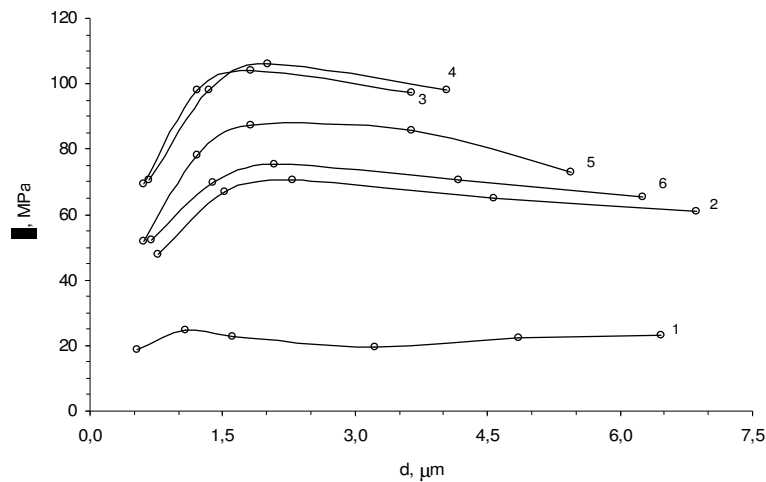


**4.15 pav.** Elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai, paviršiaus SEM nuotraukos, esant skirtingiems  $i_k$ , A/dm<sup>2</sup>: a – 2; b – 5; c – 10; d – 15; e – 20; f – 30. x2000

#### 4.1.4. Srovės tankio įtaka elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME su Te(VI) priedu, vidiniams įtempiams

Yra žinoma, kad elektrolitinės Mn dangos, nusodintos iš ASME be priedų, yra įtemptos dėl tempimo vidinių įtempių. Atliekant dangų elektrolitinį nusodinimą iš kambario temperatūros (~20°C) ASME su Te(VI) priedu, nustatyta, jog Mn dangos

taip pat turi didelius tempimo vidinius įtempius. Mažiausius tempimo vidinius įtempius turi Mn dangos ( $\sigma \sim 22$  MPa), nusodintos esant mažiausiam katodinės srovės tankiui  $i_k = 2$  A/dm<sup>2</sup>. Didėjant katodinės srovės tankiui nuo 2 iki 15 A/dm<sup>2</sup>, viso elektrolitinio nusodinimo proceso metu išmatuotų dangų, vidinių įtempių vidutinės vertės padidėja nuo 22 MPa iki 91 MPa. Didžiausi dangų tempimo vidiniai įtempiai nustatyti, kai katodinės srovės tankis yra 10 ir 15 A/dm<sup>2</sup>. Tačiau padidinus katodinės srovės tankį iki 20 ir 30 A/dm<sup>2</sup>, elektrolitinių Mn dangų vidutiniai tempimo įtempiai atitinkamai sumažėja iki 74 MPa ir 66 MPa. Nustatyta, kad maksimalius tempimo įtempius turi 1–2 μm storio dangos, nusėdančios pradinėje elektrolizės proceso stadijoje (žr. 4.16 pav.). Manoma, kad tai susiję su pirminio Mn-Te lydinio dangos sluoksnio susidarymu katodo paviršiuje, kai į jį įsiterpusio Te koncentracija yra didžiausia. Didėjant elektrolitinių Mn dangų storiui, jų tempimo įtempių vertės nusistovi (kai  $i_k = 2$  A/dm<sup>2</sup>) arba labai nežymiai mažėja (kai  $i_k = 5$ –30 A/dm<sup>2</sup>).



**4.16 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, vidinių tempimo įtempių  $\sigma$  priklausomybė nuo dangos storio  $d$ , esant skirtingiems katodinės srovės tankiams  $i_k$ , A/dm<sup>2</sup>: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 30

Temperatūros įtaka vidiniams įtempiams aprašyta 4.2.4. skyrelyje.

#### 4.1.5. Srovės tankio įtaka elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME su Te(VI) priedu, mikrokietumui

Manome, kad įsiterpęs į elektrolitines Mn dangas, Te taip pat turi įtaką dangų mikrokietumui. Dažniausiai, didėjant Mn koncentracijai dangose, didėja ir elektrolitinių Mn dangų mikrokietumas. Nustatyta, kad Mn koncentracija dangose, nusodintose, esant 2 ir 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, skiriasi labai nežymiai:

atitinkamai 90,7 ir 93,3 %. Todėl didesnis ženklėsnis šių dangų mikrokietumo sumažėjimas nuo 2721,6±32,6 MPa iki 1820,2±11,96 MPa (kai  $i_k$  atitinkamai lygus 2 ir 15 A/dm<sup>2</sup>), siejamas su įsiterpusio į Mn dangas Te koncentracijos pokyčiais. Didžiausia 2,22 % Te koncentracija (žr. 4.7 pav.) nustatyta, nusodinant Mn dangas kambario temperatūros (20 °C) ASME, kai katodinės srovės tankis  $i_k = 2$  A/dm<sup>2</sup>. Tuo metu, kai  $i_k = 15$  A/dm<sup>2</sup> – Te koncentracija siekia tik 0,88 %. Manoma, jog visas Te, įsiterpęs į Mn dangas nėra elementinis, o su Mn sudaro mangano telūridą MnTe [88].

Temperatūros įtaka mikrokietumui aprašyta 4.2.5 skyrelyje.

Apibendrinant 4.1.1 – 4.1.5 skyrius, galima teigti, kad geriausios kokybės elektrolitinės Mn dangos yra nusodintos kambario temperatūros ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu bei esant katodinės srovės tankiui  $i_k = 15$  A/dm<sup>2</sup>. Todėl tolesniems dangų savybių tyrimams jos buvo nusodinamos iš tos pačios sudėties elektrolito ir esant tam pačiam katodinės srovės tankiui.

## 4.2. Temperatūros įtaka elektrolitinėms mangano dangoms

### 4.2.1 Temperatūros įtaka ASME rūgštingumui ir poliarizacijai

Kintant ASME temperatūrai, pastebėtas netikėtas reiškinys: kylant temperatūrai elektrolito pH vertė didėja.

**4.6. lentelė.** Pagaminto ASME be Te(VI) priedo pH vertės priklausomybė nuo temperatūros

Temperatūra, °C	pH		
	0,95 mol/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,62 mol/l MnSO <sub>4</sub>	0,95 mol/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,62 mol/l MnSO <sub>4</sub>
20	5,90	3,18	3,60
30	5,74	3,35	3,77
40	5,53	3,49	3,91
50	5,32	3,60	4,00
60	5,12	3,69	4,05
70	4,96	3,78	4,09
80	4,83	3,86	4,10

Tyrimo duomenys prieštarauja hidrolizės teorijai. Paaiškinimas gali būti toks: pH vertės didėjimas gali būti susijęs su mangano ir sulfato jonų sąveikos ypatumais vandeniniame tirpale. Viena vertus, hidratuoti mangano jonai dalyvauja hidrolizės reakcijoje, o tai sukuria silpnai rūgščią terpę:

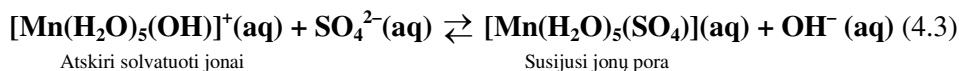


Hidrolizės reakcijoje dalyvauja ir kitas ASME komponentas – amonio sulfatas. Kita vertus, temperatūros kilimas sumažina vandens dielektrinę skvarbą, dėl to sustiprėja elektrostatinė sąveika tarp priešingų krūvių jonų tirpale [121]. Taigi,

temperatūros kilimas galėtų skatinti divalenčių jonų ( $\text{Mn}^{2+}$  ir sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ ) asociaciją, susidarant vandeniniame tirpale „bendrosioms jonų poroms su tirpikliu“ ir „jonų poroms“ [122]. Tai eksperimentu nustatyta (2+):(2-) tipo elektrolitui  $\text{CuSO}_4$  vandeniniame tirpale [123]:



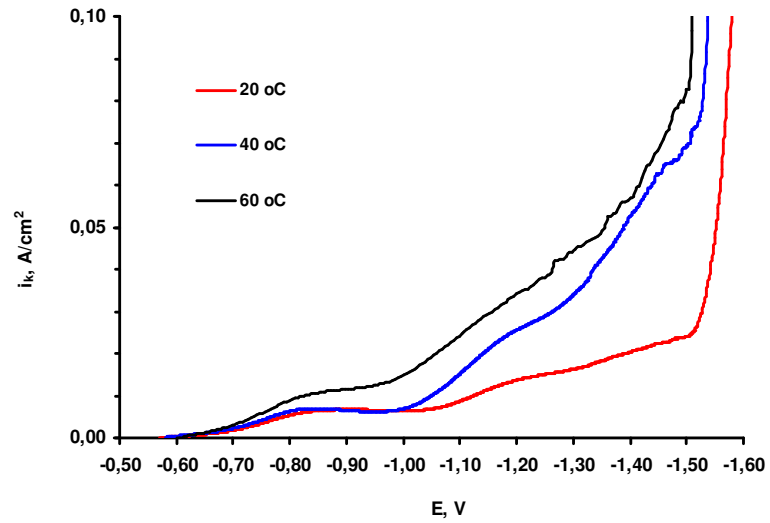
ASME pH vertės didėjimas kylant temperatūrai, siejamas su jonų  $\text{OH}^-$  „ištraukimu“, kai mangano pentaakva hidroksido jonai  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$  dalyvauja susidarant susijusių jonų poroms (4.3):



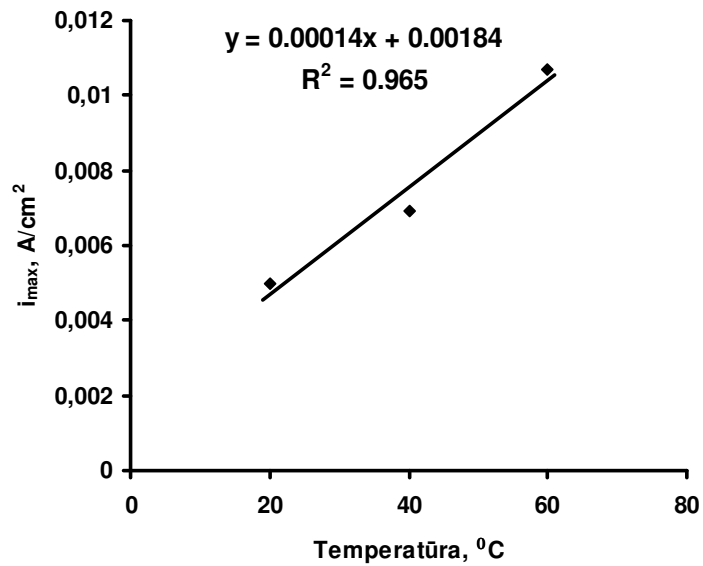
„Ištraukti“ hidroksido jonai  $\text{OH}^-$  neutralizuoja oksonio jonus  $\text{H}_3\text{O}^+$  ir padidina ASME pH vertę. Reikia pabrėžti, kad hidratuotų sulfato anijonų, parašytų reakcijų 4.2 ir 4.3 lygtyse, prigimtį lemia silpni vandeniliniai ryšiai (ne donoriniai-akceptoriniai ryšiai, kaip hidratuotų metalo jonų). Hidratuotas sulfato anijonų sluoksnis susideda iš mažų vandenilio žiedų, surištų vandens molekulėse [124]. Hidratuotą sulfato anijoną atitinka formulė  $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{16}$  [124].

Paruošiant pagamintą ASME Mn dangų elektrolitiniame nusodinimui, pirmiausia pakeliama ASME temperatūra ir jo pH koreguojamas iki 2,3.

Tiriant katodo poliarizaciją ASME (esant  $\text{Te(VI)}$  2,2 mmol/l koncentracijai) didinant temperatūrą nuo 20°C iki 60 °C, vyksta depoliarizacija. Ribinės katodinės srovės maksimumas stebimas ties potencialu -0,85 V (žr. 4.17 pav.). Kaip matyti, esant potencialui -0,85 V, atsirandanti  $\text{Te(VI)}$  redukcijos ribinė srovė mažai priklauso nuo temperatūros. Tai susiję su 4.1 skyrelyje aptartų redukcijos reakcijų pagreitėjimu: elektrocheminės jonų  $\text{NH}_4^+$  redukcijos, cheminės ortotelūrato rūgšties redukcijos, elektrocheminės  $\text{HTeO}_2^+$  redukcijos bei jonų  $\text{Mn}^{2+}$  elektrocheminės redukcijos (žr. 4.18 pav.). Potencialų intervale nuo -1,1 V iki -1,2 V stebimas jonų  $\text{H}^+$  iškrovos mažėjimas. Tai galima paaiškinti mangano srovinės išėigos didėjimu keliant temperatūrą.



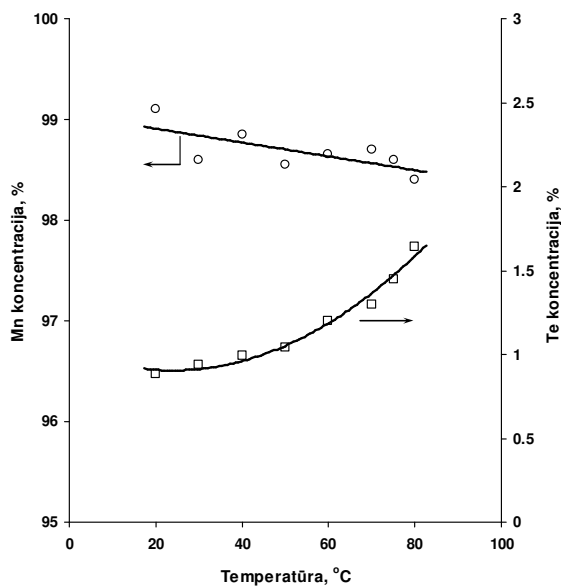
**4.17 pav.** Plieno katodo polarizacija rūgščiajame ASME, kai Te(VI) priedo koncentracija 2,20 mmol/l, esant skirtingoms temperatūroms. Potencialo skleidimo greitis  $\Delta E/\Delta \tau = 15$  mV/s



**4.18 pav.**  $i_{max}$  priklausomybė nuo ASME temperatūros, kai Te(VI) priedo koncentracija 2,20 mmol/l, esant katodo potencialui -0,8 V

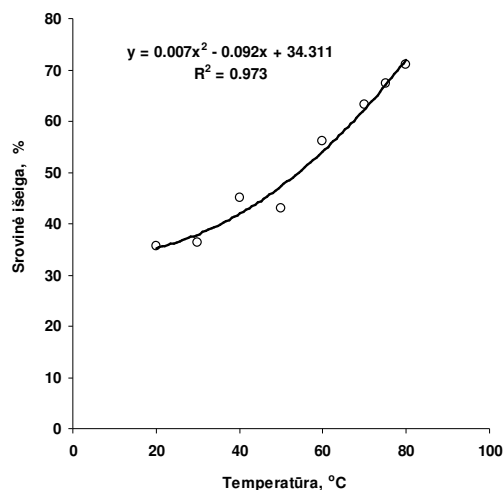
#### 4.2.2. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų sudėčiai ir srovei išegai

Atlikus Mn dangų AAS analizę, gautą iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu ir keliant temperatūrą nuo 20°C iki 80°C, nustatyta, kad Mn koncentracija nežymiai sumažėjo – nuo 99,1 iki 98,4 %, o Te koncentracija gautose dangose padidėjo nuo 0,9 iki 1,6 % (žr. 4.19 pav.).



