

А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
Т.А. Шичкова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО ПО- КРЫТИЯ Cu-Sn-TiO₂ И ЕГО СВОЙСТВА

Благодаря интенсивному развитию нанотехнологий и появлению новых способов синтеза наноразмерных частиц электроосаждение в настоящее время привлекает все большее внимание как способ получения различных нанокompозитных покрытий, которые имеют не только улучшенные, но и совершенно новые свойства по сравнению с традиционными гальванопокрытиями [1]. Например, сплавы меди с оловом, вследствие их привлекательного внешнего вида и достаточно высокой коррозионной устойчивости широко используются в качестве защитных и декоративных покрытий [2].

В последнее время медьсодержащие сплавы нашли достаточно широкое применение и в качестве противомикробных покрытий, поскольку ионы меди способствуют разрушению биопленок микроорганизмов на поверхности кожи человека [3]. Перспективным направлением в области создания антимикробных поверхностей является модификация медьсодержащих покрытий допантами оксидов переходных металлов, в частности, диоксидом титана [4]. По сравнению с другими допантами, диоксид титана, используемый в качестве инертной фазы, имеет ряд преимуществ, таких как более низкая стоимость, химическая устойчивость во многих растворителях. Однако склонность к агрегации и, как следствие, низкая агрегативная устойчивость частиц TiO₂ в водных растворах, вызывают определенные сложности для их включения в гальванопокрытия. Для решения этой проблемы перспективным направлением является использование соноэлектрохимического осаждения композиционных покрытий, поскольку ультразвуковая обработка способствует деагломерации частиц инертной фазы в электролите и, как следует ожидать, более равномерному распределению частиц в металлической матрице.

В данной работе исследовано влияние ультразвукового воздействия, а также токовой нагрузки на количественный состав, микроструктуру, распределение частиц TiO₂ в металлической матрице, физико-механические свойства формируемых композитных покрытий

Cu–Sn–TiO₂, а также бактерицидные свойства их поверхности к бактериям *E. Coli* (кишечная палочка) и *S. Aureus* (золотистый стафилококк).

Композиционные покрытия Cu–Sn–TiO₂ были получены из щавелевокислого электролита бронзирования, дополнительно содержащего 4 г/дм³ дисперсной фазы TiO₂. Состав электролита и условия электрохимического нанесения композиционного покрытия Cu–Sn–TiO₂ представлены в таблице.

Таблица – Состав электролита и параметры электролиза для получения покрытия Cu–Sn–TiO₂

Состав электролита, г · дм ⁻³		Параметры процесса электролиза	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	20	Катодная плотность тока, А · дм ⁻²	0,5–1,5
SnSO ₄ · H ₂ O	6	рН	5 ± 0,1
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	55	Температура, °С	25 ± 1
C ₂ H ₃ O ₂ Na	20	Частота ультразвуковых колебаний, кГц	26
TiO ₂	4	Мощность ультразвуковых колебаний, Вт · дм ⁻³	32

В качестве инертной фазы использовали TiO₂ (модификация – рутит) с размером частиц 10–30 нм. Измерение рН проводили при помощи автотитратора TitroLine Easy с точностью ± 0,1. В качестве источника УЗ колебаний использовали гомогенизатор ультразвуковой марки UP 200 Ht, оснащенный титановым генератором (рог) диаметром 12 мм. Электролиз проводили при частоте УЗ 26 кГц и выходной мощности 32 Вт·дм⁻³. Расстояние между пьезоэлектрическим излучателем и катодом составляло 30 мм. Постоянную температуру электролита поддерживали при помощи термостата ВТЗ–1. Для нанесения покрытия Cu–Sn использовали электролит аналогичного состава (см. табл.), не содержащий дисперсную фазу TiO₂, при тех же условиях электролиза толщина покрытий составляла 15 мкм. Состав и морфологию формируемых покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Для определения количественного содержания титана в составе покрытия использовали волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios (PANalytical). Микротвердость полученных покрытий исследовали по шкале Викерса при помощи оптического микроскопа–твердомера AFRI-MVDM8.

Изучение процесса соноэлектрохимического осаждения сплава Cu–Sn–TiO₂ показало, что введение в электролит наночастиц TiO₂ в количестве 4 г/дм³ практически не влияет на ход зависимости катодной поляризационной кривой, однако наложение УЗ-воздействия приводит

к приводит к смещению поляризационной кривой в область более положительных потенциалов, тем самым увеличивая значение предельного диффузионного тока от 1,0 до 2,5 А/дм².

