

Mn elektrolitinių dangų, nusodintų iš sulfatinio elektrolito su Te(VI) priedu esant skirtingoms temperatūroms, mechaninės savybės

A. Šulčius, N. Žmuidzinavičienė, E. Griškoniš, A. Jezerskaitė

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas algirdas.sulcius@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.62.4.3317>

Gauta 2012 m. lapkričio 22 d.; priimta spaudai 2012 m. gruodžio 31 d.

Tirtas elektrolitinių Mn dangų, nusodintų iš sulfatinio elektrolito, mechaninių savybių – mikrokietumo ir vidinių įtempių – kitimas esant skirtingai elektrolito temperatūrai. Nustatyta, kad kietiausios Mn dangos nusodinamos iš rūgštaus manganavimo elektrolito su Te(VI) priedu esant 20 °C ir 2 A·dm⁻² srovės tankiui. Panašaus kietumo Mn dangos nusodinamos ir esant 15 A·dm⁻² srovės tankiui bet aukščiau 70 °C elektrolito temperatūrai. Manoma, kad Mn dangų mikrokietumo kitimas susijęs su Te pradinėje elektrolizės stadijoje įsiterpimu į Mn dangas ir dėl to vykstančiais vidinės struktūros ir morfologijos pokyčiais. Tai turi įtakos ir tempimo vidiniams įtempimams santykinai plonose 1–2 μm Mn dangose.

Raktažodžiai: Mn elektrolitinis nusodinimas, Te(VI) priedas, mikrokietumas, vidiniai įtempiai.

Įvadas

Pastaruoju metu katodinei geležies apsaugai nuo korozijos naudojamos įvairios metalų dangos. Manganos dangos puikiai tinka katodinei geležies apsaugai nuo korozijos. Kai kuriose terpėse ir net tada, kai danga yra aktyva arba nevientisa, manganas geriau nei cinkas saugo geležį nuo korozijos [1, 2]. Manganui, koroduojančiam neutralioje ar šarminėje terpėje, būdinga savybė savo paviršiuje sudaryti netirpių korozijos produktų plėvelę, kuri lėtina tolesnę manganos koroziją.

Mn dangų elektrolitinio nusodinimo procesą teigiamai veikia neorganiniai Se ir Te junginiai, ištirpinti kaip priedai sulfatiniame manganavimo elektrolite [3–5]. Literatūroje nėra daug duomenų apie metalų dangų mikrokietumo ir vidinių įtempių įtaką šių dangų korozinėms savybėms [1, 6]. Pažymėtina, kad Mn, nusodintam iš sulfatinio elektrolito be priedų, būdingi tempimo įtempiai [7]. Literatūroje taip pat pateikiami fragmentiški Mn, nusodinto įvairiuose manganavimo elektrolituose su S ir Se priedais [8, 9], mikrokietumo duomenys ir kai kurių metalų jonų (Zn²⁺, Cd²⁺ ir Cu²⁺) priemaišų [10] įtaka Mn dangų mikrokietumui. Žinoma, kad metalų ir jų lydinių dangų kokybę bei jų adheziją su pagrindu lemia dangų vidiniai įtempiai [11]. Nusodintų dangų spaudimo įtempiai gali sukelti dangų atsisluoksniavimą nuo pagrindo [12], o tempimo įtempiai – dangų sutrūkinėjimą [13]. Literatūroje negausu duomenų apie Te junginių priedų elektrolite įtaką Mn elektrolitinių dangų mikrokietumui ir vidiniams įtempimams [14].

Sio darbo tikslas – nustatyti Te(VI) priedo įtaką elektrolitinių Mn elektrolitinių dangų mikrokietumui ir vidiniams įtempimams.