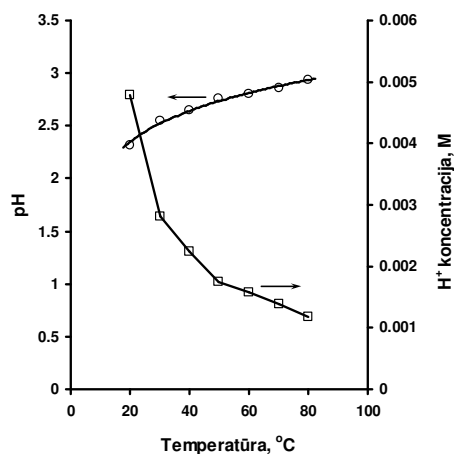
**4.19 pav.** Mn ir Te koncentracijų elektrolitinėse Mn dangose, elektrochemiškai nusodintose iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, priklausomybė nuo temperatūros

Buvo pastebėta, kad srovinė elektrolitinio Mn dangų išėiga labai priklauso nuo temperatūros, o jos vertė, keliant temperatūrą nuo 20°C iki 80°C, padidėjo beveik du kartus (nuo 37 % iki 71 %) (žr. 4.20 pav.).



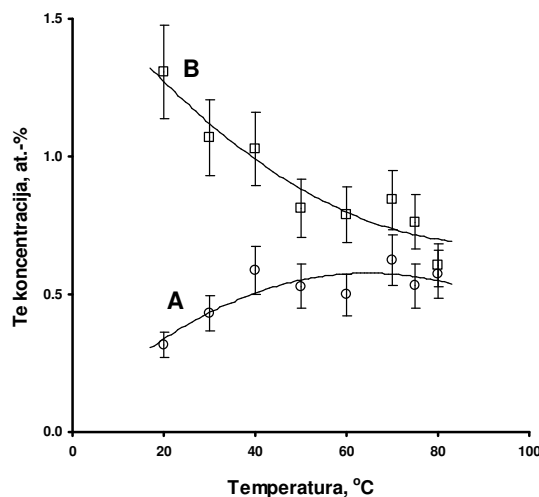
**4.20 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, srovinės išieigos priklausomybė nuo temperatūros

Tai gali būti paaiškinama ASME pH vertės padidėjimu keliant temperatūrą. Vandenilio jonų koncentracija, didinant elektrolito temperatūrą, eksponentiškai sumažėjo maždaug 4 kartus (žr. 4.21 pav.). Yra žinoma, kad pH vertė kambario temperatūroje (~20 °C) arti katodinio sluoksnio vykstant elektrocheminiams procesams, gali padidėti iki vieno vieneto (t. y. jonų H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> koncentracija sumažėja iki 10 kartų). Be jokios abejonės, tai sąlygoja žymų jonų H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> dalinės iškrovos srovės mažėjimą ir dujinio vandenilio išsiskyrimo ant Mn dangos lėtėjimą. Kita vertus, rūgščioje ASME terpėje, Mn savaiminio tirpimo (korozijos) greitis, padidėjus Te koncentracijai Mn dangose, gali papildomai sumažėti dėl aukštesnėje temperatūroje stebimos padidėjusios į Mn dangą įsiterpusio Te koncentracijos.



**4.21 pav.** pH ir H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> jono molinės koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros ASME, kai Te(VI) koncentracija 2,20 mmol/l

Kaip anksčiau nustatyta (žr. 4.1.3 skyrių), Te koncentracija yra skirtinga Mn dangų paviršiaus įdubose ir iškilimuose. Elektrolitinių Mn dangų SEM tyrimais atliekant EDS analizę nustatyta, kad didžiausi Te koncentracijų Mn dangų įdubose ir iškilimuose skirtumai yra 20 °C temperatūroje (žr. 4.22 pav.). Pastarieji, didėjant elektrolito temperatūrai, mažėja. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad aukštesnėse temperatūrose gaunamos smulkesnės Mn dangos. Tai patvirtina Mn dangų paviršiaus šiurkštumo matavimai AJM (žr. 4.5 lentelę). Te koncentracijų skirtumai, susiję su kiekybinės EDX analizės, ypač lydinių morfologiniais pokyčiais, buvo nustatyti ir kitų autorių [125].

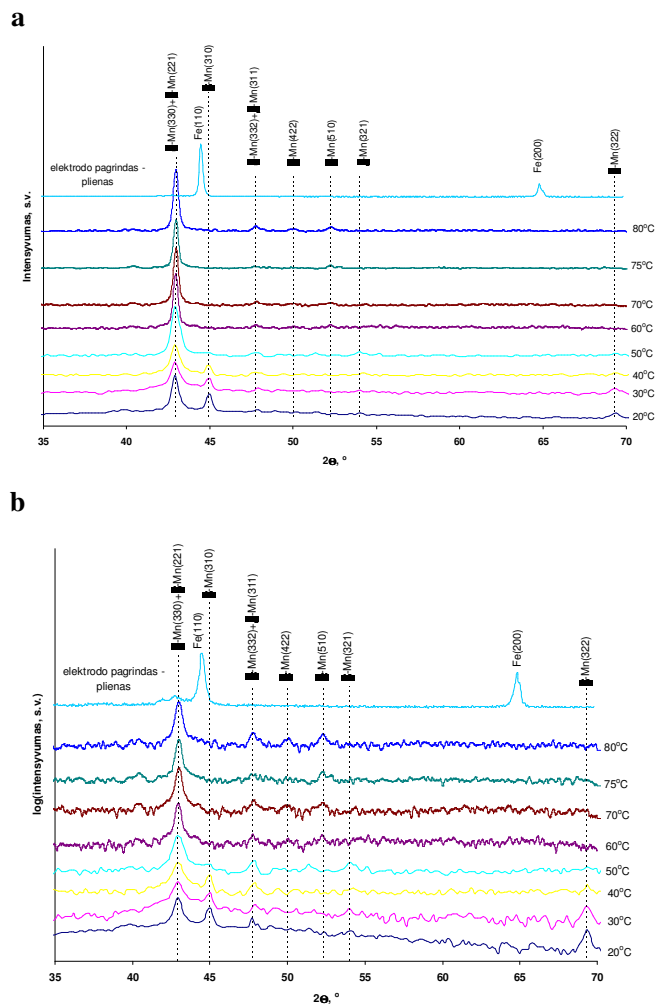


**4.22 pav.** Temperatūros įtaka Te koncentracijos pasiskirstymui Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai ir  $i_k=15A/dm^2$  įdubose (A kreivė) ir iškilimuose (B kreivė). Kiekvienas taškas atitinka daugiau kaip 10 matavimų vidurkį

#### 4.2.3. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų struktūrai ir morfologijai

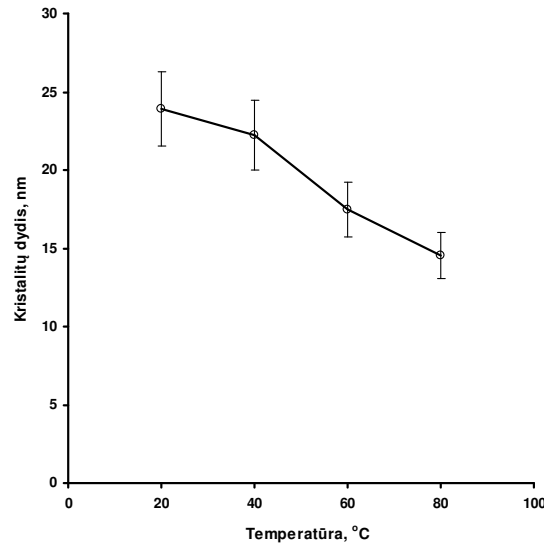
Kaip buvo minėta 4.1.2 skyriuje, įsiterpęs į Mn dangas, Te keičia dangų struktūrą ir morfologiją. RDA analizė parodė, kad danga, nusodinta kambario temperatūroje (20 °C) su Te(VI) priedu, kai  $i_k=15A/dm^2$ , yra dviejų atmainų mišinys: kietos ir įtemptos  $\alpha$ -Mn (kubinė gardelė) ir plastiškos  $\beta$ -Mn (kubinė gardelė) atmainos. Didinant temperatūrą nuo 30°C iki 50°C, nustatytas struktūros pasikeitimas, ypač ryškus aukštesnėje nei 40°C (žr. 4.23 pav.):  $\beta$ -Mn atmaina (būdingas pikas 2 $\theta$  ~ 45° ir ~69°) dingsta ir lieka tik kietoji  $\alpha$ -Mn atmaina. Toks struktūros pasikeitimas buvo pastebėtas ir kitų autorių [126], kai pastebima tik  $\alpha$ -Mn atmaina.





**4.23 pav.** RDA smailės, kai danga, nusodinta iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracija ( $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ ), esant skirtingoms temperatūroms: a – linijinė intensyvumo skalė; b – logaritminė intensyvumo skalė

Siekiant įvertinti visas smailės, kurios gali būti naudojamos vidutinio kristalų dydžio skaičiavimui, RDA smailės pateiktos ir logaritminėje intensyvumo skalėje (žr. 4.23 b). Vidutinio kristalų dydžio skaičiavimas parodė, kad dangos, gautos iš ASME su Te(VI) priedu, esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , visame temperatūrų intervale, yra nanokristalinės (žr. 4.24 pav.).



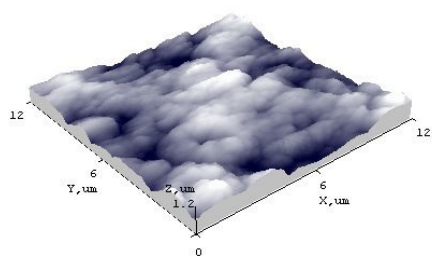
**4.24 pav.** Elektrolitinių Mn dangų, nusodintų esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  iš pH = 2,3 ASME, vidutinio kristalų dydžio priklausomybė nuo elektrolito temperatūros

Vidutinis kristalų dydis keliant temperatūrą sumažėja. Remiantis RDA tyrimais apskaičiuota, kad esant 20°C temperatūrai, kristalų dydis yra maždaug 24 nm, o esant 80°C temperatūrai, kristalų dydis apytiksliai 15 nm. Panašus Mn dangų paviršiaus šiurkštumo ir kristalų vidutinio aukščio vertės sumažėjimas, didinant ASME temperatūrą, buvo nustatytas ir AJM (žr. 4.25 pav., 4.7 lentelė).

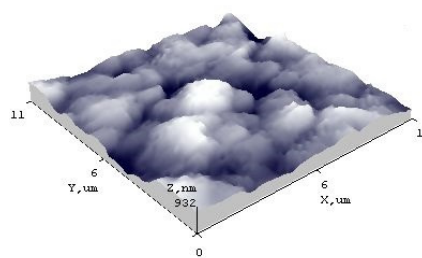
**4.7 lentelė.** Mn dangų, nusodintų esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , fizikinių AJM dydžių priklausomybė nuo ASME temperatūros

Fizikinis dydis	Elektrolito temperatūra, °C			
	20	40	60	80
Vidutinis kvadratinis šiurkštumas $R_q$ , nm	178,57	130,28	76,48	30,39
Vidutinis linijinis šiurkštumas $R_a$ , nm	145,10	101,20	60,12	23,05
Vidutinis aukštis $Z_{vid}$ , nm	682,15	562,23	269,33	115,15
Priglundimas, $R_{sk}$	-0,15	-0,20	0,03	0,48

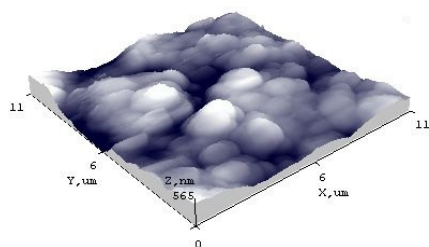
Iš 4.7 lentelėje pateiktų priglundimo  $R_{sk}$  duomenų matyti, kad keliant temperatūrą, Mn dangų paviršiuje esančios įdubos nyksta, o esant 60 °C, Mn dangų paviršiuje nustatyti aštrūs iškilimai.



