

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.124:542.952.6:547.313

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ СПЛАВА ОЛОВО–НИКЕЛЬ

© 2023 г. А. В. Пянкo^{1,*}, О. А. Алисиенок¹, А. В. Поспелов¹, Е. Ф. Чернявская¹, А. А. Черник¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: hanna.pianka@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия на основе сплава олово-никель с композитом типа “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”. Изучены коррозионные свойства покрытий в 3% растворе хлорида натрия. Изучены антибактериальные свойства покрытий по отношению к штаммам *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Установлено, что для придания поверхности антибактериальных свойств минимальная концентрация композита в электролите должна составлять 4 г/дм³.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, сплав олово-никель, композит “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”, антибактериальность

DOI: 10.31857/S0044185623700274, EDN: SZQBWJ

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана и композиты на его основе обладают ярко выраженными фотокаталитическими свойствами [1, 2]. В ряде исследований [3–13] установлено, что введение TiO_2 в состав электрохимических покрытий, придает поверхности повышенную коррозионную стойкость, твердость и антибактериальность. В работах [3, 4] показано влияние диоксида титана на антибактериальные свойства, химический и фазовый состав электрохимического сплава медь–олово. Установлено, что введение TiO_2 в состав электролита до 4 г/дм³ позволяет получать покрытия Cu–Sn, обладающие биоцидными свойствами, особенно в присутствии УФ-излучения. В ряде работ показано, что увеличение содержания диоксида титана приводит к повышению микротвердости цинковых [5] и Zn–Ni [6, 7] покрытий, а также к росту гидрофобных свойств и износостойкости никелевых [8–11] покрытий.

Сплав олово–никель и композиционные покрытия на его основе обладают совокупностью важных физико-химических свойств [12–18], например: твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, декоративностью, что позволяет таким покрытиям найти широкое приме-

нение в машиностроении, приборостроении и в ряде других областях промышленности.

Электрохимическое формирование сплава олово–никель возможно из комплексных электролитов. Фторидно-хлоридный электролит позволяет получать покрытия сплавом с содержанием олова 55–65 мас. % и никеля – 45–35 мас. %. Введение TiO_2 в электролит осаждения сплава олово–никель позволяет получать покрытия с повышенными антибактериальными свойствами по отношению к бактериям *S. aureus* и *E. coli*, обладающие микротвердостью до 439 HV и адгезией 0.65 МПа см⁻² [13].

Композит “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” обладает высокой удельной поверхностью и фотокаталитической активностью [19]. Использование его в качестве инертной фазы в составе композиционных электрохимических покрытий позволяет улучшить физико-химические характеристики. Наличие такого композита в электролите уменьшает поляризуемость и смещает область осаждения сплава олово–никель в электроположительную сторону [20].

В данной работе приводятся результаты исследований физико-химических и антибактериальных свойств таких покрытий.

Таблица 1. Характеристика микроорганизмов, используемых для оценки антимикробных свойств

Штамм микроорганизма	Характеристика	Источник
1	2	3
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i> ATCC 8739)	Грамотрицательные прямые палочки. Факультативные анаэробы. Оптимальная температура 37°C	Коллекция кафедры биотехнологии БГТУ
<i>Staphylococcus aureus</i> (<i>St. aureus</i> ATCC 6538)	Грамположительные неподвижные сферические клетки. Неспорообразующие. Факультативные анаэробы. Оптимальная температура 37°C	Коллекция кафедры биотехнологии БГТУ

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав олово–никель и композиционные электрохимические покрытия на его основе осаждали на поверхность медной фольги из фторидно-хлоридного электролита, согласно методике [20] при температуре 70°C и плотности тока 1 А/дм². Толщина покрытий составляла 10 мкм. Концентрация композита “ядро SiO₂–оболочка TiO₂” в электролите осаждения композиционного электрохимического покрытия составляла 2–6 г/дм³.

Композит “ядро SiO₂/оболочка TiO₂” синтезировали в соответствии с методикой [19].

Шероховатость покрытий определяли профилографом-профилометром “Абрис ПМ7” при отсечке 0.8 мм.

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием системы химического микроанализа EDX JED-2201.