Tyrimų metodika

Tirtų Mn dangų nusodinimui naudotas amonio sulfatinis manganavimo elektrolitas (ASME), kurio sudėtis [5]: 0,95 mol/l (NH₄)₂SO₄ ir 0,62 mol/l MnSO₄·5H₂O. Anksčiau nustatyta optimali Te(VI) priedo – natrio telūrato Na₂TeO₄·2H₂O – koncentracija šiame elektrolite yra 2,20 mmol/l [5]. Paruošto elektrolito pH vertė koreguojama koncentruotu NH₃·H₂O ir H₂SO₄ (1 : 1) tirpalu ir lygi 2,3. Korekcijos metu pH vertė matuojama pH-metru WTW330, kuriame naudotas kombinuotas stiklo ir Ag/AgCl, Cl⁻ elektrodas su temperatūros davikliu WTW SenTix 41 (Vokietija). Mn dangos nusodintos ant plokščio 20 × 20 × 0,5 (ilgis × plotis × storis, mm) anglinio plieno (St-3) elektrodo (katodo). Netirpiaisiais anodais naudotos dvi Pb-1 % Ag lydinio plokštelės, elektrolizeryje simetriškai išdėstytos abipus katodo.

Nusodintų Mn dangų mikrokietumas pagal Vikerso skalę (HV) išmatuotas kietomačiu PMT-3 remiantis metodika [15]. Piramidė buvo įspaudžiama vidurinėje Mn padengto plokščiojo elektrodo dalyje. Piramidės įspaudimo į dangas, veikiant svoriui, trukmė – 5–10 s, įspaudų skaičius – ne mažiau kaip 15. Kietumas HV apskaičiuotas pagal formulę:

$$HV = \frac{1,854 \cdot P}{d^2};$$

čia HV – dangos kietumas, MPa; P – deimantinę piramidę veikianti svorio jėga, N; d – deimantinės piramidės įspaudimo kvadrato formos pėdsako įstrižainės ilgis, mm.

Dangų vidiniai įtempiai σ matuoti tiesiogiai vykstant dangų elektrolitiniame nusodinime, pagal katodo atsilankimą nuo pradinės padėties [15]. Tam 150 cm³

talpos polietileninis elektrolizeris, netirpusis Pb-1 % Ag lydinio anodas ir $100 \times 10 \times 0,33$ (ilgis \times plotis \times storis, mm) varinis katodas (vienas jo galas) nejudamai pritvirtinti prie mikroskopo *PMT-3* (Rusija) stalielio. Katodo viena pusė izoliuota užtepant ją nitroceliulioziniu laku ir elektrolizeryje jis įtvirtintas neizoliuota puse į anodą. Katodo atsilenkimas nuo pradinės padėties matuotas naudojant sugraduotą okuliarą *MOB-1-15^x*, kurio padalos vertė $1,175 \cdot 10^{-3}$ mm (naudotas objektyvas *F-23,2* (0,17)). Vidiniai dangų įtempiai σ skaičiuoti pagal Barklito ir Davieso formulę:

$$\sigma = \frac{E \cdot a^2 \cdot z}{3 \cdot d \cdot l^2};$$

čia σ – dangos vidiniai įtempiai, MPa; E – katodo (varinės juostelės) Jungo modulis ($1,08 \cdot 10^5$ MPa); a – katodo storis, mm; d – dangos storis, mm; l – katodo ilgis, mm; z – dengiamo katodo atsilenkimas nuo pradinės padėties, mm

Visos pateiktos σ vertės yra ne mažiau kaip 3 matavimų vidurkiai.

Vykdamas dangų elektrolitinį nusodinimą aukštesnės nei kambario temperatūros elektrolite, reikiama pastovi jo temperatūra buvo palaikoma į elektrolizerį įdėtu stikliniu gyvatuku, kuriuo cirkuliavo termostate iki reikiamos temperatūros pašildytas vanduo.