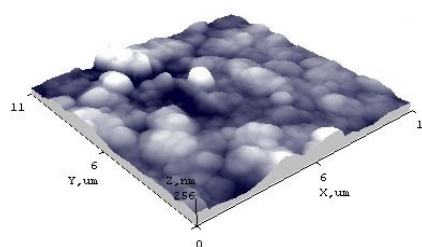
**a**



**b**



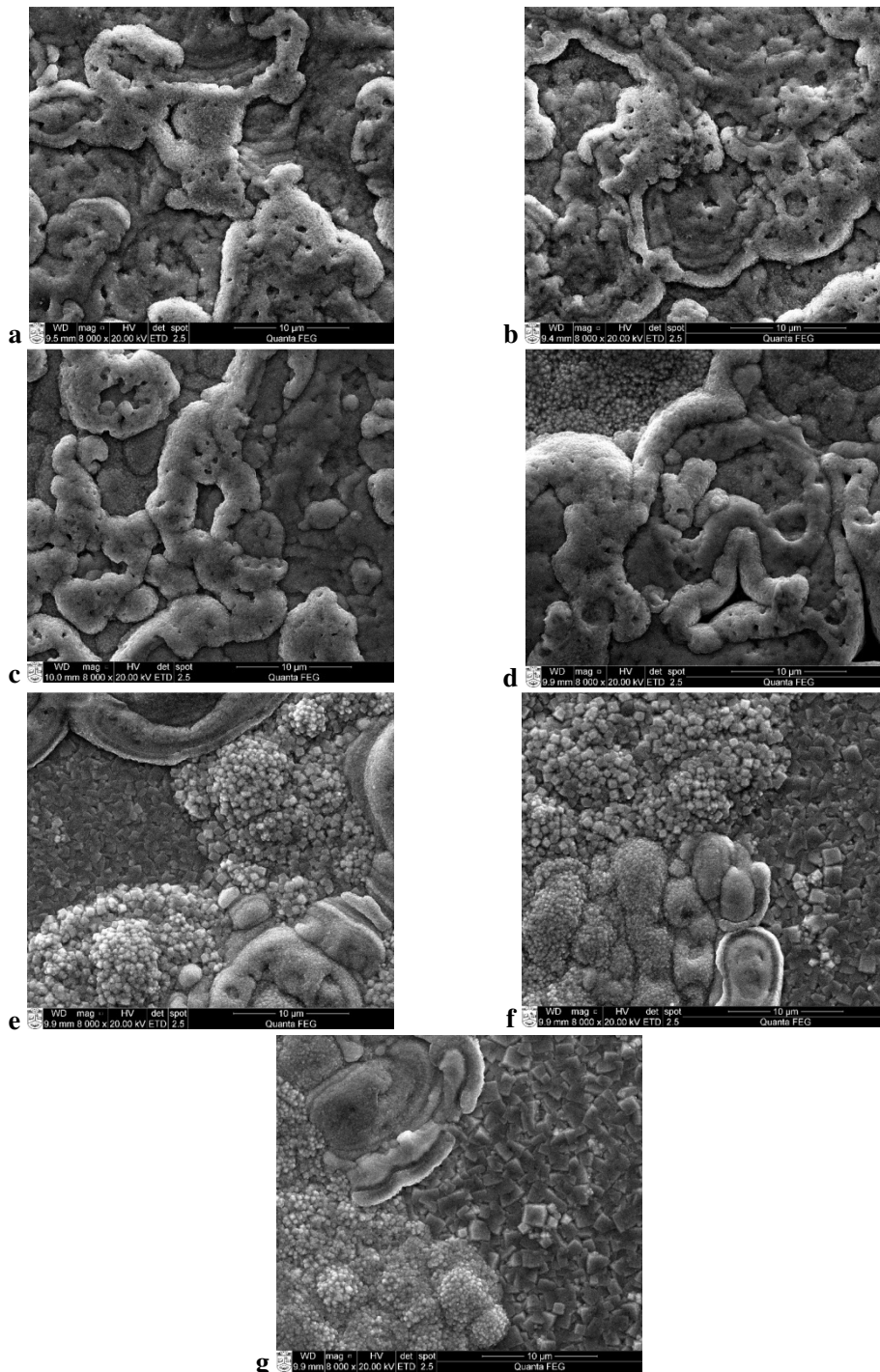
**c**



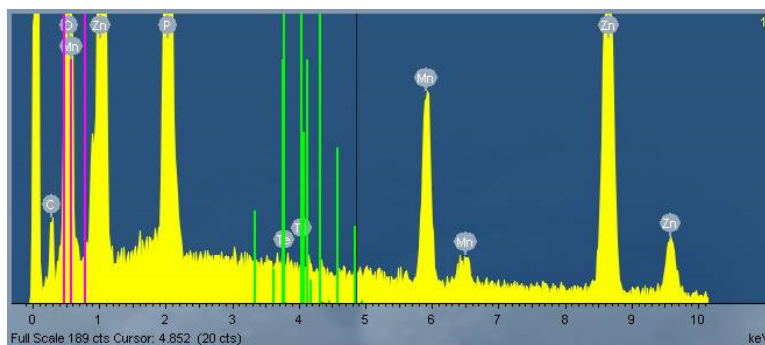
**d**

**4.25 pav.** Topografinės Mn dangų, nusodintų esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, AJM 3D nuotraukos, esant skirtingoms elektrolito temperatūroms: °C: a – 20; b – 40; c – 60; d – 80

4.26 paveikslas iliustruoja Mn dangos, gautos iš ASME su Te(VI) priedu skirtingose temperatūrose, morfologijos pasikeitimus. SEM nuotraukos parodo, kad Mn dangų, kuriose įsiterpęs Te (žr. 4.26 pav.) paviršiuje, kai temperatūra 20–40 °C, yra neaiškios formos smulkūs grūdėliai. Kai ASME temperatūra didesnė nei 50 °C, tai gautų Mn dangų paviršiuje susidarė įvairių dydžių kubo formos grūdėliai. Tai natūralu, nes kubinė struktūra yra būdinga tiek  $\alpha$ -Mn atmainai, tiek  $\beta$ -Mn atmainai. EDS analizė patvirtina, kad į elektrolitinio mangano dangas įsiterpia telūras (žr. 4.27 pav.).



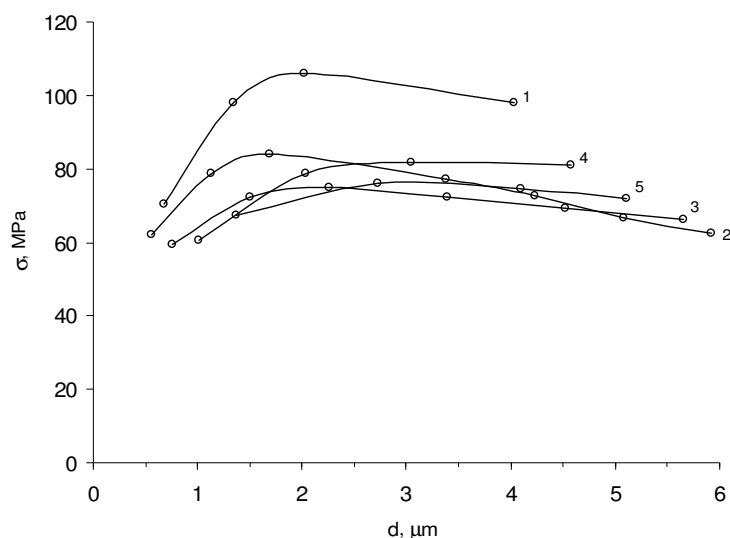
**4.26 pav.** Mn dangų, gautų iš ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai ir srovės tankiui  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , SEM nuotraukos. Mangano dangos nusodintos iš skirtingos temperatūros ASME: a – 20°C, b – 30°C, c – 40°C, d – 50°C, e – 60°C, f – 70°C, g – 80°C. x8000



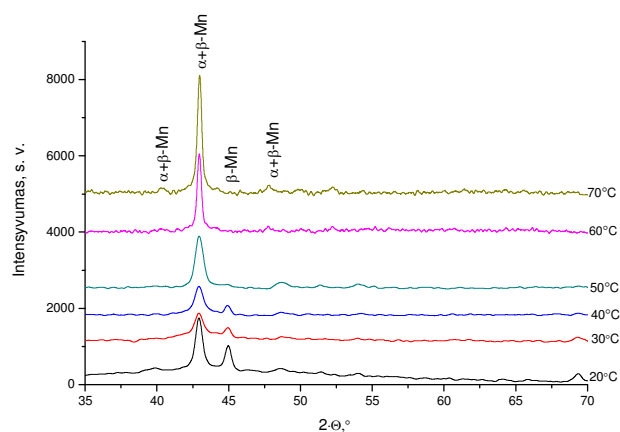
**4.27 pav.** Mangano dangų, gautų iš 20°C temperatūros ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) koncentracija ir esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , elektroninės dispersinės spektroskopijos spektras

#### 4.2.4. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų vidiniams įtempiams

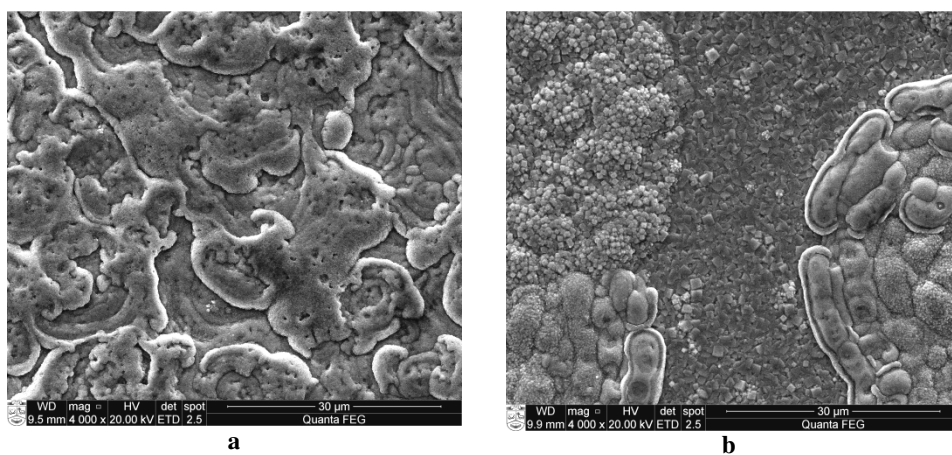
Didėjant ASME temperatūrai, maksimalios nusodinamų Mn dangų tempimo įtempių vertės sumažėja nuo 105,9 MPa iki 76,2 MPa (išmatuotos atitinkamai esant 20 ir 60 °C) (žr. 4.28 pav.). Tai sietina su Te koncentracijos padidėjimu Mn dangose, dangų struktūros (žr. 4.29 pav.) ir morfologijos (žr. 4.30 pav.) pokyčiais. Visame tirtų temperatūrų intervale, kaip ir esant kambario temperatūrai (20 °C), didžiausi dangų vidiniai tempimo įtempiai nustatyti pradinio dangų formavimosi periodu, t. y. nusėdus 1,5–2 μm storio Mn dangoms.



**4.28 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, kai  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , vidinių tempimo įtempių  $\sigma$  priklausomybė nuo dangos storio  $d$ , esant skirtingoms ASME temperatūroms, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60



**4.29 pav.** Elektrolitinių Mn dangų rentgenodifraktogramos, esant skirtingoms ASME temperatūroms. Dangos, nusodintos iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, kai  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$

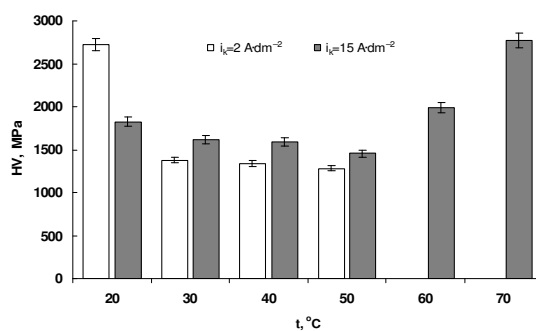


**4.30 pav.** Mn dangų paviršiaus SEM nuotraukos. Dangos, nusodintos iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, kai  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , esant skirtingai elektrolito temperatūrai: a – 20 °C; b – 70 °C. x4000

#### 4.2.5. Temperatūros įtaka elektrolitinių Mn dangų mikrokietumui

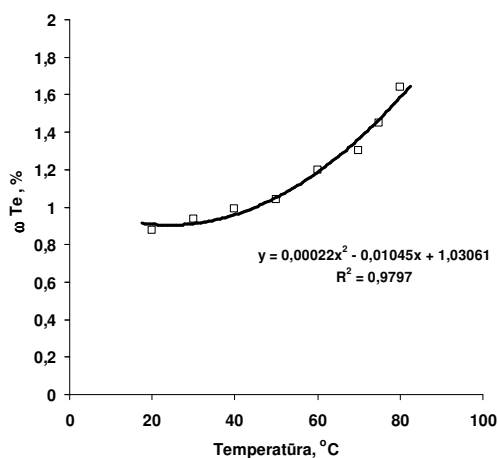
Padidinus ASME temperatūrą nuo 20 iki 30 °C ir esant srovės tankiui  $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$ , nusodintos Mn dangos mikrokietumas sumažėja nuo  $2721,6 \pm 32,6 \text{ MPa}$  iki  $1378,5 \pm 24,7 \text{ MPa}$ . Toliau didinant temperatūrą iki 40 °C ir 50 °C, stebimas tik nežymus elektrolitinių Mn dangų mikrokietumo sumažėjimas, atitinkamai iki  $1334,6 \pm 18,5 \text{ MPa}$  ir  $1280,9 \pm 17,3 \text{ MPa}$  (žr. 4.31 pav.). Esant 60 °C ir 70 °C elektrolito temperatūrai ( $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$ ), dangų nusodinti nepavyko. Manoma, jog

esant šioms temperatūroms stipriai rūgštiniame ASME, kurio pH~2,3, elektrolitinių Mn dangų korozijos greitis apytiksliai lygus arba yra didesnis nei jų elektrolitinio nusodinimo greitis [125, 126].



**4.31 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant skirtingiems katodinės srovės tankiams  $i_k$ , mikrokietumo priklausomybė nuo temperatūros

Tačiau didinant ASME temperatūrą nuo 20 iki 50 °C, geriausios kokybės Mn dangų ( $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , 2,20 mmol/l Te(VI) priedo) mikrokietumas tolygiai mažėja nuo  $1820,2 \pm 11,96 \text{ MPa}$  iki  $1452,3 \pm 17,4 \text{ MPa}$  (žr. 4.30 pav.), o dangose yra  $\alpha$ -Mn ir  $\beta$ -Mn atmainų mišinys (žr. 4.29 pav., žymimas  $\alpha + \beta$ -Mn). Tačiau esant aukštesnėms elektrolito temperatūros vertėms (60 °C ir 70 °C), nusodintų Mn dangų mikrokietumas padidėja: 60 °C temperatūroje siekia beveik  $1984,2 \pm 28,1 \text{ MPa}$ , o 70°C net  $2772,2 \pm 58,4 \text{ MPa}$ . Tai siejama su Te masės dalies padidėjimu Mn dangose, didėjant elektrolito temperatūrai (žr. 4.32 pav.) ir vidinės struktūros pokyčiais, t. y.  $\beta$ -Mn atmainos išnykimu ir vienintelės kietesnės  $\alpha$ -Mn atmainos buvimu dangose, kai ASME temperatūra yra didesnė nei 50 °C (žr. 4.29 pav.).



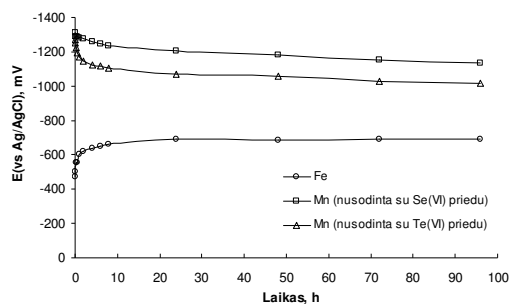
**4.32 pav.** Te masės dalies  $\omega_{Te}$  elektrolitinėse Mn dangose, nusodintose esant  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$  ir 2,20 mmol/l Te(VI) priedui, priklausomybė nuo ASME temperatūros

### 4.3. Elektrolitinių Mn dangų korozinė elgsena

#### 4.3.1. Elektrolitinių Mn dangų korozija 3 % NaCl tirpale

Kadangi elektrolitinių Mn dangų mechaninės savybės ir nusodinimo sąlygos turi įtaką Mn dangų korozinėms savybėms, buvo nustatyti elektrolitinių Mn dangų, nusodintų ant plieno pagrindo iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant skirtingam katodinės srovės tankiui ( $10 - 30 \text{ A/dm}^2$ ) ir skirtingoms temperatūroms ( $20 - 80^\circ\text{C}$ ), korozijos potencialai natūraliai aeruotame 3 % NaCl vandeniniame tirpale pradinio panardinimo į korozinę terpę momentu bei potencialų kitimas tyrimo metu. Palyginimui pateikiami Mn dangų, nusodintų iš ASME, su 2,20 mmol/l Se(VI) priedu, esant  $15 \text{ A/dm}^2$  katodinės srovės tankiui ir  $20^\circ\text{C}$  elektrolito temperatūrai [50], bei *St-3* markės plieno pagrindo, ant kurio nusodintos šios Mn dangos, korozijos potencialai bei jų kitimas bėgant laikui tose pačiose terpėse.