Фазовый состав покрытий определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Siemens D5000. Съёмку рентгенограмм проводили в диапазоне углов 2θ = 5°–90° со скоростью 0.07 град/мин. Положение максимумов анализируемых линий измеряли с точностью до ±0.05°.

Все электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302N. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – хлорид-серебряный. Коррозионной средой являлся 3%-ный раствор NaCl. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали после выдержки образцов в среде хлорида натрия в течение 15 мин для установления стационарного потенциала.

Для оценки антимикробных свойств покрытий использовали тест-культуры санитарно-показательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 8739 и

Staphylococcus aureus ATCC 6538, описанные в табл. 1.

Антибактериальные свойства композиционных электрохимических покрытий определяли в соответствии с ISO 27447:2009 со следующими изменениями:

1) в физиологический раствор для лучшего смыва добавлен детергент Твин 40 (~0.01%),

2) время облучения УФ-светом снижено до 30 мин.

Для исследований использовали 2 идентичных образца, предварительно обработанных в растворе этанола под действием УФ-излучения в течение 2 ч. Образцы накрывали стерильными пленками и помещали на каждый образец клеточную суспензию с тест-бактериями объемом 0.2 мл.

Один из образцов, засеянных тест-бактериями, помещали под УФ-лампу и облучали при комнатной температуре в течение 30 мин, интенсивность ультрафиолетового излучения ~0.01 мВт/см². Другой образец помещали в стерильную чашку Петри и выдерживали в темноте в закрытой чашке при тех же условиях. По истечении времени образцы переносили из чашек в стерильные полиэтиленовые пакетики, вносили по 10 см³ физиологического раствора с добавлением Твин 40 (концентрация 0.01%) и выдерживали в течение ~10 мин для смыва тест-бактерий. Затем отбирали 0.1 см³ полученной жидкости и высевали методом Коха на питательный агар. Все манипуляции проводили с соблюдением правил асептики.

Засеянные чашки помещали в термостат, для инкубирования в течение 24 ч при температуре 30°C. Производили подсчет количества образовавшихся колоний в чашках и определяли концентрацию живых бактерий в смывной жидкости.

Оценку бактерицидной активности композиционных покрытий (способность обуславливать гибель клеток) оценивали с помощью фактора редукции (FR), который определяли по формуле:

$$FR = \lg(K_1/K_2), \quad (1)$$

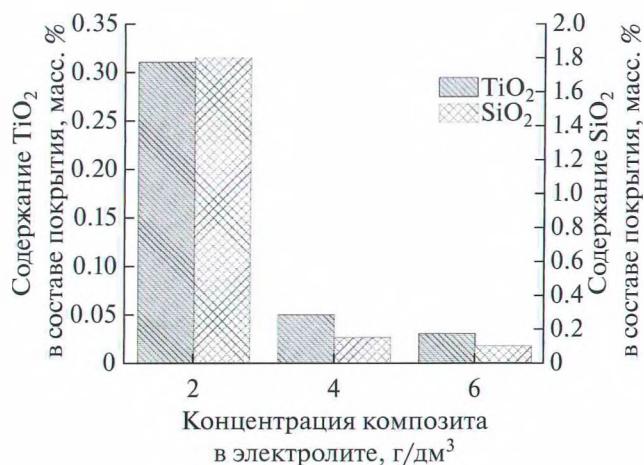


Рис. 1. Графическая зависимость содержания SiO₂ и TiO₂ в составе покрытий от концентрации композита “ядро SiO₂/оболочка TiO₂” в электролите, полученная по результатам энерго-дисперсионного анализа.

где K_1 — концентрация жизнеспособных клеток в питательной среде с исследуемым покрытием без УФ-излучения, КОЕ/см³; K_2 — концентрация жизнеспособных клеток в питательной среде с исследуемым покрытием с УФ-излучением, КОЕ/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты энерго-дисперсионного анализа по содержанию SiO₂ и TiO₂ в зависимости от концентрации композита в электролите. Как для SiO₂, так и для TiO₂ наблюдается экстремальная зависимость с максимумом при концентрации композита в электролите 2 г/дм³. При этом содержание SiO₂ и TiO₂ в покрытии составляло 1.8 и 0.31 мас. %, соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации композита в электролите до 6 г/дм³ приводит к уменьшению количества SiO₂ и TiO₂ в покрытии до 0.1 и 0.03 мас. % соответственно.