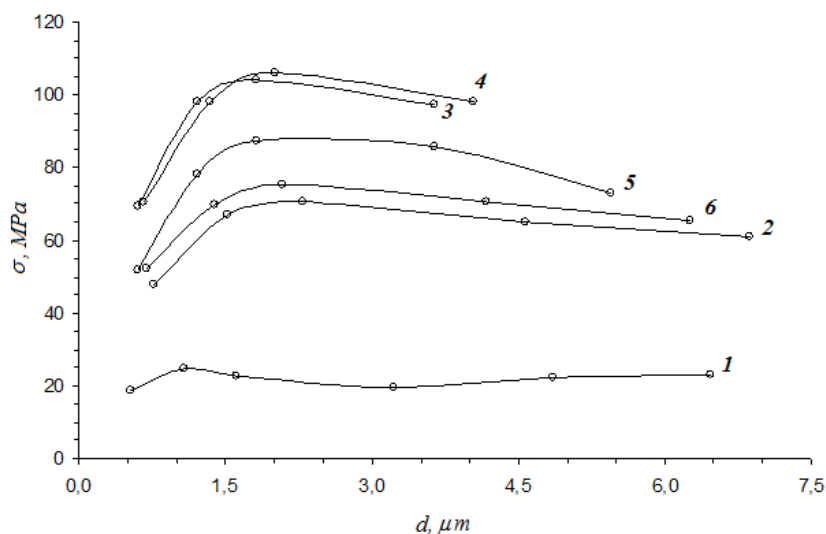
Bendroji telūro masės dalis Mn–Te lydinio dangose nustatyta taikant atominės absorbcijos spektroskopijos (AAS) metodą. Tam naudotas atominės absorbcijos spektrometras *Perkin Elmer ANALYST 400* (JAV). Te koncentracijoms dangose nustatyti jos ištirpintos minimaliame tūryje HNO_3 (1 : 4) tirpalo, kuris iki reikiamo tūrio skiestas 1 % HCl tirpalu. Te etaloninis tirpalas ruoštas pagal metodiką [16]. Mn–Te dangų paviršiaus mikrofotografijos buvo gautos panaudojus skenuojamąjį elektroninį mikroskopą *FEI Quanta 200 FEG* (Olandija).

Dangų rentgenostuktūriniai tyrimai atlikti difraktometru *DRON-6* (Rusija). Naudotas rentgeno spindulių vamzdis su Cu anodu, anodinė įtampa

$U_a = 30$ kV, anodinės srovės stipris $I_a = 20$ mA. Difragavę rentgeno spinduliai monochromatizuoti grafitiniu monochromatoriumi. Scintiliacinis detektorius judėjo pastoviu žingsniu – $0,05^\circ$, impulsų kaupimo trukmė – 8 s. Pagal užrašytas rentgenogramas dangų atmainos nustatytos panaudojant *Bruker AXS* programinę įrangą (programa *EVA*) ir *PDF-2* duomenų bazę. Kadangi elektrolitinio nusodinimo laikas turi įtakos Mn atmainų virsmams [17], tai rentgenostuktūriniai tyrimai atlikti iš karto nusodinus Mn dangas (ne vėliau kaip per 24 h).

Rezultatai ir jų aptarimas

Yra žinoma, kad elektrolitinės Mn dangos, nusodintos iš ASME be priedų, yra įtemptos dėl tempimo vidinių įtempimų [8]. Atliekant dangų elektrolitinį nusodinimą iš kambario temperatūros (20°C) ASME su Te(VI) priedu pastebėta, jog Mn dangos taip pat turi gana didelius tempimo vidinius įtempimus. Mažiausius tempimo vidinius įtempimus turi Mn dangos ($\sigma \sim 22$ MPa), nusodintos esant mažiausiam katodinės srovės tankiui $i_k = 2$ A·dm⁻². Didėjant katodinės srovės tankiui nuo 2 iki 15 A·dm⁻², viso elektrolitinio nusodinimo proceso metu išmatuotų dangų vidinių įtempimų vidutinės vertės padidėja nuo 22 MPa iki 91 MPa. Didžiausi dangų tempimo vidiniai įtempiai stebimi, kai katodinės srovės tankis yra 10 ir 15 A·dm⁻². Tačiau padidinus katodinės srovės tankį iki 20 ir 30 A·dm⁻², nusodintų Mn dangų vidutiniai tempimo įtempiai atitinkamai sumažėja iki 74 MPa ir 66 MPa. Nustatyta, kad maksimalius tempimo įtempimus turi 1–2 μm storio dangos, nusėdančios pradinėje elektrolizės proceso stadijoje (1 pav.). Manoma, kad tai susiję su pirminio Mn–Te lydinio dangos sluoksnio susidarymu katodo paviršiuje, kai į jį įsiterpusio Te koncentracija yra didžiausia [14]. Didėjant dangų storiui jų tempimo įtempimų vertės nusistovi (kai $i_k = 2$ A·dm⁻²) arba labai nedaug mažėja (kai $i_k = 5$ –30 A·dm⁻²).