Pastebėta, jog 3 % NaCl tirpale koroduojant Mn dangoms, iškrenta tamsiai rudos spalvos nuosėdos (tikėtina, kad tai yra Mn hidroksidai ir oksidai), o koroduojant plienui – šviesiai rudos spalvos nuosėdos (tikėtina, kad tai yra Fe(II/III) hidroksidai ir oksidai). Matuojant plieno korozijos potencialus nustatyta, kad bėgant laikui, jie tolygiai mažėja ir tai rodo, jog plienas koroduoja ir nesipasyvuoja. Tačiau Mn dangų korozijos potencialai, bėgant laikui, didėja ir tai yra susiję su Mn dangų polinkiu pasyvuotis (žr. 4.33 pav.). Natūraliai aeruotame 3 % NaCl tirpale, plieno korozijos potencialas per pirmąsias 6 h sumažėja daugiausia (nuo  $-470$  iki  $-650 \text{ mV}$ ), o vėliau nuo 6 h iki 96 h jis tolygiai sumažėja iki  $-690 \text{ mV}$ . Tačiau elektrolitinių Mn dangų korozijos potencialas labiausiai didėja per pirmąsias 24 h: su įsiterpusiu Se – nuo  $-1310$  iki  $-1200 \text{ mV}$ , o su įsiterpusiu Te – nuo  $-1270$  iki  $-1070 \text{ mV}$ . Toliau vykstant Mn dangų, su įsiterpusiu Se ir Te korozijai, potencialo vertės iki 96 h nepasiekia pastovios vertės ir tolygiai didėja, atitinkamai iki  $-1130 \text{ mV}$  ir  $-1020 \text{ mV}$ . Tai sietina su vientisos, gerai su metalu sukibusios korozijos produktų plėvelės lėtu formavimusi Mn dangų paviršiuje.

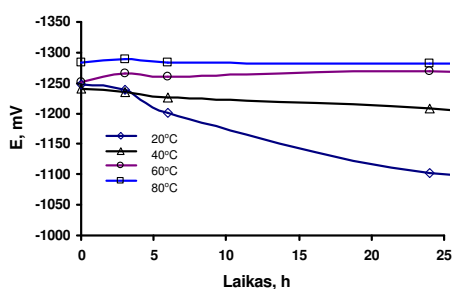


**4.33 pav.** Plieno (*St-3*) elektrodo ir elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš kambario temperatūros neutralaus ASME ( $\text{pH}=6,9$ ) su 2,20 mmol/l Se(VI) priedo ir rūgštinio ASME ( $\text{pH}=2,3$ ) su 2,20 mmol/l Te(VI) priedo, korozijos potencialo kitimas natūraliai aeruotame 3 % NaCl tirpale bėgant laikui

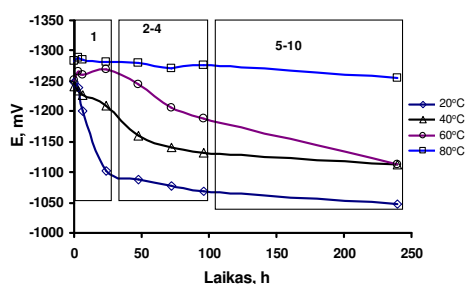


Tyrimai 3 % NaCl terpėje leidžia daryti išvadą, kad į Mn dangas įsiterpęs Te, panašiai kaip ir Se [6, 12], padidina dangų atsparumą korozijai chloridų terpėje.

Mn dangų, nusodintų iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu ir esant 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui bei 20–80 °C temperatūrai, korozijos potencialai pradiniu jų panardinimo į 3 % NaCl tirpalą momentu, yra labai panašūs ir patenka į -1250 – -1300 mV intervalą. Per pirmąją parą Mn dangų, nusodintų iš 20°C temperatūros ASME, korozijos potencialas padidėja labiausiai, t. y. iki -1100 mV, iš 40 °C ASME – padidėja labai nežymiai, t. y. iki -1200 mV, o tuo metu dangų, nusodintų iš 60 °C ir 80 °C ASME, potencialas išliko beveik nepakitęs (žr. 4.34 a pav.). Per 2–4 paras Mn dangų, nusodintų iš 20 °C, 40 °C ir 60 °C temperatūros ASME, potencialai tolygiai didėja atitinkamai iki -1070 mV, -1140mV ir -1190 mV. Per 5-10 parą Mn dangų, nusodintų iš 20 °C ir 40 °C temperatūros ASME, potencialai nusistovi, tačiau dangų, nusodintų iš 60°C temperatūros ASME, potencialas toliau tolygiai didėja. Tačiau Mn dangų, nusodintų iš 80 °C temperatūros ASME, potencialas per 2–10 parų labai nežymiai padidėja iki -1250 mV, tačiau išlieka pats mažiausias (žr. 4.34 b pav.).



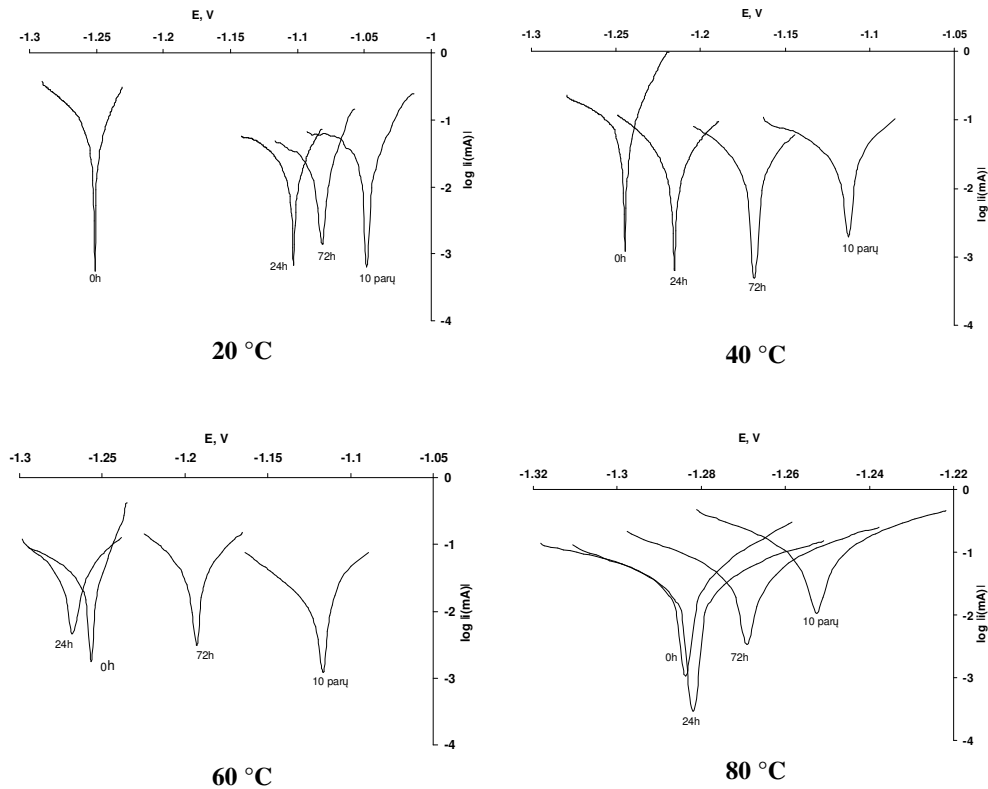
**a**



**b**

**4.34 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai ir srovės tankiui  $i_k = 15$  A/dm<sup>2</sup>, potencialų kitimas nuo laiko: **a** – per 1 parą, **b** – per 1–10 parų

Užrašius Mn dangų, nusodintų iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu ir esant 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui bei 20 – 80 °C temperatūrai, korozijos 3 % NaCl vandeniniame tirpale, potenciodinamines polarizacijos kreives pusiau logaritminėse koordinatėse pradiniu jų panardinimo į korozinę terpę momentu bei praėjus tam tikriems laiko tarpams (žr. 4.35 pav.) ir atliktus šių kreivių Tafelio aproksimaciją, buvo nustatytos anodinio ir katodinio korozijos procesų Tafelio konstantos  $\beta_a$  ir  $\beta_k$  (polarizacijos kreivės atitinkamų šakų lietėjų polinkio koeficientai).



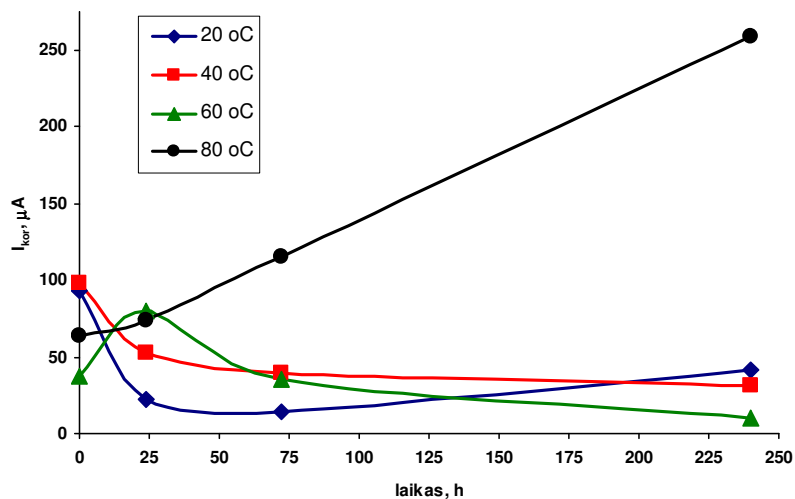
**4.35 pav.** Mn dangų korozijos natūraliai aeruotame 3 % NaCl vandeniniame tirpale potenciodinaminės poliarizacijos kreivės, užrašytos praėjus skirtingam laikui. Mn dangos nusodintos iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant katodinės srovės tankiui 15 A/dm<sup>2</sup> ir skirtingai ASME temperatūrai

Suradus Tafelio konstantas ir panaudojus Butlerio-Volmerio lygties (3) artinius, kai  $E \gg E_{kor}$  (4) ir  $E \ll E_{kor}$  (5), buvo apskaičiuoti Mn dangų korozijos kinetiniai parametrai: pusiausvirasis korozijos potencialas  $E_{kor}$  ir korozijos srovės stipris  $I_{kor}$ . Šiuo metodu apskaičiuotos Mn dangų pusiausvirojo korozijos potencialo vertės (žr. 4.8 lentelė), labai gerai sutampa su korozijos potencialo vertėmis, eksperimentiškai išmatuotomis tiek pradiniu Mn dangų panardinimo į korozinę terpę momentu, tiek ir po tam tikro laiko (žr. 4.36 pav.). Pabrėžtina, jog iš kuo didesnės temperatūros ASME yra nusodinamos Mn dangos, tuo mažesnės korozijos potencialo vertės joms yra būdingos 3 % NaCl vandeniniame tirpale, bet kuriuo stebimu laiko momentu.

**4.8 lentelė.** Mn dangų, nusodintų iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant katodinės srovės tankiui 15 A/dm<sup>2</sup> ir skirtingai ASME temperatūrai, korozijos natūraliai aeruotame 3 % NaCl vandeniame tirpale kinetinės charakteristikos, nustatytos praėjus skirtingam laikui

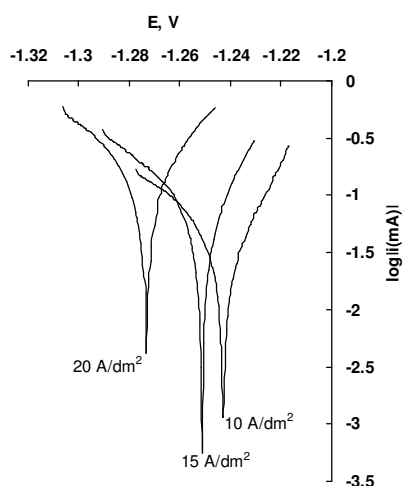
ASME temperatūra, °C	Laikas, h	E <sub>kor</sub> , mV	I <sub>kor</sub> , μA	β <sub>k</sub> , mV/dekadai	β <sub>a</sub> , mV/dekadai
20	0	-1251	93,4	66,7	37,50
	24	-1104	22,6	96,2	37,1
	72	-1082	14,1	60,6	23,6
	240	-1048	41,1	233,2	44,1
40	0	-1249	97,7	99,8	24,8
	24	-1215	52,4	81,8	70,4
	72	-1169	39,6	96,5	72,9
	240	-1114	31,5	122,8	38,8
60	0	-1264	37,9	68,4	18,4
	24	-1267	79,8	126,1	84,8
	72	-1193	35,9	125,0	96,8
	240	-1117	10,4	54,1	20,1
80	0	-1288	64,2	94,2	34,4
	24	-1282	73,6	89,9	73,8
	72	-1269	114,8	87,4	70,1
	240	-1253	258,8	83,1	84,5

Apskaičiuoti Mn dangų korozijos srovės stipriai (žr. 4.8 lentelė), kurie tiesiogiai proporcingi šių dangų korozijos greičiui, bei jų priklausomybė nuo laiko (žr. 4.36 pav.) parodė, kad iš 20°C ir 40°C temperatūros ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu ir esant 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, nusodintos Mn dangos, pradiniu jų panardinimo į korozinę terpę momentu, koroduoja greičiausiai. Tačiau po 1 paros jų korozija sulėtėja nuo 4 iki 2 kartų, o po 3–10 parų (anksčiau paminėtomis sąlygomis), nusodintos Mn dangos koroduoja apie 2,5–3 kartus lėčiau nei pradiniu panardinimo į korozinę terpę momentu. Tai galima paaiškinti geromis apsauginėmis savybėmis pasyvinančios korozijos produktų plėvelės susidarymu tokių dangų paviršiuje. Tačiau iš 60°C temperatūros ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu ir esant 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui nusodintos Mn dangos, pradiniu jų panardinimo į korozinę terpę momentu koroduoja lėčiausiai, tačiau po 1 paros, jų korozija suintensyvėja, nes I<sub>kor</sub> padidėja beveik 2 kartus. Tačiau po 3–10 parų, tokių Mn dangų I<sub>kor</sub> staiga vėl sumažėja (beveik iki pradinio lygio) ir jų korozijos greitis tampa artimas Mn dangų, nusodintų iš 20°C ir 40°C temperatūros ASME, korozijos greičiui. Nuolat didėjančios I<sub>kor</sub> vertės, taip pat ir korozijos greitis, bėgant laikui, yra būdingas Mn dangoms, nusodintoms iš 80°C temperatūros ASME. Tokių dangų korozija po 1–3 parų suintensyvėja beveik dvigubai, o po 10 parų jų korozijos srovės stipris tampa 4 kartus didesnis nei pradiniu momentu. Pastarasis atvejis greičiausiai sietinas su pačios Mn dangos didesniu koroziniu aktyvumu, dėl galimų jos defektų, bei prastomis apsauginėmis savybėmis pasižyminčios, blogai su Mn danga sukibusios, purių korozijos produktų plėvelės susidarymu tokių dangų paviršiuje.