Шероховатость покрытий является одним из основных параметров, определяющих внешний вид, а также другие физико-химические и механические свойства. Как следует из рис. 2 увеличение содержания композита в электролите приводит к получению покрытий с повышенной шероховатостью: показатель R_a увеличивается с 0.254 до 2.469 мкм при концентрации композита “ядро SiO₂—оболочка TiO₂” в электролите 6 г/дм³, а показатели R_z и R_{max} до 6.45 и 16.70 мкм соответственно. Такой рост показателей шероховатости обусловлен включением в состав покрытия частиц композита большего размера.

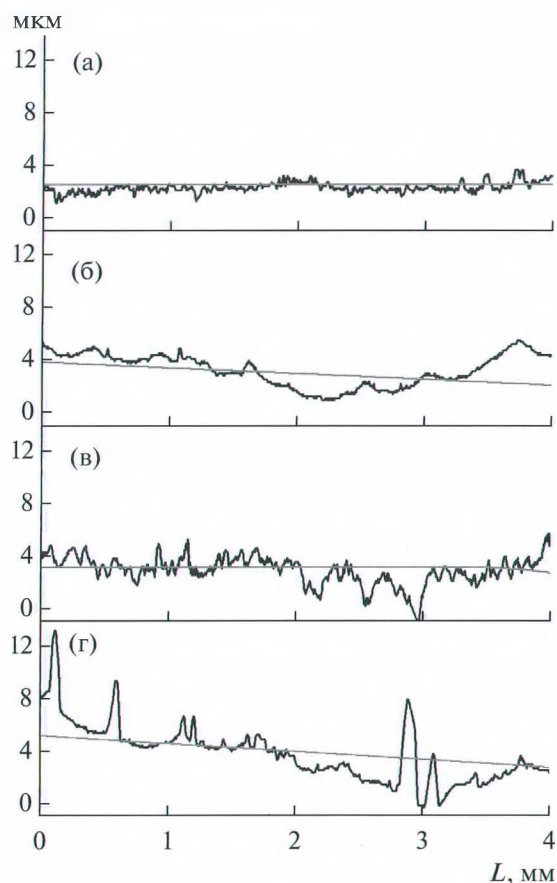


Рис. 2. Профилограммы поверхности покрытий Sn–Ni с различным содержанием композита “ядро SiO₂/оболочка TiO₂” в электролите (г/дм³): (а) 0; (б) 2; (в) 4; (г) 6.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые катодного и анодного процесса коррозии композиционного покрытия на основе сплава олово–никель в 3% растворе NaCl. Сводные данные коррозионных параметров представлены в табл. 2. Потенциал начала коррозии в 3%-ном растворе NaCl для сплава олово–никель составил 0.09 В. Увеличение содержания композита в электролите до 6 г/дм³ приводит к сдвигу потенциала начала коррозии в электроотрицательную сторону до 0.02 В. Это указывает на депассивацию поверхности. Минимальный ток коррозии наблюдается для покрытия с содержанием композита в электролите “ядро SiO₂—оболочка TiO₂” в количестве 2 г/дм³ и составляет 6.94×10^{-9} А/см². Дальнейшее повышение концентрации композита в электролите до 6 г/дм³ приводит к увеличению значений токов коррозии до 1.93×10^{-8} А/см². Это, по всей видимости, связано с изменением фазового состава покрытий (рис. 4), повышенной напряженностью и растрескиванием покрытий [20].