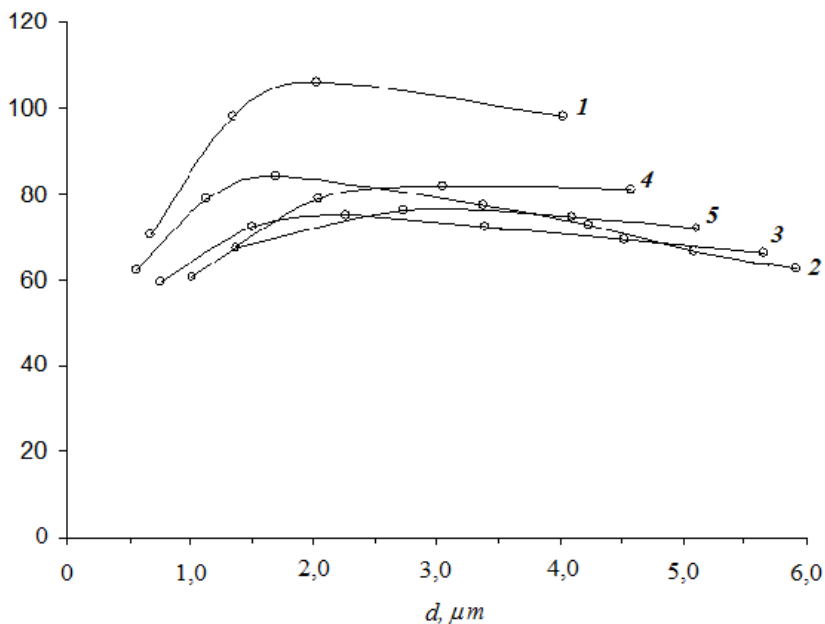


1 pav. Mn dangų, nusodintų iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, vidinių tempimo įtempimų σ priklausomybė nuo dangos storio d , esant skirtingiems katodinės srovės tankiams i_k , A·dm⁻²: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 30

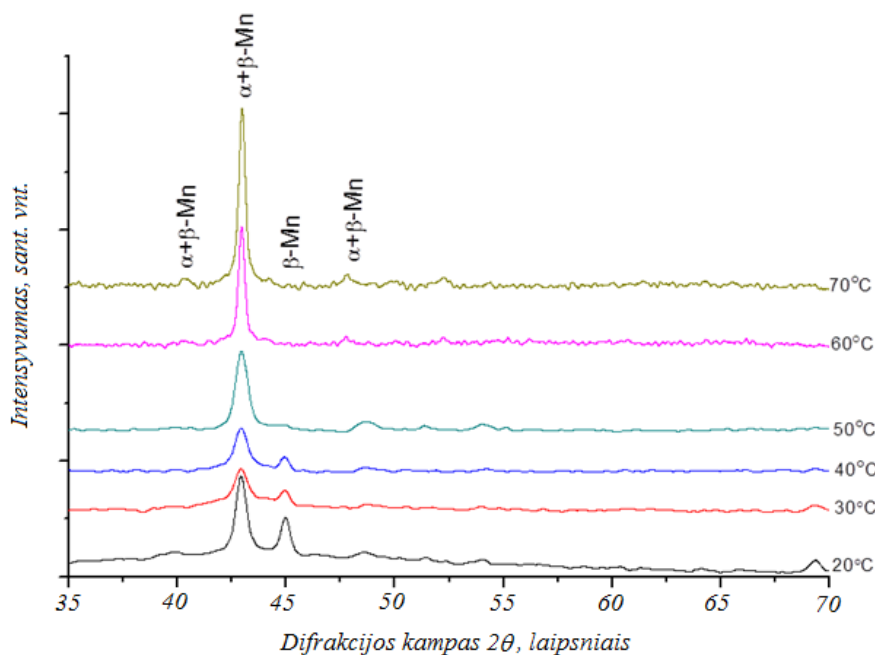
Pastebėta, kad geriausios kokybės elektrolitinės Mn dangos nusodintos kambario temperatūros ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu ir esant katodinės srovės tankiui $i_k = 15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Todėl tolesniems dangų savybių tyrimams atlikti jos buvo nusodinamos iš tos pačios elektrolito sudėties ir esant tam pačiam katodinės srovės tankiui, tik aukštesnėje elektrolito temperatūroje: vidiniai įtempiai σ 30–60 °C temperatūroje (70 °C temperatūros nepavyko pasiekti dėl techninių apribojimų), o mikrokietumas HV ir rentgenostruktūrinė analizė 30–70 °C temperatūroje. Šių dangų mikrokietumas taip pat buvo lyginamas su nusodintų Mn dangų mikrokietumu

tame pačiame temperatūrų intervale, tik esant $i_k = 2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