**4.36 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai ir srovės tankiui  $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ , korozijos natūraliai aeruotame 3 % NaCl tirpale srovės stiprio  $I_{kor}$  kitimas bėgant laikui

Užrašius Mn dangų, nusodintų iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant 20 °C temperatūrai bei 10 – 20 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, korozijos 3 % NaCl vandeniniame tirpale potenciodinamines poliarizacijos kreives pusiau logaritminėse koordinatėse pradiniu jų panardinimo į korozinę terpę momentu (žr. 4.37 pav.) ir atliktus šių kreivių Tafelio aproksimaciją bei skaičiavus šių dangų korozijos pusiausvyrojo potencialo  $E_{kor}$  ir korozijos srovės stiprio  $I_{kor}$  vertes (žr. 4.9 lentelė), pastebėta, jog Mn dangos, nusodintos esant 10 A/dm<sup>2</sup> ir 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, turi didžiausias ir artimiausias (besiskiriančias tik 6 mV) pusiausvyrojo korozijos potencialo vertes. O Mn dangos, nusodintos, esant 20 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, turi gerokai mažesnę pusiausvyrojo korozijos potencialo vertę. Mn dangų, nusodintų, esant 10 A/dm<sup>2</sup> ir 15 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui, korozijos srovės stiprio  $I_{kor}$  vertės, taip pat yra labai artimos ir daugiau nei 4 kartus mažesnės nei Mn dangos, nusodintos esant 20 A/dm<sup>2</sup> katodinės srovės tankiui,  $I_{kor}$  vertė.

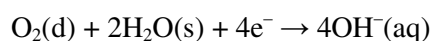


**4.37 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant 20 °C temperatūrai ir skirtingiems katodinės srovės tankiams korozijos, natūraliai aeruotame 3 % NaCl vandeniniame tirpale potenciodinaminės poliarizacijos kreivės, pradiniu jų panardinimo į korozinę terpę momentu

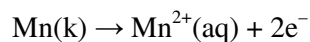
**4.9 lentelė.** Mn dangų, nusodintų iš ASME, su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, esant 20°C temperatūrai ir skirtingiems katodinės srovės tankiams korozijos, natūraliai aeruotame 3 % NaCl vandeniniame tirpale kinetinės charakteristikos, pradiniu jų panardinimo į korozinę terpę momentu

ASME temperatūra, °C	$i_k$ , A/dm <sup>2</sup>	$E_{kor}$ , mV	$I_{kor}$ , μA	$\beta_k$ , mV/dekadai	$\beta_a$ , mV/dekadai
20	10	-1245	83,4	89,8	77,3
	15	-1251	93,6	66,7	37,5
	20	-1271	408,2	135,7	104,8

Kadangi visais nagrinėtais atvejais katodinio korozijos proceso Tafelio konstantos vertės yra didesnės už anodinio korozijos proceso Tafelio konstantos vertes ( $\beta_k > \beta_a$ ), remiantis literatūros duomenimis [127] galima teigti, jog Mn dangų koroziją limituoja katodinis procesas – deguoninė depoliarizacija susidarant hidroksido jonams:

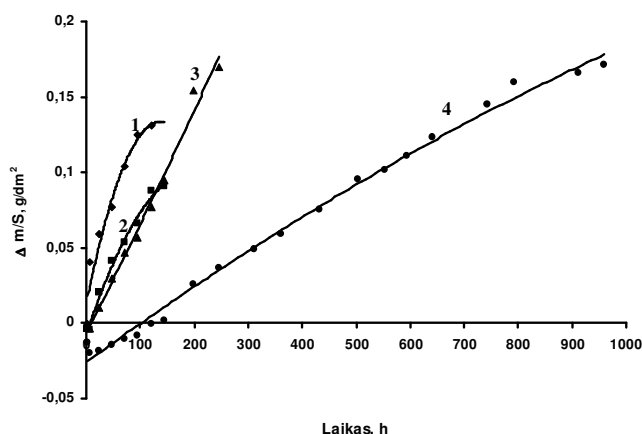


Anodinis korozijos procesas yra mangano oksidacija:



### 4.3.2. Elektrolitinių Mn dangų korozija druskos rūko kameroje

Norint tiksliau nustatyti elektrolitinių Mn dangų pobūdį, saugant plieninį pagrindą per ilgesnį laiką, jos buvo testuojamos druskos rūko atmosferoje. Mangano dangų atsparumas korozijai buvo vertinamas gravimetriškai, pagal masės pokyčius dangų ploto vienetui per laiką. Bandymo, druskos rūko kameroje metu, buvo nustatyta, kad dėl mažai tirpių ar netirpių korozijos produktų susidarymo dangų paviršiuje, bandinių masės per laiką padidėja (žr. 4.38 pav.). Norint tiksliai apskaičiuoti dangų korozijos greitį pagal dangų masės padidėjimą, tenkantį ploto vienetui ( $\Delta m/S$ ), po kiekvieno matavimo reikia identifikuoti korozijos produktus ir jų kiekybinę sudėtį. Dangų masės padidėjimo matavimų rezultatams turi įtaką pačių korozijos produktų tirpumas ir sukibimas su Mn danga. Tai eksperimentą daro labai sudėtingą ir netikslų, todėl, remiantis mėginių masės padidėjimu galima tik preliminariai spręsti apie elektrolitinių Mn dangų korozinį aktyvumą.



4.38 pav. Dangų, nusodintų iš 20 °C temperatūros ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedu koncentracijai, masės padidėjimo, tenkančio ploto vienetui, priklausomybė nuo išlaikymo druskos rūko kameroje trukmės: 1 – 5 A/dm<sup>2</sup>; 2 – 10 A/dm<sup>2</sup>; 3 – 15 A/dm<sup>2</sup>; 4 – 15 A/dm<sup>2</sup> + FD

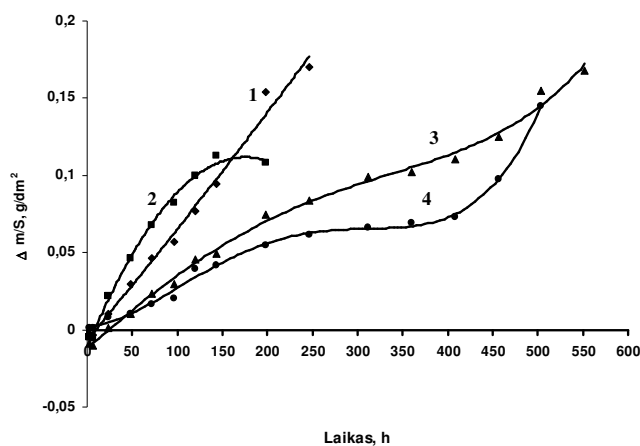
Kaip matyti iš 4.38 paveikslo, Mn dangos, nusodintos iš ASME esant  $i_k = 5-10$  A/dm<sup>2</sup> paviršiuje, korozijos produktai susidaro greičiau ir jų yra daugiau. Po ~144 h, sukorodavus Mn dangai ir pasirodžius plieno pagrindui, bandiniai išimami iš druskos rūko kameros. Geriausios kokybės elektrolitinės mangano dangos, nusodintos iš ASME, esant 15 A/dm<sup>2</sup>, sukoroduoja po 246 h (žr. 4.38 pav. 3 kreivė). Elektrolitinės mangano dangos, padengtos FD, masė iš pradžių mažėja, nes pirmiausiai tirpsta fosfatinė plėvelė (žr. 4.38 pav. 4 kreivė).

Apie Mn dangų paviršiuje susidariusių korozijos junginių spalvų pokyčius kintant laikui, galima spręsti vizualiai apžiūrėjus išimtas dangas iš druskos rūko kameros (žr. 4.10 lentelė). Ilgiausiai (net po 546 h), korozijos produktai nesusidaro ant Mn dangos, padengtos fosfatų danga (FD), paviršiuje. Didinant ASME

temperatūrą, korozijos produktų susidaro mažiau (žr. 4.39 pav.), o atspariausios korozijai Mn dangos, nusodinamos iš 80 °C temperatūros ASME – sukorodavo tik po 546 h.

**4.10 lentelė.** Elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai ir 20 °C temperatūrai, paviršiuje susidariusių korozijos junginių spalvos pokyčiai, kintant dangų išlaikymo druskos rūko kameroje laikui, h

Srovės tankis $i_k$ , A/dm <sup>2</sup>	Dangų spalva					Sukoroduoja Mn danga, matosi Fe pagrindas
	Rudai juodi, juodi taškai	Melsvos dėmės	Tamsiai rudos dėmės	Balti taškai	Auksiniai taškai	
5	3	42	36	54	84	174
10	6	18	78	–	78	174
15	6	6	72	66	72	246
Fosfatuota	12	312	192	264	–	>546



**4.39 pav.** Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant 2,20 mmol/l Te(VI) priedo koncentracijai ir 15 A/dm<sup>2</sup> srovės tankiui, masės padidėjimo, tenkančio ploto vienetui, priklausomybė nuo išlaikymo druskos rūko kameroje trukmės: 1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C

Atlikus RFS korozijos produktų cheminę analizę, buvo nustatyti cheminiai elementai, kurie buvo perskaičiuoti į tikėtinus, mangano dangos korozijos metu susidarančius junginius (žr. 4.11 lentelė). Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad korozijos produktuose turėtų vyrauti mangano oksidas/ oksidai.

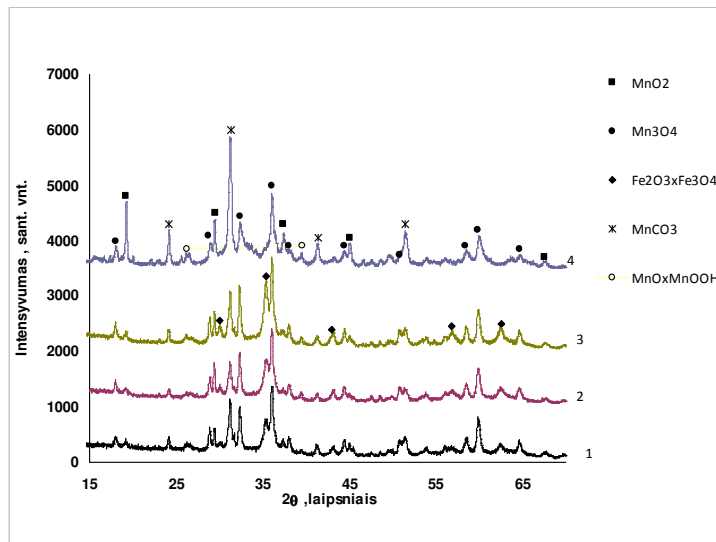
4.11 lentelėje pateikti duomenys (žr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koncentracijos korozijos produktuose mažėjimą didinant srovės tankį), dar kartą patvirtina 4.40 pav. nurodytą rezultatą, kad atspariausios korozijai yra Mn dangos, nusodintos esant 15 A/dm<sup>2</sup> srovės tankiui ir 15 A/dm<sup>2</sup> srovės tankiui, kai Mn dangos yra padengtos FD. Esant tokioms sąlygoms, stebimas mažiausiai sukorodavęs plieno pagrindo paviršiaus plotas.

**4.11 lentelė.** RFS korozijos produktų cheminės analizės duomenys ir juose esančių tikėtinų junginių koncentracijos

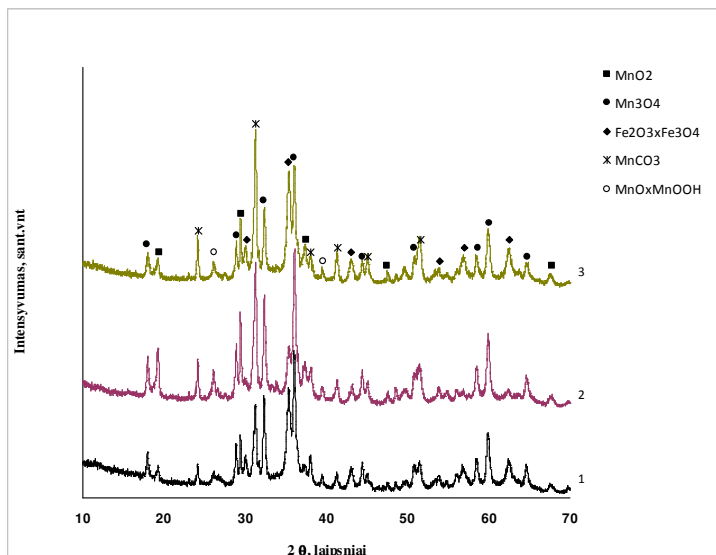
Srovės tankis, A/dm <sup>2</sup>	Elementas, %	Junginys, %
5	O – 24,76	O – 0,00
	Na – 0,77	Na <sub>2</sub> O – 1,05
	Si – 0,46	SiO <sub>2</sub> – 0,98
	S – 0,04	SO <sub>3</sub> – 0,11
	Cl – 0,65	Cl – 0,66
	Mn – 62,31	MnO – 81,37
	Fe – 10,49	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15,17
	Te – 0,52	TeO <sub>2</sub> – 0,65
10	O – 26,14	O – 0,01
	Na – 1,44	Na <sub>2</sub> O – 1,97
	Si – 0,18	SiO <sub>2</sub> – 0,40
	S – 0,06	SO <sub>3</sub> – 0,14
	Cl – 1,15	Cl – 1,16
	Mn – 46,69	MnO – 61,08
	Fe – 24,34	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 35,25
15	O – 25,58	O – 0,00
	Na – 1,13	Na <sub>2</sub> O – 1,54
	Si – 0,09	SiO <sub>2</sub> – 0,20
	S – 0,02	SO <sub>3</sub> – 0,06
	Cl – 0,91	Cl – 0,92
	Mn – 49,16	MnO – 64,02
	Fe – 22,75	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 32,81
	Te – 0,35	TeO <sub>2</sub> – 0,44
15 +FD	O – 30,18	O – 0,00
	Na – 0	Na <sub>2</sub> O – 0,00
	Si – 0,15	SiO <sub>2</sub> – 0,34
	S – 0,10	SO <sub>3</sub> – 0,26
	Cl – 0,76	Cl – 0,82
	Mn – 63,33	MnO – 87,48
	Fe – 2,04	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,12
	P – 3,03	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 7,43
	Te – 0,42	TeO <sub>2</sub> – 0,56

Atlikus RDA analizę nustatyta, kad Mn dangoms koroduojuojant neutraliajame NaCl tirpalo rūke, jų paviršiuje susidaro tankūs ir tolimesnę Mn dangų koroziją lėtinantys rudos spalvos produktai, kuriuose vyrauja MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ir MnCO<sub>3</sub>. (žr. 4.40, 4.41 pav.). Šios analizės rezultatai patikslina RFS analizės duomenis.