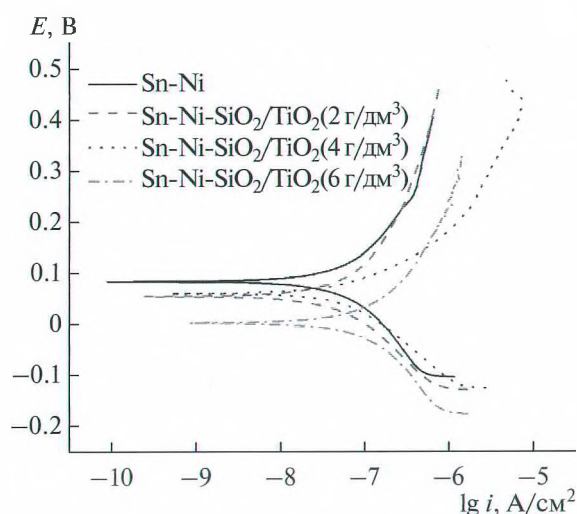


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые катодного и анодного процесса коррозии на поверхности композиционных покрытий в 3% растворе NaCl. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

При отсутствии композита “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите на рентгенограмме (рис. 4) присутствует интенсивный пик при $2\theta = 80^\circ$, который характерен для металлического олова. Для покрытий, содержащих в составе электролита осаждения композит, данный пик отсутствует. При увеличении содержания “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите происходит изменение интенсивности основного метастабильного пика NiSn. Предположительно, это связано с небольшим изменением содержания олова, связанного с изменением растворимости [12].

Первичные данные в виде диаграмм Боде, полученных при бестоковом потенциале рабочего электрода (рис. 5а, 5б), показывают, что присутствие композита “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” приводит к снижению модуля импеданса межфазной

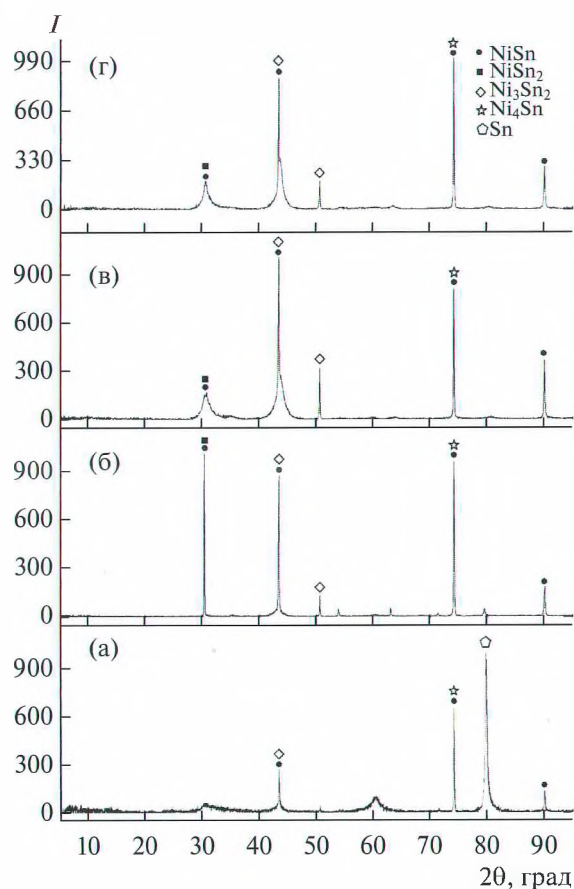


Рис. 4. Рентгенограммы электрохимических покрытий олово-никель с различным содержанием композита “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите (г/дм^3): (а) 0; (б) 2; (в) 4; (г) 6.

границы во всем частотном диапазоне при увеличении концентрации композита в составе электролита. При этом наблюдается смещение в область низких частот участка импеданса, характеризующего электрохимическую реакцию на электроде.

Таблица 2. Характеристики коррозионного процесса композиционных покрытий на основе сплава Sn–Ni, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

КЭП Sn–Ni. Концентрация композита “ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” в электролите, г/дм^3	b_a , В	a_a , В	$ b_k $, В	a_k , В	$i_{\text{кор}}$, А/см^2	$E_{\text{кор}}$, В	$E_{\text{стан}}$, В
0	0.035	0.36	–0.028	–0.145	8.67×10^{-9}	0.09	0.105
2	0.030	0.29	–0.028	–0.179	6.94×10^{-9}	0.06	0.091
4	0.040	0.37	–0.027	–0.154	1.45×10^{-8}	0.06	0.075
6	0.041	0.32	–0.032	–0.248	1.93×10^{-8}	0.02	0.024