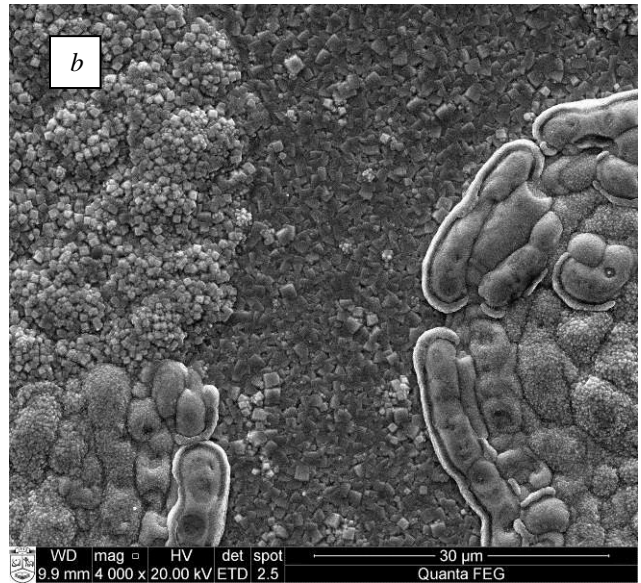
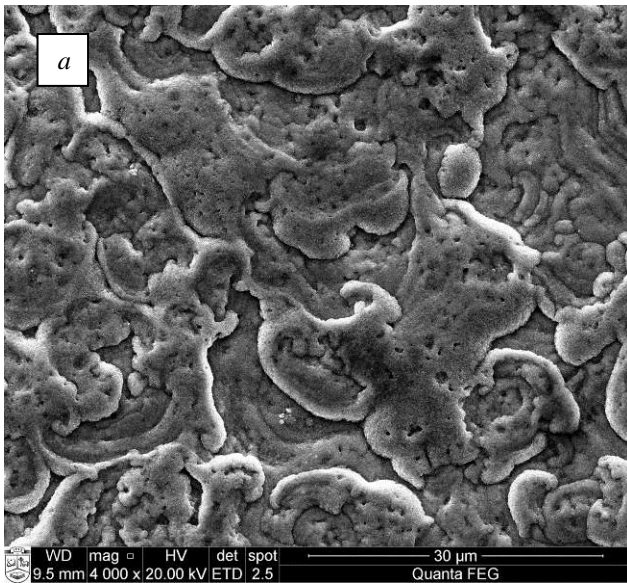
Didėjant elektrolito temperatūrai, maksimalios nusodinamų Mn dangų tempimo įtempių vertės sumažėja nuo 105,9 MPa iki 76,2 MPa (išmatuotos atitinkamai esant 20 ir 60 °C temperatūrai) (2 pav.). Tai sietina su Te koncentracijos padidėjimu Mn dangose, dangų struktūros (3 pav.) ir morfologijos (4 pav.) pokyčiais. Visame tirtų temperatūrų intervale, kaip ir esant 20 °C, didžiausi dangų vidiniai tempimo įtempiai stebimi pradiniu dangų formavimosi periodu, t. y. nusėdus 1,5–2 mm storio Mn dangoms.



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



3 pav. Elektrolitinių Mn dangų rentgeno difrakcinės analizės kreivės, esant skirtingoms ASME temperatūroms. Dangos nusodintos iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, kai $i_k = 15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$