**4.40 pav.** Druskos rūko kameroje elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš 20 °C ASME, esant skirtingiems srovės tankiams, paviršiuje susidariusių korozijos produktų rentgenogramos: 1 – 5 A/dm<sup>2</sup>; 2 – 10 A/dm<sup>2</sup>; 3 – 15 A/dm<sup>2</sup>; 4 – 15 A/dm<sup>2</sup> + FD



**4.41 pav.** Druskos rūko kameroje elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant 15 A/dm<sup>2</sup> srovės tankiui ir skirtingoms temperatūroms, paviršiuje susidariusių korozijos produktų rentgenogramos: 1 – 20 °C; 2 – 60 °C; 3 – 80 °C

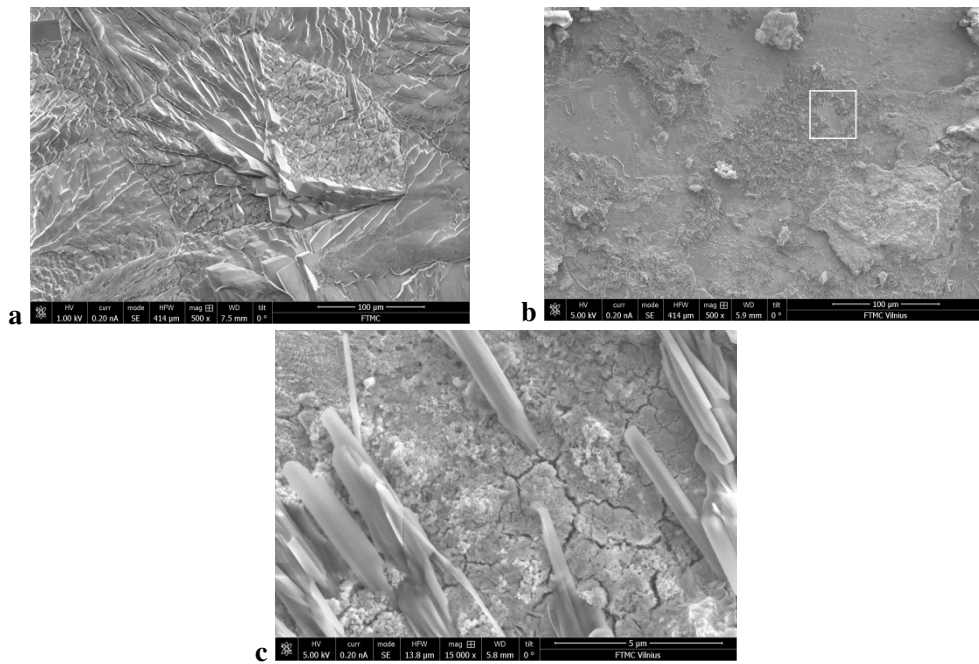
Apie Mn dangų, nusodintų iš skirtingos temperatūros ASME, paviršiuje susidariusių korozijos junginių spalvų pokyčius kintant laikui galima spręsti vizualiai apžiūrėjus dangas, išimtas iš druskos rūko kameros. Nustatyta, kad didinant ASME temperatūrą, Mn dangų atsparumas korozijai didėja (žr. 4.12 lentelė).

**4.12 lentelė.** Elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš ASME, esant 15 A/dm<sup>2</sup> srovės tankiui, paviršiuje susidariusių korozijos junginių spalvos pokyčiai, kintant dangų išlaikymo druskos rūko kameroje laikui, h

Temperatūra, °C	Spalvos pokyčiai					
	Rudai juodi, juodi taškai	Melsvos dėmės	Tamsiai rudos dėmės	Balti taškai	Auksiniai taškai	Sukoroduoja Mn danga, matosi Fe pagrindas
20	6	6	72	66	72	246
40	3	6	36	126	84	198
60	3	24	42	48	108	>360 danga trupa
80	3	42	42	42	78	>360, korozija tik bandinio kampe

Tyrimų druskos rūko kameroje metu buvo nustatyta, kad Mn danga, padengta FD, kur kas ilgiau saugo plieninį pagrindą nuo korozijos nei nefosfatuota Mn danga. Ant fosfatuotos mangano dangos, korozijos produktai susidaro daug vėliau (žr. 4.38 pav.). Plieno pagrindo nematyti ir po 546 h (žr. 4.10 lentelė). Padidėjusį FD atsparumą korozijai druskos rūko kameroje galima paaiškinti tuo, kad netirpių fosfatų plėvelė pasyvuoja dangos paviršių.

Kaip matyti iš 4.42 pav. b–c, net ir po 546 valandų išėmus bandinius iš druskos rūko kameros, ne visas Mn dangos paviršius yra sukorodavęs. Matyti likusios Mn dangos paviršiuje FD šiaudelių formos kristalilai. Tai taip pat įrodo, kad fosfatinė danga padidina Mn dangos atsparumą korozijai.



**4.42 pav.** Fosfatuotos mangano dangos, nusodintos iš 20 °C temperatūros ASME, esant 15 A/dm<sup>2</sup>, SEM nuotraukos: a – prieš druskos rūko kamerą, b – išėjus iš druskos rūko kameros; c – pažymėtos b pav. vietos išėjus iš druskos rūko kameros. SEM nuotraukų didinimas: a, b – 500x; c - 15000x

## 5. IŠVADOS

1. Elektrolitinės Mn dangos, turinčios Te, nusodinamos iš stabilaus rūgštaus amoniakinio sulfatinio manganavimo elektrolito (0,95 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,62 mol/l  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pH = 2,3, kaip Te(VI) priedas naudojamas natrio telūratas  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. Katodo paviršiuje susidaręs elementinis Te, depoliarizuoja katodinį procesą ir lemia tolesnį, didesnės vertės ribinės srovės atsiradimą potencialų nuo -1,1 V iki -1,3 V intervale. Įrodyta, kad anglinio plieno katodo paviršiuje, šių potencialų intervale susidaro atskiri MnTe kristalitai.
3. Pradinėje elektrolizės stadijoje į Mn dangas įsiterpęs Te, turi įtaką dangų struktūrai ir morfologijai. Nusodinant elektrolitines Mn dangas, esant  $i_k = 2\text{--}10 \text{ A/dm}^2$ , nustatyta, kad jas sudaro dviejų atmainų mišinys: kietoji  $\alpha\text{-Mn}$  ir plastiškoji  $\beta\text{-Mn}$ . Esant didesniems srovės tankiams, Mn dangose nustatyti žymesni struktūriniai pokyčiai.
4. Didinant elektrolito temperatūrą nuo 20 °C iki 80 °C, kinta dangų struktūra: iš  $\alpha\text{-Mn}$  ir  $\beta\text{-Mn}$  atmainų mišinio į  $\alpha\text{-Mn}$  atmainą. Elektrolito temperatūros didinimas, elektrolitinių Mn dangų srovinę išėigą padidina nuo 37 iki 71 % ( $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ ), o Te koncentraciją nuo 0,9 iki 1,6 %.
5. Elektrolitinės Mn dangos, nusodintos iš elektrolito, esant 2–30  $\text{A/dm}^2$  srovės tankiui ir 2,20 mmol/l Te(VI) priedui yra nanokristalinės. Vidutinis kristalitų dydis, didinant srovės tankį, sumažėja nuo 75 nm iki 18–26 nm. Didinant elektrolito temperatūrą nuo 20 iki 80 °C, vidutinis kristalitų dydis mažėja nuo 25 iki 15 nm ( $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$ ).
6. Nepriklausomai nuo Te(VI) priedo koncentracijos elektrolite, Te koncentracija Mn dangų paviršiaus įdubose yra didesnė nei iškilimuose. Tačiau didėjant Te(VI) priedo koncentracijai ASME šis skirtumas mažėja. Didžiausi Te koncentracijos skirtumai yra 20 °C temperatūroje. Pastarieji, didinant elektrolito temperatūrą nuo 20 iki 80 °C, mažėja.
7. Elektrolitinėms Mn dangoms, nusodintoms iš 20 °C temperatūros elektrolito, būdingi dideli tempimo vidiniai įtempiai. Mažiausi tempimo vidiniai įtempiai ( $\sigma \sim 22 \text{ MPa}$ ) nustatyti, kai  $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$ , o didžiausi ( $\sigma \sim 91 \text{ MPa}$ ), kai  $i_k = 10\text{--}15 \text{ A/dm}^2$ .
8. Įsiterpęs į elektrolitines Mn dangas, Te turi įtaką dangų mikrokietumui. Didinant srovės tankį Mn dangų mikrokietumas sumažėja atitinkamai nuo 2721,6±32,6 iki 1820,2±11,96 MPa, o didinant elektrolito temperatūrą, geriausios kokybės Mn dangų mikrokietumas mažėja nuo 1820,2±11,96 iki 1452,3±17,4 MPa.
9. Remiantis Mn dangų korozijos kinetiniais parametrais ir tyrimais druskos rūko kameroje nustatyta, kad atspariausios korozijai Mn dangos, turinčios Te, nusodinamos esant 15  $\text{A/dm}^2$  srovės tankiui. Dangų atsparumas žymiai padidėja jas padengus fosfatų plėvele.

## 6. LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Corathers, L. A. U.S. *Geological Survey (USGS) Minerals Yearbook: Manganese-2010*, Prieiga per internetą [žiūrėta 2015-04-15]: <http://minerals.usgs.gov>.
2. Pinto, R.; Carmezim, M. J.; Montemor, M. F. Electrodeposition and isothermal aging of Co and Mn layers on stainless steel for interconnectors: Initial stages of spinel phase formation. *Journal of Power Sources*, 2014, **255**, p. 251 – 259.
3. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad12.htm> Prieiga per internetą [žiūrėta 2015-04-15].
4. <http://www.welding-rods-lawsuits.com/lawyer/manganese.html> Prieiga per internetą [žiūrėta 2015-04-15].
5. Virga, C.; Horn, D.; Honrath, J.; Li, M. *Manganese market outlook*. CPM group, New York, US, 2013.
6. Агладзе Р. И.; Махарадзе К. Г.; Люблинский Е. Я. О применении некоторых сплавов на основе марганца для протекторной защиты морских судов от коррозии. *Труды XV научно-технической конф.*, ГПИ, 1970, т. 5, с. 41 – 47.
7. Агладзе, Р. И.; Кервалишвили, Н. В. Протекторные свойства марганцевых сплавов. *Известия АН Груз. ССР. Серия: Химическая технология*, 1981, т. 3 (3), с. 253 – 259.
8. El-Moneim, A. A.; Akiyama, E.; Habazaki, H.; Kawashima, A.; Asami, K.; Hashimoto K. Passivity and its breakdown on sputter-deposited amorphous Mn-Zr alloys in neutral chloride solution. *Corrosion Sci.*, 1998, . vol. 40 (2–3), p. 235 – 250.
9. Moffat, T. P.; Stafford, G. R.; Hall, D. E. Pitting corrosion of electrodeposited aluminium-manganese alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140(10), P. 2779 – 2786.
10. Li, J. C.; Nan, S. H.; Jiang, Q. Study of the electrodeposition of Al-Mn amorphous alloys from molten salts. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, vol. 106 (2–3), p. 135 – 139.
11. Кондратас, Д. З.; Стульпинас, Б. Б.; Петрошявичюте, О. С. Коррозионные свойства селенсодержащих марганцевых гальваноосадков, легированных металлами подгруппы железа. *Научные труды ВУЗ-ов Лит. ССР. Хим. и хим. Технология*, 1976, т. 18, с. 164 – 170.
12. Навицкене, Р. А.; Петрошявичюте, О. С.; Стульпинас, Б. Б. Влияние добавки селената аммония в электролите на электроосаждение магнитного сплава кобальт-железо-марганец. *Научные труды ВУЗ-ов Лит. ССР. Хим. и хим. Технология*, 1979, т. 20, с. 39 – 42.
13. Мулин, Е. В.; Кистостуров, Н. И.; Тарасенкова, В. П.; Соловьев В. А. Влияние циркуляции католита и добавок в него хлористого аммония на выход по току марганца при электролизе раствора хлористого марганца. *Электрохимия*, 1984, т. 20(11), с. 1429 – 1434.
14. Иванова, Н. Д.; Кладницкая, К. Б. Электроосаждение марганца из фторосодержащих электролитов. *Украинский химический журнал*, 1981, т. 47(11), с. 1199 – 1201.