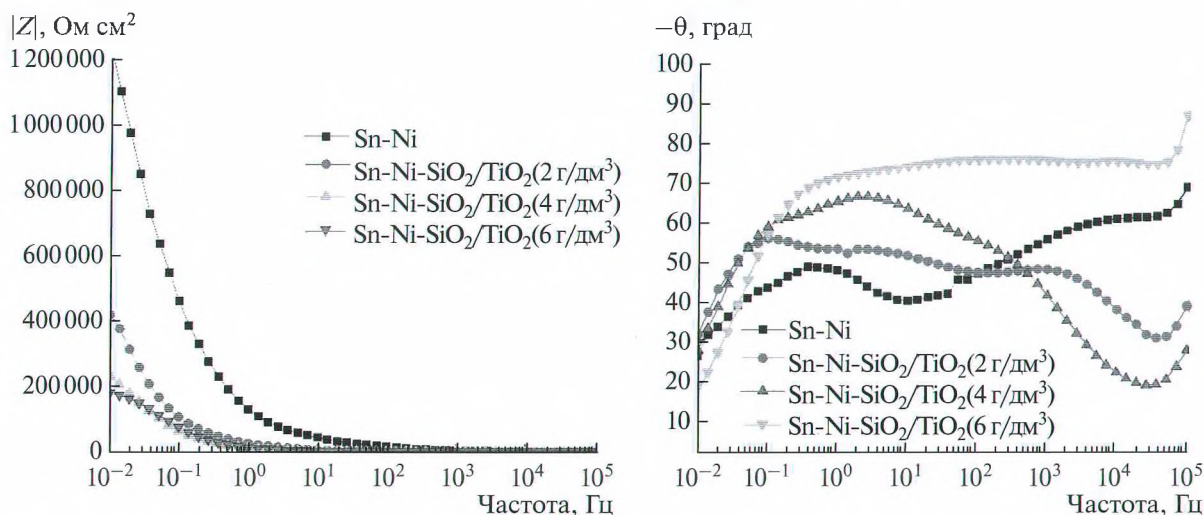


Рис. 5. Диаграммы Бode сплава Sn–Ni и КЭП Sn–Ni–“ядро SiO₂–оболочка TiO₂”, полученные в 3% растворе NaCl.

Анализ спектров импеданса (рис. 6) проведен при помощи эквивалентной схемы (рис. 7). Использование в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы CPE позволяет моделировать различные типы процессов, протекающих в электрохимической системе, что является преимуществом при описании поведения межфазной границы в широком диапазоне параметров состояния.

Увеличение концентрации композита в электролите уменьшает показатели сопротивления переносу заряда на межфазной границе. Показатель степени n_1 элемента CPE_1 лежит в диапазоне 0.62–0.82, что указывает на емкостной характер этого элемента. При введении в электролит ком-

позита до 6 г/дм³ n_1 изменяется с 0.62 до 0.82 (табл. 3).

Результаты антибактериальной активности исследуемых покрытий по отношению к тест-культуре *E. coli* ATCC 8739 представлены в табл. 4. При повышении концентрации вводимого в электролит композита “ядро–оболочка” антибактериальная активность по отношению к тест-культуре *E. coli* ATCC 8739 возрастает в 15 раз при УФ-облучением и в 1.3 без УФ-облучения.

Факторы редукции образцов рассчитаны согласно формуле (1) и составляют: 1.81, 2.0, 3.0, 3.1 для образцов 1, 2, 3, 4 соответственно. Увеличение бактерицидной активности контрольного образца под действием УФ обусловлено воздействием излучения на суспензию микроорганизмов.

Антибактериальные свойства индуцированных и не индуцированных УФ-излучением композиционных покрытий по отношению к тест-культуре *St. aureus* ATCC 6538 представлены в табл. 5 и на рис. 8.