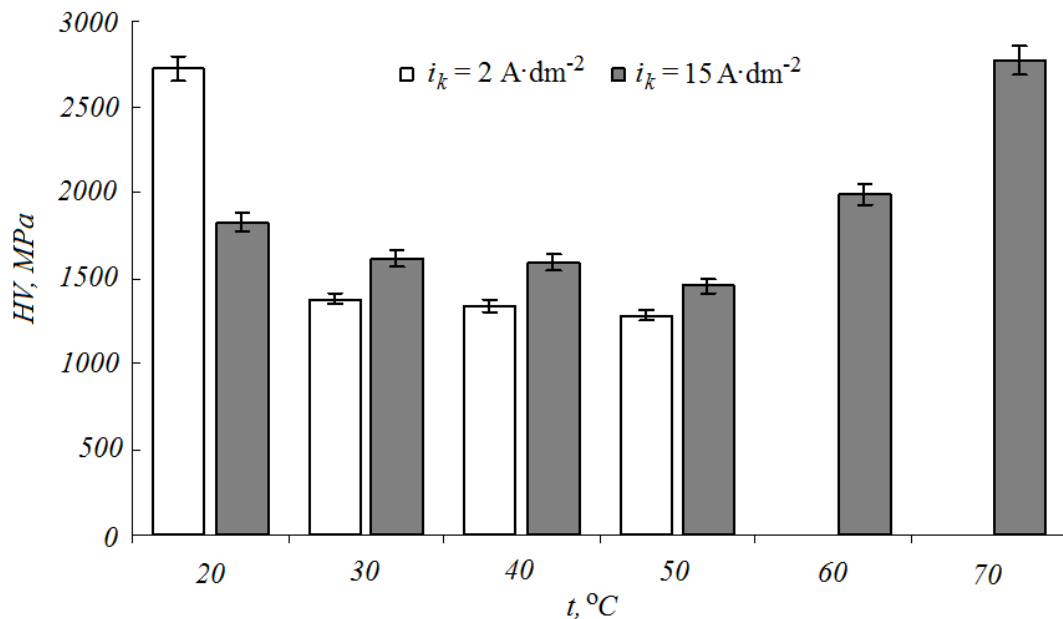


4 pav. Mn dangų paviršiaus mikrofotografijos. Dangos nusodintos iš ASME su 2,20 mmol/l Te(VI) priedu, kai $i_k = 15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, esant skirtingai elektrolito temperatūrai: a – 20 °C; b – 70 °C

Manoma, kad įsiterpęs į Mn dangas Te taip pat turi įtakos dangų mikrokietumui. Paprastai didėjant Mn koncentracijai dangose, padidėja ir dangų mikrokietumas. Nustatyta, kad Mn koncentracija dangose, nusodintose esant 2 ir 15 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ katodinės srovės tankiui, skiriasi labai nedaug: atitinkamai 90,7 ir 93,3 %. Todėl tai, kad šių dangų mikrokietumas labiau sumažėja nuo $2721,6 \pm 32,6 \text{ MPa}$ iki $1820,2 \pm 11,96 \text{ MPa}$ (kai i_k atitinkamai lygus 2 ir 15 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$), priklauso nuo įsiterpusio į Mn dangas Te koncentracijos pokyčių. Didžiausia 2,22 % Te koncentracija nustatyta nusodinant Mn dangas kambario temperatūros ASME, kai katodinės srovės tankis $i_k = 2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Kai $i_k = 15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, Te koncentracija siekia tik 0,88 % [14]. Manoma, jog įsiterpęs į Mn dangas Te

nėra laisvos agregatinės būsenos ir su manganu sudaro manganio telūridą MnTe [14, 18].