В отсутствие УЗ-обработки при катодной плотности тока 0,5 А/дм² количественное содержание частиц TiO₂ в металлической матрице составило 0,28 масс. %, а в условиях соноэлектрохимического осаждения наблюдалось снижение содержания TiO₂ в покрытии до 0,22 масс. %. Повышение катодной плотности тока при наложении УЗ-обработки приводит к увеличению массового содержания TiO₂ в покрытии. Так, при катодной плотности тока 1,5 А/дм² формируются покрытия, включающие до 0,43 масс. % TiO₂.

Изучение морфологии композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂, полученных при катодной плотности тока 0,5 А/дм² в условиях ультразвуковой обработки показало, что наблюдается формирование более однородных покрытий, на поверхности которых отсутствуют дендриты, характерные для покрытий, полученных без воздействия ультразвука. При этом наиболее однородные композиционные покрытия Cu–Sn–TiO₂ формируются при катодной плотности тока 1 А/дм², а увеличение плотности тока до 1,5 А/дм² приводит к увеличению размеров кристаллитов и шероховатости формируемых покрытий, что может быть обусловлено более интенсивным катодным выделением водорода.

Установлено, что при катодной плотности тока 0,5 А/дм² формируются покрытия Cu–Sn с микротвердостью 310 HV, а из электролита, содержащего частицы TiO₂, при той же плотности тока в стационарных условиях и в УЗ поле формируются покрытия с микротвердостью 358 и 367 HV соответственно. Тот факт, что покрытия Cu–Sn–TiO₂, полученные соноэлектрохимическим способом, несмотря на более низкое содержание TiO₂ и олова, обладают более высокими значениями микротвердости по сравнению с покрытиями, полученными в стационарных условиях, вероятно, можно объяснить более равномерным распределением TiO₂ в матрице сплава при наложении УЗ поля. Дальнейшее увеличение катодной плотности тока до 1,5 А/дм² приводит к увеличению микротвердости формируемых покрытий, что обусловлено большим включением TiO₂.

Данные об антимикробной способности покрытий были получены для Cu–Sn и Cu–Sn–TiO₂, осажденных при катодной плотности тока 1,0 А/дм² и мощности УЗ-воздействия 32 Вт/дм³, т. к. при данном режиме электролиза формировались наиболее качественные и однородные покрытия. Установлено, что композиционные покрытия Cu–Sn–TiO₂, содержащие до 0,4 масс. % TiO₂, обладали более высокими бактерицидными свойствами по сравнению с покрытиями Cu–Sn. Так,

модификация сплава Cu–Sn, содержащего 67 масс. % Cu и 33 масс. % Sn, наноразмерными частицами TiO₂ приводит к увеличению антимикробных свойств поверхности по отношению к бактериям кишечной палочки и золотистого стафилококка практически в 10 раз.

Считается, что повышенная бактерицидная активность композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ при действии УФ облучения обусловлена рядом причин [5], среди которых: инактивация клеток на уровне сигнализации и регуляции; подавление коферментно-независимых дыхательных цепей; снижение способности ассимилировать и транспортировать железо и фосфор. Это, в совокупности с нарушением структуры клеточных стенок, является основным фактором, объясняющим более высокие биоцидные характеристики композитных покрытий Cu–Sn–TiO₂.

Таким образом, покрытия Cu–Sn–TiO₂, полученные соноэлектрохимическим способом, характеризуются более равномерным распределением наночастиц TiO₂ по поверхности электрода и более высокими значениями микротвердости, чем покрытия, полученные без УЗ-воздействия. При этом модификация сплава Cu–Sn наноразмерными частицами TiO₂, приводит к увеличению антимикробных свойств поверхности медьсодержащего сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou N., Wang S., Walsh F. C. Effective particle dispersion via high-shear mixing of the electrolyte for electroplating a nickel-molybdenum disulphide composite // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 283. – P. 568–577.
2. Walsh F. C., Low C. T. J. A review of developments in the electro-deposition of tin-copper alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 304. – P. 246–262.
3. Eser O. K., Ergin A., Hascelik G. Antimicrobial activity of copper alloys against invasive multidrug-resistant nosocomial pathogens // *Current microbiology*. – 2015. – Vol. 71. – № 2. – P. 291–295.
4. Peng C. et al. Effect of annealing temperature on mechanical and antibacterial properties of Cu-bearing titanium alloy and its preliminary study of antibacterial mechanism // *Materials Science and Engineering: C*. – 2018. – Vol. 93. – P. 495–504.
5. Kubacka A. et al. Understanding the antimicrobial mechanism of TiO₂-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium // *Scientific reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 4134.