15. Gonsalves, M. and Pletcher, D. A study of the electrodeposition of manganese from aqueous chloride electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **vol. 285**(1–2), p. 185–193.
16. Tajima, S.; Baba, N.; Midorikava, T. Electrodeposition of high purity manganese from low temperature ( $\sim -16^{\circ}\text{C}$ ) chloride electrolyte. *J. Appl. Electrochem.*, 1976, **No. 6**, p. 243 – 250.
17. Wen-po, LI; Xiu-li, ZUO; Jin-hu, LIANG; Jia-hong, HE; Sheng-tao, ZHANG. Effect of Acetate on Electrodeposition of Manganese from Chloride Electrolyte with  $\text{SeO}_2$  Additives. *Advanced Materials Research*, 2014, **vol. 937**, p. 193 – 199.
18. Rudnik, E. Effect of gluconate ions on electroreduction phenomena during manganese deposition on glassy carbon in acidic chloride and sulfate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, **vol. 741**, p. 20 – 31
19. Чкония, А. К.; Гофман, Н. Т.; Курашвили, М. И.; Миндин, В. Ю. Некоторые данные о катодном разряде марганца из сернокислых растворов высокой чистоты. *Электрохимия марганца, Тбилиси*, 1979, **т. 8**, с. 95 – 102.
20. Гофман, Н. Т.; Садунишвили, М. И. К катодному разряду марганца. *Электрохимия марганца, Тбилиси*, 1975, **т. 6**, с. 164 – 202.
21. Керене, Я. К.; Стульпинас, Б. Б. Исследование электроосаждения марганца из неаммонийных электролитов. *Научные труды ВУЗ-ов Лит. ССР. Хим. и хим. Технология*, 1975, **№ 27**, с. 195 – 199.
22. Гамали, И. В.; Рыбальская, О.С. О выделении марганца из неаммонийных электролитов. *ЖПХ*, 1973, **т. 46**(1), с. 185 – 187.
23. Агладзе, Р. И.; Гофман, Н. Т.; Задикашвили, Л. З.; Садунишвили, О. С. О катодном осаждении марганца из растворов, содержащих поверхностно-активные вещества. *Известия АН Груз. ССР. Серия: Химическая*, 1975, **т. 1**(1), с. 96 – 101.
24. Шавошвили, И. Г.; Курашвили, М. И. Влияние ПАВ на морфологию марганцевых гальванопокрытий. *Сообщ. АН Груз. ССР. Хим. Технология*, 1979, **т. 93**(3), с. 621 – 624.
25. Абуладзе, Ю. Б.; Гофман, Н. Т.; Агладзе, Р. И. О возможности практического использования соединений селена в гидроэлектрометаллургии марганца. *Электрохимия марганца, Тбилиси*, 1978, **т. 7**, с. 39 – 49.
26. Яницкий, И. В.; Вишкялис, П. И.; Шулякас, А. К. Восстановление селеносодержащих добавок и их действие при катодном осаждении Mn. *Труды АН Лит. ССР. Серия Б*, 1984, **т. 3**(142), с. 18 – 29.
27. Radhakrishnamurthy, P.; Reddy, A. K. N. Mechanism of action of selenious acid in the electrodeposition of manganese. *J. Appl. Electrochem.*, 1977, **No. 7**, p. 113 – 117.
28. Шульгина, Н. П.; Полукаров, М. Н. Электроосаждение марганца на вращающемся электроде в присутствии некоторых добавок. *Ученые записки Пермского ОТКЗГУ им. А. М. Горького*, 1970, **№ 207**, с. 101 – 106.
29. Шавошвили, И. Г.; Карашвили, Г. Д. Электроосаждение марганца в присутствии добавки трилон Б. *Электрохимия марганца, Тбилиси*, 1988, **т. 9**, с. 82 – 86.
30. Курашвили, М. И.; Агладзе, Р. И.; Шавошвили, И. Г. Процесс марганцевания в присутствии некоторых органических добавок. *Известия АН Груз. ССР. Серия: Химическая*, 1979, **т. 5**(1), с. 72 – 78.

31. Агладзе, Р. И.; Шавошвили, И. Г.; Курашвили, М. И. О влиянии органических добавок на электроосаждение марганца. *Известия АН Груз. ССР. Серия: Химическая*, 1979, т. **5**(2), с. 175 – 177.
32. Турова, Н. Я. *Справочные таблицы по неорганической химии*. М.: Химия, 2009, с. 48
33. Агладзе, Р. И.; Гофман, Н. Т.; Кабзинадзе, Э. В. Рентгенографические исследования электролитических осадков марганца. *Труды XV научно-технической конф. Груз. ПИ*, 1970, т. **5**, с. 41 – 47.
34. Агладзе, Р. И.; Кабзинадзе, Э. В.; Гофман, Н. Т. Некоторые вопросы получения  $\alpha$ -марганца электролизом. *Электрохимия марганца, Тбилиси*, 1988, т. **9**, с. 60 – 66.
35. Белинский, В. Н.; Засимович, Д. П.; Кублановский, В. С. Влияние примесей на процесс электрокристаллизации при осаждении марганца. *Украинский химический журнал*, 1975, т. **41**(12), с. 1322 – 1325.
36. Шульчюс, А. А.; Петрошвичюте, О. С. Действие органических добавок на электроосаждение марганца и его сплава с никелем. 1. Влияние 2-бутиндиола-1, 4. *Научные труды ВУЗ-ов Лит. ССР. Хим. и хим. Технология*, 1987, № **28**, с. 69 – 78.
37. Гофман, Н. Т.; Садунишвили, О. С.; Агладзе, Р. И.; Долаберидзе, Н. Д. О влиянии различных факторов на чистоту  $\gamma$ -марганца. *Электрохимия марганца, Тбилиси*, 1975, т. **5**, с. 33 – 40.
38. Гофман, Н. Т.; Кабзинадзе, Э. В. О влиянии подложки на катодное осаждение марганца из чистых растворов. *Электрохимия марганца, Тбилиси*, 1988, т. **9**, с. 67 – 69.
39. Gong, J.; Zana, I.; Zangari, G. Electrochemical synthesis of crystalline and amorphous manganese coatings. *Journal of materials science letters*, 2001, vol. **20**, p. 1921 – 1923.
40. Gong, J.; Zangari, G. Electrodeposition and characterization of manganese coatings. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. **149**(4), p. 209 – 217.
41. Lu, Jianming; Dreisinger, D.; Glück, Th. Manganese electrodeposition. A literature review. *Hydrometallurgy*, 2014, vol. **141**, p.105 – 116.
42. Gong, J.; Zangari, G. Increased metallic character of electrodeposited Mn coatings using metal ions additives. *Electrochem. Solid-state lett.*, 2004, vol. **7**(9), p. 91 – 94.
43. Mangolini, F.; Magagnin, L.; Cavallotti, P.L. Electrodeposition of sacrificial Mn-Cu alloys on steel. *AIFM Galvanotecnica*, 2004, p. 278 – 283.
44. Gong, J.; Zangari, G. A structural material properties microstructure and processing. *Material Science Engineering*, 2003, vol. **344** (1–2), p. 268 – 278.
45. Gong, J.; Zangari, G. Electrodeposition and characterization of sacrificial copper-manganese alloy coatings. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. **151**(5), p. 297 – 306.
46. Ворожко, А. В.; Гамали, И. В. Рентгенометрические данные электроосажденной метастабильной  $\gamma$ -модификации марганца. *Украинский химический журнал*, 1973, т. **39**, с. 392 – 393.
47. Агладзе, Р.И.; Гофман, Н.Т.; Кабзинадзе, Э.В. Влияние водорода на модификацию электролитического марганца. *Известия АН ГрССР, Серия химическая*, 1986, т. **12**(2), с. 126 – 132.

48. Wei, Ping; Hileman Jr., O.E.; Bateni, M.-Reza; Deng, Xiaohua; Petric, Anthony. Manganese deposition without additives. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **vol. 201**, p. 7739 – 7745.
49. Иванова, Н. Д.; Кладницкая, К. Б. Электроосаждение марганца из фторсодержащих электролитов. *Украинский химический журнал*, 1981, **т. 47**, с. 1199 – 1201.
50. Jianming, Lu; Dreisinger, D.; Gluck, T. Manganese electrodeposition – A literature review. *Hydrometallurgy*, 2014, **vol. 141**, p. 105 – 116.
51. Šulčius, A. *Amonio selenato įtaka elektronusodinant Mn-Ni lydinį*. Disertacija, 1982, p. 136.
52. Janickis, J.; Šuliakas, A.; Niaura, A. Influence of temperature and electrode activation upon cathodic deposition of manganese. *ISE 37th meeting*, 1986, **vol. 2**, p. 127 – 129.
53. Белинский, В. Н. *Влияние ионов цинка и кадмия на вольт-амперные кривые при электроосаждении марганца*. Сб. трудов „Кинетика и электродные процессы в водных растворах“, Киев, 1983, с. 79 – 83.
54. Басманова, С.Н. К вопросу влияния примеси кобальта на электроосаждение марганца из хлористых электролитов. *Электрохимия марганца, Тбилиси, Мецниереба*, 1975, **т. 5**, с. 76 – 84.
55. Агладзе, Р. И.; Басманова, С. Н.; Метревели, Дж. Электрохимическое поведение примесей в сернокислых растворах марганца. *Электрохимия марганца, Тбилиси, Мецниереба*, 1975, **т. 5**, с. 103 – 109.
56. Яницкий, И. В.; Шулякас, А. К.; Куодите, А. К. *Влияние примесей Cu, Ag ir Be на электроосаждение  $\gamma$ -Mn*. Тр. АН ЛитССР, 1978, **Серия Б, 5** (108), с. 49 – 57.
57. Ворожко, А. В. *Влияние условий электролиза на кристаллизацию марганца и структуру его катодных осадков*. Автореферат. канд. Дисс., Днепропетровск, 1977, с. 24.
58. Fuyuan, Xu; Zhigang, Dan; Weinan, Zhao; Guimei, Han; Zehui, Sun; Ke, Xiao; Linhua, Jiang; Ning, Duan. Electrochemical analysis of manganese electrodeposition and hydrogen evolution from pure aqueous sulfate electrolytes with addition of SeO<sub>2</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, **vol. 741**, p. 149 – 156.
59. Pisarczyk, K. Manganese and manganese alloys, 4th Edition. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1995, **vol. 15**, John Wiley & Sons, New York.
60. Diaz-Arista, P.; Trejo, G. Electrodeposition and characterization of manganese coatings obtained from acidic chloride bath containing ammonium thiocyanate as an additive. *Surface & coatings technology*, 2006, **vol. 201**, p. 3359 – 3367.
61. Lifeng, Ding; Xing, Fan; Jun, Du; Zuohua, Liu; Changyuan, Tao. Influence of three N-based auxiliary additives during the electrodeposition of manganese. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, **vol. 130**, p. 34 – 41.
62. Padhy, S. K.; Patnaik, P.; Tripathy, B. C.; Bhattacharya, I. N. Microstructural aspects of manganese metal during its electrodeposition from sulphate solutions in the presence of quaternary amines. *Materials Science and Engineering B*, 2015, **vol. 193**, p. 83 – 90.



63. Lewis, J. R.; Scaife, P. H.; Swinkels, D. A. Electrolytic manganese metal from chloride electrolytes. I. Study of electrolyte conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1976, **vol. 6**, p. 199-209.
64. Lewis, J. R.; Scaife, P. H.; Swinkels, D. A. Electrolytic manganese metal from chloride electrolytes. I. Effects of additives. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1976, **vol. 6**, p. 453-462.
65. Стульпина, Б. Б.; Стасюнайте, Я. К. *О механизме электроосаждения селеносодержащего марганца*. В сб. : Исследования в области осаждения металлов. Вильнюс, 1971, с. 31 – 35.
66. Полукаров, М. Н.; Шульгина, Н. Т. *Влияние селена и теллура на электроосаждение марганца и его свойства*. В сб. : Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. М.: Наука, 1969, с. 66 – 72.
67. Гамали, И. В. *О влиянии серы и селена на электроосаждение марганца*. В сб. : Электрохимия марганца, Тбилиси: Мецниереба, 1967, **т. 3**, с. 138 – 143.
68. Линкайтите–Юсявичене, Г. М. *К вопросу действия соединений селена при электроосаждении марганца*. Автореф. Дисс., Вильнюс, 1973, с. 23.
69. Illea, P.; Popescu, I.; Urda, M.; Uniciu, L. The electrodeposition of manganese from aqueous solution of MnSO<sub>4</sub>. IV: Electroswimming by galvanostatic electrolysis. *Hydrometallurgy*, 1997, **vol. 46**, p. 149 – 156.
70. Шулякас, А. К.; Яницкий, И. В.; Вишкялис, П. И. *О восстановлении селеносодержащих добавок в марганцевом электролите*. В сб. : Исследования в области осаждения металлов, Вильнюс, 1978, с. 149 – 154.
71. Griškonis, E.; Šulčius, A. Influence of selenates on the electrodeposition of zinc-manganese alloy. *Bulletin of Electrochemistry*, 2005, **vol. 21**(12), p. 561-570.
72. Sun, Y.; Tian, X. K.; He, B. B.; Yang, C.; Pi, Z. B.; Wang, Y. X.; Zhang, S.X. Studies of the reduction mechanism of selenium dioxide and its impact on the microstructure of manganese electrodeposit. *Electrochimica Acta*, 2011, **vol. 56**, p. 8305 – 8310.
73. Li, W.; Zhang, Sh. In situ ellipsometric study of electrodeposition of manganese films on copper. *Applied Surface Science*, 2011, **vol. 257**, p. 3275 – 3280.
74. Wei, Q.; Ren, X.; Du, J.; Wei, S.; Hu, S. Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor. *Minerals Engineering*, 2010, **vol. 23**, p. 578 – 586.
75. Fan, X.; Xi, S.; Sun, D.; Liu, Z.; Du, Jun; Tao, C. Mn–Se interactions at the cathode interface during the electrolytic-manganese process. *Hydrometallurgy*, 2012, **vol. 127-128**, p. 24 – 29.
76. Fuyuan, Xu; Zhigang, Dan; Weinan, Zhao; Guimei, Han; Zehui, Sun; Ke, Xiao; Linhua, Jiang; Ning, Duan. Electrochemical analysis of manganese electrodeposition and hydrogen evolution from pure aqueous sulfate electrolytes with addition of SeO<sub>2</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, **vol. 741**, p. 149 – 156.
77. Schleringer, M. E. The Mn-Te (manganese-tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1998, **vol. 19**(6), p. 591 – 596.
78. Шульгина, Н. П.; Полукаров, М. Н. *Электроосаждение марганца на вращающемся электроде в присутствии некоторых добавок*. В сб. Ученые записки Пермского университета, 1970, **No. 207**, с. 101–106.