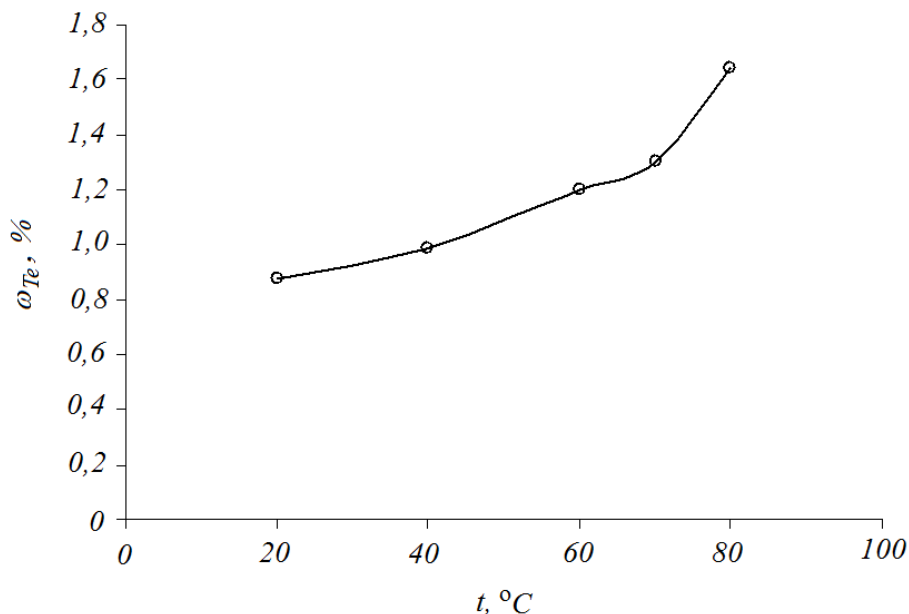
Padidinus ASME temperatūrą iki 30 °C ir esant srovės tankiui $i_k = 2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, nusodintos Mn dangos mikrokietumas sumažėja iki $1378,5 \pm 24,7 \text{ MPa}$. Toliau didinant temperatūrą iki 40 °C ir 50 °C, elektrolitinių Mn dangų mikrokietumas sumažėja labai nedaug, atitinkamai iki $1334,6 \pm 18,5 \text{ MPa}$ ir $1280,9 \pm 17,3 \text{ MPa}$ (5 pav.). Esant 60 °C ir 70 °C elektrolito temperatūrai ($i_k = 2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$), dangų nusodinti nepavyko. Manome, jog esant šioms temperatūroms stipriai rūgščiame elektrolite, kurio pH~2,3, dangų korozijos greitis apytiksliai lygus arba yra didesnis nei jų elektrolitinio nusodinimo greitis [19, 20].



5 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

Didinant ASME temperatūrą iki 50 °C, geriausios kokybės Mn dangų ($i_k = 15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 2,2 mmol/l Te(VI) priedo) mikrokietumas tolygiai, bet labai nedaug sumažėja iki $1452,3 \pm 17,4 \text{ MPa}$ (5 pav.), o dangose yra α -Mn ir β -Mn atmainų mišinys (6 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 temperatūroje net $2772,2 \pm 58,4 \text{ MPa}$. Taip yra dėl Te masės dalies padidėjimo Mn dangose didėjant elektrolito temperatūrai (6 pav.) ir vidinės struktūros pokyčių, t. y. β -Mn fazės išnykimo ir vienintelės kietesnės α -Mn atmainos buvimo dangose, kai ASME temperatūra yra didesnė nei 50 °C (3 pav.).



6 pav. Te masės dalies ω_{Te} elektrolitinėse Mn dangose, nusodintose esant $i_k = 15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ir 2,20 mmol/l Te(VI) priedo, priklausomybė nuo ASME temperatūros

Išvados

Iš skirtingos temperatūros ASME su Te(VI) priedu nusodinamos Mn dangos yra įtemptos dėl vidinių tempimo įtempių, kurių didžiausios vertės stebimos pradiniu dangų nusodinimo periodu, t. y. esant 1–2 μm dangų storiui. Didėjant elektrolito temperatūrai nuo 20 ir 60 °C, maksimalios tempimo įtempių vertės atitinkamai sumažėja nuo 110,9 MPa iki 76,2 MPa. Taip yra dėl Te koncentracijos padidėjimo Mn dangose bei šio padidėjimo įtakos Mn dangų struktūrai ir morfologijai.

Didinant ASME su Te(VI) priedu temperatūrą nuo 20 iki 50 °C, nusodinamų Mn dangų mikrokietumo vertės tolygiai mažėja. Padidinus elektrolito temperatūrą iki 60 ir 70 °C nusodinamų Mn dangų mikrokietumo vertės gerokai padidėja ir tai priklauso nuo vienintelės aptinkamos kietesnės α -Mn atmainos susiformavimo dangose.