79. Frari, D. D.; Diliberto, S.; Stein, N.; Boulanger, C.; Lecuire, J. M. Comparative study of the electrochemical preparation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and (Bi<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>)Te<sub>3</sub> films. *Thin solid films*, 2005, **vol. 483**, p. 44–49.
80. Yoo, B. Y.; Huang, C. K.; Lim, J. R.; Herman, J.; Ryan, M. A.; Fleurial, J. P.; Myung, N. V. Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. *Electrochimica Acta*, 2005, **vol. 50**, p. 4371 – 4377.
81. Yang, J.; Zhu, W.; Gao, X.; Bao, S.; Fan, X. Electrochemical aspects of the formation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film via the route of ECALE. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2005, **vol. 577**, p. 117 – 123.
82. Kensuke, Kuroda; Toshiyuki, Kobayashi; Takahiro, Sakamoto; Ryoichi, Ichino; Masazumi, Okido. Formation of ZnTe compounds by using the electrochemical ion exchange reaction in molten chloride. *Thin Solid Films*, 2004, **vol. 478**, p. 223 – 227.
83. Iwanowski, R.J.; Heinonen, M. H.; Janik, E. Sputter cleaning and annealing of zinc – blende MnTe surface – XPS study. *Applied Surface Science*, 2005, **vol. 249**, p. 222 – 230.
84. Takahiro, Ishizaki; Nagahiro, Saito; Osamu, Takai; Shuichi, Asakura; Kaori, Goto; Akio, Fuwa. An investigation into the effect of ionic species on the formation of ZnTe from a citric acid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2005, **vol. 50**, p. 3509 – 3516.
85. Bozzini, B.; Baker, M.A.; Cavallotti, P.L.; Cerri, E.; Lenardi, C. Electrodeposition of ZnTe for photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 2000, p. 388 – 395.
86. Wei, Q.; Ren, X.; Du, J.; Wei, S.; Hu, S. Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor. *Minerals Engineering*, 2010, **vol. 23**(7), p. 578–586.
87. Medvedkin, G. A.; Ishibashi, T.; Nishi, T.; Hayata, K.; Hasegawa, Y.; Sato, K. Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor Cd<sub>1-x</sub>MnxGeP<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, **vol. 2**(39), p. 949–951.
88. Zhang, Q.; Whatmore, R. W. Sol-gel PZT and Mn-doped PZT thin films for pyroelectric applications. *Journal of physics D – Applied physics*, 2001, **vol. 34**, p. 2296–2301.
89. Sharma, R. K.; Singh, G.; Shula, Y. G.; Kima, H. Mechanism of manganese (mono and di) telluride thin-film formation and properties. *Physica B*, 2007, **vol. 390**, p. 314–319.
90. Sharma, R. K.; Rastogi, A. C.; Singh, G. Electrochemical growth and characterization of manganese telluride thin films. *Materials chemistry and physics*, 2004, **vol. 84**, p. 46–51.
91. Gamburg, Y.D.; Zangari, G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer, New York, 2011, p. 378.
92. Гинберг, А. М. *Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий*. Москва, 1984, с. 168.
93. Агладзе, Р. И.; Гофман, Н. Т.; Курашвили, М. И.; Каверинский, Н. С. *О влиянии параметров электролиза на характеристики марганцевого осадка*. Труды грузинского политехнического института, 1974, с. 106 – 111.
94. Mattox, D. M. *Atomistic Film Growth and Resulting Film Properties: Residual Film Stress*. Vacuum Technology & Coating, 2001, November, p. 22–23.

95. Kim, I.; Mentone, P.F. Electroformed nickel stamper for light guide panel in LCD back light unit. *Electrochimica Acta*, 2006, **vol. 5**(4), p. 1805–1809.
96. Bozzini, B.; Griskonis, E.; Fanigliulo, A.; Sulcius A. Electrodeposition of Zn–Mn alloys in the presence of thiocarbamide. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **vol. 154** (2–3), p. 294–303.
97. Данилов, Ф. И.; Сухомлин, Д. А.; Герасимов, В. В.; Попович, В. А. Электроосаждение сплава цинк-марганец. *Электрохимия*, 1992, **Т. 28** (2), с. 217 – 220.
98. Bozzini, B.; Accardi, V.; Cavallotti, P. L.; Pavan, F. Electrodeposition and plastic behavior of low-manganese zinc-manganese alloy coatings for automotive applications. *Metal Fin*, 1997, **No. 5**, p. 175 – 180.
99. Selvam, M.; Guruviah, S. Corrosion of electrodeposited zinc-manganese alloys. *Bull. Electrochem.*, 1990, **vol. 6**(5), p. 485 – 486.
100. Govindarajan, G.; Ramakrishnan, V.; Ramamurthi, S.; Subramanian, V.; Parthasaradhy, N. V. Electrodeposition of zinc-manganese alloy coating for corrosion resistant applications. *Bull. Electrochem.*, 1989, **vol. 5**(6), p. 422 – 426.
101. Griškoniš, E.; Šulčius, A.; Gladkovas, M. Cinko-mangano lydinių korozija druskos rūko atmosferoje. *Cheminė technologija Kaunas Technologija*, 2000, **nr. 3**(16), p. 5 – 9.
102. Рабинович, В. А., Хавин, З. Я. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия, 1991, с. 432.
103. Kvaratskheliya, R. K.; Kvaratskheliya, E. R. Voltammetry of telluric acid in aqueous and organoaqueous media. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1996, **vol. 32**(7), p. 805 – 809.
104. Самсонов, А. И. *Электрохимическое исследование прикатодного слоя в процессе электроосаждения марганца*. Автореферат диссертации, Днепрпетровск, 1982, с. 16.
105. Singh, K.; Rani, N.. Study of role of phosphate coating properties on electrophoretic paint performance by EIS and simulated corrosion tests. *A Transactions of the IMF*, 2014, **vol. 92**(3), p. 153- 160.
106. Gladkovas, M.; Burokas, V.; Martušienė, A.; Bučinskienė, D. Corrosion of phosphated zinc-iron electrodeposits in neutral salt fog. *Chemija, Vilnius*, 2001, **T.12**(2), p. 114-118.
107. Zhang, W.; Bounoughaz, M.; Ghali, E.; Houlachi, G. Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of behaviour of Pb–Ag anodes for zinc electrowinning. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2013, **vol. 48**(6), p.452-460.
108. Yang, H. T.; Liu, H. R.; Guo, Z. C.; Chen, B. M.; Zhang, Y. C.; Huang, H.; Li, X.L.; Fu, R. C.; Xu, R. D. Electrochemical behavior of rolled Pb–0.8%Ag anodes. *Hydrometallurgy*, 2013, **vol. 140**, p. 144–150.
109. McGinnity, J. J.; Nicol, M.J. The Role of Silver in Enhancing the Electrochemical Activity of Lead and Lead-Silver Alloy Anodes. *Hydrometallurgy*, 2014, **vol. 144–145**, p. 133–139.
110. Mohammadi, Maysam; Alfantazi, Akram. The performance of Pb–MnO<sub>2</sub> and Pb–Ag anodes in 2 Mn(II)-containing sulphuric acid electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*, 2015, **vol. 153**, p. 134-144.

111. Perkin–Elmer. *Analytical methods for atomic absorption spectrometry Perkin – Elmer 503*, Perkin – Elmer, 1973.
112. ISO 9227.
113. Cheary, R. W. and Coelho, A. A. *Programs XFIT and FOURYA, deposited in CCP14 powder diffraction library*. Warrington, Daresbury Laboratory, 1996.
114. Meyers, M. A. and Chawla, K. K. *Mechanical behavior of materials*. Cambridge, Cambridge University Press, 2009, p. 856.
115. Кошкин, Н. И., Васильчикова, Е. Н. *Элементарная физика. Справочник*. М.: Столетие, 1996, с. 307.
116. Deltombe, E.; de Zoubov, N.; Pourbaix, M. *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*. Editor M. Pourbaix, Pergamon Press, 1999, p. 560–571.
117. Wagner, C.D.; Riggs, W.; Davis, L.E.; et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1978, p. 90.
118. Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis: by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. New-York: John Wiley And Sons, 1983, p. 511.
119. Chan, S. K. et al. Te antisite incorporation in ZnSTe thin films. *Physical Review B-Condensed Matter*, 2005, **vol. 71**, p. 195421-19525.
120. Iwanowski, R. J.; Heinonen, M. H.; Janik, E. X-ray photoelectron spectra of zinc-blende MnTe. *Chemical Physics Letters*, 2004, **vol. 387**, p. 110–115.
121. Iwanowski, R. J.; Heinonen, M. H.; Janik, E. Sputter cleaning and annealing of zinc-blende MnTe surface—XPS study. *Applied Surface Science*, 2005, **vol. 249**, p. 222–230.
122. Lester Haar and George S. Kell. *NBS / NRC Steam Tables*. Taylor & Francis, 1984.
123. Fuoss, Raymond M. Ionic Association. III. The Equilibrium between Ion Pairs and Free Ions. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **vol. 80** (19), p. 5059–5061.
124. Lucila, P.; Mendez De, Leo; Hugo L., Bianchi; Roberto, Fernandez-Prini. Ion pair formation in copper sulfate aqueous solutions at high temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 2005, **vol. 37**, p. 499–511.
125. Plumridge, T. H.; Steel, G.; Waigh, R. D. Geometry-based simulation of the hydration of small molecules. *PhysChemComm*, 2000, **vol. 3**, p. 36–41.
126. Bozzini, B. Morphological artefacts in EDX analyses of electrodeposited Zn–Mn films. *Trans IMF*, 2000, **vol. 78**(3), p. 93–95.
127. Crozier, B. M.; Liu, Q.; Ivey, D. Electrodeposition of an iron–cobalt phase isostructural to  $\alpha$ -Mn. *ECS Trans*, 2009, **vol. 16**(45), p. 141–154.
128. Kear, G.; Walsh, F. C. The characteristics of a true tafel slope. *Corrosion and Materials*, 2005, **vol. 30**(6), p. 51-55.

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### STRAIPSNIAI

#### Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Galvanauskaitė, Nerita; Šulčius, Algirdas; Griškonis, Egidijus; Diaz-Arista, P. Influence of Te(VI) additive on manganese electrodeposition at room temperature and coating properties // Transactions of the Institute of Metal Finishing. Leeds : Maney Publishing. ISSN 0020-2967. 2011, Vol. 89, no. 6, p. 325-332.\*
2. Šulčius, Algirdas; Griškonis, Egidijus; Kantminienė, Kristina; Žmuidzinaičienė, Nerita. Influence of different electrolysis parameters on electrodeposition of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Mn from pure electrolytes — a review with special reference to Russian language literature // Hydrometallurgy. Amsterdam : Elsevier Science. ISSN 0304-386X. 2013, vol. 137, p. 33-37.
3. Griškonis, Egidijus; Šulčius, Algirdas; Žmuidzinaičienė, Nerita. Influence of temperature on the properties of Mn coatings electrodeposited from the electrolyte containing Te(VI) additive // Journal of applied electrochemistry. Dordrecht : Springer. ISSN 0021-891X. 2014, Vol. 44, iss. 10, p. 1117-1125.

\* **P.S.** 2012 m. Metalų nusodinimo institutas (IMF, Birmingemas, Anglija) **Vestinghauzo Prizu** (sponsorius Riley Industries Ltd.) apdovanojo tyrėjus už geriausią straipsnį, atspausdintą žurnale „Transactions of Institute of Metal Finishing“ (Trans IMF), parodantį vertingus tyrimus elektrochemijos moksle ir praktikoje bendrai bei konkrečiai elektrolitiniame metalų nusodiniame. KTU chemikų tyrėjų straipsnis „Influence of Te(VI) additive on manganese electrodeposition at room temperatures and its properties“ buvo atspausdintas 2011, Vol. 89, no. 6, p. 325-332.

#### Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose

##### Lietuvos pripažintuose periodiniuose leidiniuose

1. Galvanauskaitė, Nerita; Griškonis, Egidijus; Šulčius, Algirdas. Mn-Te elektrolitinis nusodinimas: elektrolito paieška ir poliarizacijos tyrimai // Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija. ISSN 1392-1231. 2010, nr. 2(55), p. 13-17.
2. Šulčius, Algirdas; Žmuidzinaičienė, Nerita; Griškonis, Egidijus; Jezerskaitė, Angelė. Mn elektrolitinių dangų, nusodintų iš sulfatinio elektrolito su Te(VI) priedu esant skirtingoms temperatūroms, mechaninės savybės // Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : KTU. ISSN 1392-1231. 2012, nr. 4(62), p. 10-15.

##### Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Galvanauskaitė, Nerita; Griškonis, Egidijus; Šulčius, Algirdas. Elektrolitinių Mn-Te lydinio dangų kietumas // Neorganinių junginių chemija ir technologija = Chemistry and technology of inorganic compounds : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija, 2010, ISBN 9789955258025. p. 44-45.
2. Griškonis, Egidijus; Galvanauskaitė, Nerita; Šulčius, Algirdas. Selenato ir telūrato priedų įtaka mangano dangų korozijos potencialui // Neorganinių medžiagų chemija

ir technologija = Chemistry and technology of inorganic materials : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija, 2011, ISBN 9789955259817. p. 46.

3. Žmuidzinavičienė, Nerita; Šulčius, Algirdas; Griškonis, Egidijus. Electrodeposition of nanocrystalline Mn coatings // Chemistry and chemical technology 2015 : programme and proceedings of the international conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology. [S.l. : s.n, 2015], ISBN 9786094594618. p. 170-171.

### **Kitos disertacijos tema paskelbtos publikacijos**

1. Griškonis, Egidijus; Šulčius, Algirdas; Galvanauskaitė, Nerita. Manganavimo elektrolito su Te(VI) priedu paruošimo ypatumai // Neorganinių junginių chemija ir technologija = Chemistry and technology of inorganic compounds : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija, 2007. ISBN 9789955252412. p. 81.
2. Šulčius, Algirdas; Galvanauskaitė, Nerita; Griškonis, Egidijus. Katodo poliarizacija manganavimo elektrolite esant Te(+6) priedo // Neorganinių junginių chemija ir technologija = Chemistry and Technology of Inorganic Compounds : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija, 2008. ISBN 9789955254683. p. 68-69.
3. Galvanauskaitė, Nerita; Griškonis, Egidijus; Šulčius, Algirdas. Temperatūros įtaka Mn elektrolitiniams nusodinimui esant Te(VI) priedo // Neorganinių junginių chemija ir technologija = Chemistry and Technology of Inorganic Compounds : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija, 2009. ISBN 9789955256618. p. 53.

### *Padėka*

Norėčiau padėkoti savo darbo vadovui prof. dr. Algirdui Šulčiui už suteiktą motyvaciją, žinias, patarimus ir pagalbą doktorantūros studijų metu.

Taip pat dėkoju:

Patricia Diaz–Arista (Meksika) už SEM ir GDS matavimus.

Fizinių ir technologijos mokslų centro dr. Daliai Bučinskienei už korozijos tyrimus druskos rūko kameroje.

KTU Medžiagų mokslo Instituto Nano- ir mikrolitografijos skyriaus mokslo darbuotojai daktarei Astai Guobienei už Atominės jėgos mikroskopijos nuotraukas .

KTU Mechanikos inžinierijos ir dizaino fakulteto Medžiagų inžinierijos laboratorijų skyriaus mokslo darbuotojui daktarui Tomui Tamulevičiui už SEM nuotraukas.

KTU Cheminės technologijos fakulteto doc. dr. Kristinai Kantminienei už nuoširdžią draugystę, patarimus ir šio darbo anglų kalbos korektūrą.

KTU Cheminės technologijos fakulteto doc. dr. Egidijui Griškoniui už kantrybę, patarimus ir pagalbą visais studijų metais.

Labiausiai esu dėkinga savo visai šeimai už kantrybę, meilę, supratimą ir palaikymą.

Taip pat draugams ir Bendrosios chemijos skyriaus kolegoms, kurie visada buvo šalia ir stūmė į priekį.