Literatūra

1. Гофман Н. Т., Курашвили М. И., Агладзе Р. И. К вопросу увеличения химической стойкости покрытия марганцем // Электрохимия марганца. 1969. Т. 4. С. 124–141.
2. Qifeng Wei, Xiulian Ren, Jie Du, Sijie Wei, SuRong Hu. Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor // Minerals Engineering. 2010. Vol. 23. P. 578–586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.009>
3. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.111>
4. Li W., Zhang Sh. In situ ellipsometric study of electrodeposition of manganese films on copper // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257. P. 3275–3280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.155>
5. Galvanauskaitė N., Griškonis E., Šulčius A. Mn-Te elektrolitinis nusodinimas: elektrolito paieška ir poliarizacijos tyrimai // Cheminė technologija. 2010. Nr. 2(55). P. 13–17.
6. Кондратас Д. З., Ступиннас Б. Б., Петрошявичюте О. С. Коррозионные свойства селеносодержащих марганцевых гальваноосадков, легированных металлами подгруппы железа // Научные труды ВУЗ-ов Лит. ССР. Хим. и хим. технология. 1976. Т. 18. С. 164–170.
7. Гинберг А. М. Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий. Москва. 1984. С. 168.
8. Курашвили М. И. Стабилизация процесса марганцевания и пути увеличения химической стойкости покрытий // Автореферат на соискание канд. техн. наук. Тбилиси. 1967. С. 34.

9. **Агладзе Р. И., Кабзнадзе Э. В., Гофман Н. Т.** Некоторые вопросы получения α -марганца электролизом // Электрохимия марганца. 1988. Т. 9. С. 60–66.
10. **Белинский В. Н., Зосимович Д. Н., Кублановский В. С.** Влияние примесей на процесс электрокристаллизации при осаждении марганца // Украинский химический журнал. 1975. Т. 41. С. 1322–1325.
11. **Mattox D. M.** Atomistic Film Growth and Resulting Film Properties: Residual Film Stress // Vacuum Technology & Coating. 2001. November. P. 22–23.
12. **Kim I., Mentone P. F.** Electroformed nickel stamper for light guide panel in LCD back light unit // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 5. N. 4. P. 1805–1809.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.083>
13. **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. N. 2–3. P. 294–303.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00010-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00010-5)
14. **Galvanauskaitė N., Sulcius A., Griskonis E., Diaz-Arista P.** Influence of Te(VI) additive on manganese electrodeposition at room temperature and coating properties // Trans IMF. 2011. Vol. 89. N. 6. P. 325–332.
15. **Meyers M. A., Chawla K. K.** Mechanical behavior of materials. Cambridge. 2009. P. 856.
16. **Perkin–Elmer.** Analytical methods for atomic absorption spectrometry Perkin – Elmer 503. Perkin – Elmer. 1973.
17. **Gong J., Zangari G.** Electrodeposition and characterization of manganese coatings // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149. N. 4. P. 209–217.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1452117>
18. **Sharma R. K., Singh G., Shul Y. G., Kim H.** Mechanism of manganese (mono and di) telluride thin-film formation and properties // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vol. 390. N. 1–2. P. 314–319.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2006.08.031>
19. **Колотыркин Я. М., Агладзе Т. Р.** О химическом растворении марганца // Защита металлов. 1968. Т. 4. С. 721–724.
20. **Gonsalves M., Pletcher D.** A study of the electrodeposition of manganese from aqueous chloride electrolytes // J. Electroanal. Chem. 1990. Vol. 285. P. 185–193.

A. Šulčius, N. Žmuidzinaičienė, E. Griškoniš,
A. Ježerskaitė

MECHANICAL PROPERTIES OF Mn COATINGS ELECTRODEPOSITED FROM SULPHATE ELECTROLYTE WITH Te(VI) ADDITIVE AT DIFFERENT TEMPERATURES

S u m m a r y

The influence of electrolyte temperature and cathode current density on the microhardness and tensile stress of electrodeposited Mn coatings have been investigated. It has been determined that mostly hard coatings were electrodeposited from the acid manganese electrolyte with the Te(VI) additive at 20 °C using a low current density (2 A·dm⁻²). Mn coatings of the same high hardness were electrodeposited using a higher current density (15 A·dm⁻²) and at a higher electrolyte temperature (70 °C). Supposedly, the hardness is related to the structure and composition of coatings very closely.

It has been assumed that Te incorporates in the Mn coatings during the initial stage of electrolysis and changes their structure and morphology. This leads to the maximum tensile stress values of the relatively thick coatings (1–2 μm).

Keywords: Mn electrodeposition, Te(VI) additive, microhardness, tensile stress