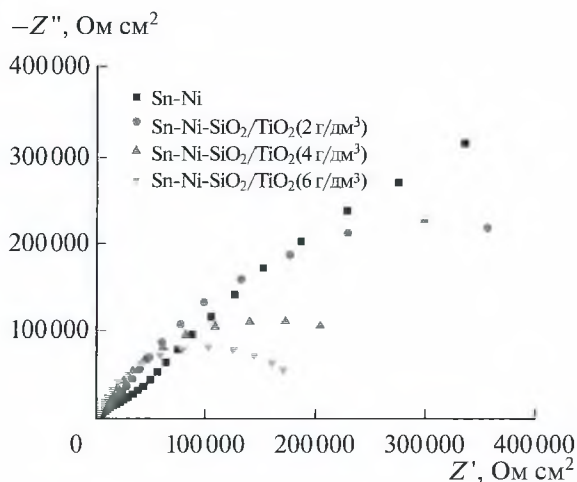


Рис. 6. Диаграммы Найквиста сплава Sn–Ni и Sn–Ni–“ядро SiO₂–оболочка TiO₂”, полученные в 3% растворе NaCl.

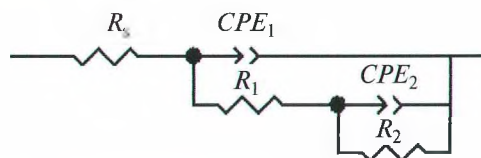


Рис. 7. Эквивалентная схема электрохимической ячейки для моделирования спектров импеданса. R_s – сопротивление раствора, CPE_1 – элемент постоянной фазы емкостного типа, R_1 – сопротивления переносу заряда на межфазной границе, CPE_2 – элемент постоянной фазы диффузионного типа, R_2 – сопротивление диффузии.

Таблица 3. Параметры эквивалентных схем спектров импеданса для композиционных покрытий Sn–Ni–“ядро SiO₂/оболочка TiO₂”, полученных в 3% NaCl

КЭП Sn–Ni. Концентрация композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	R_s , Ом см ²	R_1 , Ом см ²	Y_1 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_1	R_2 , Ом см ²	Y_2 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_2
0	32.78	2.04×10^6	2.48×10^{-6}	0.62	1.57×10^4	6.69×10^{-7}	0.73
2	32.83	3.23×10^6	1.13×10^{-5}	0.59	2.37×10^4	5.28×10^{-5}	0.68
4	61.77	3.27×10^5	1.78×10^{-5}	0.77	1.85×10^4	1.15×10^{-4}	0.89
6	10.07	2.08×10^5	1.66×10^{-5}	0.82	1.41×10^4	1.1×10^{-6}	0.81

Таблица 4. Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-культуре *E. coli* ATCC 8739

№ образца	КЭП Sn–Ni. Концентрация композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл	
		под УФ облучением	без УФ облучения
1	0	$4.6 \times 10^2 \pm 2.3 \times 10^1$	$5.3 \times 10^4 \pm 2.7 \times 10^3$
2	2	$3.5 \times 10^2 \pm 1.4 \times 10^1$	$4.1 \times 10^4 \pm 3.7 \times 10^3$
3	4	$7.6 \times 10^1 \pm 2.3$	$8.2 \times 10^4 \pm 3.3 \times 10^3$
4	6	$3.0 \times 10^1 \pm 1.5$	$3.9 \times 10^4 \pm 2.6 \times 10^3$

Таблица 5. Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-бактериям *St. aureus* ATCC 6538

№ образца	КЭП Sn–Ni. Концентрация Композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл	
		под УФ облучением	без УФ облучения
1	0	$8.0 \times 10^3 \pm 4.0 \times 10^2$	$5.3 \times 10^5 \pm 2.7 \times 10^4$
2	2	$5.0 \times 10^1 \pm 3.0 \times 10^1$	$4.1 \times 10^5 \pm 1.7 \times 10^4$
3	4	$1.0 \times 10^3 \pm 3.0 \times 10^1$	$8.2 \times 10^5 \pm 4.5 \times 10^4$
4	6	$4.0 \times 10^1 \pm 2.4$	$5.9 \times 10^5 \pm 2.8 \times 10^4$

Таблица 6. Сравнение факторов редукции образцов с нанесенным композиционным покрытием по отношению к тест-бактериям *E. coli* ATCC 8739 и *St. aureus* ATCC 6538

№ образца	КЭП Sn–Ni. Концентрация композиата “ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂ ” в электролите, г/дм ³	Фактор редукции FR	
		<i>E. coli</i> ATCC 8739	<i>St. aureus</i> ATCC 6538
1	0	1.8	1.8
2	2	2.0	2.7
3	4	3.0	3.1
4	6	3.1	4.2

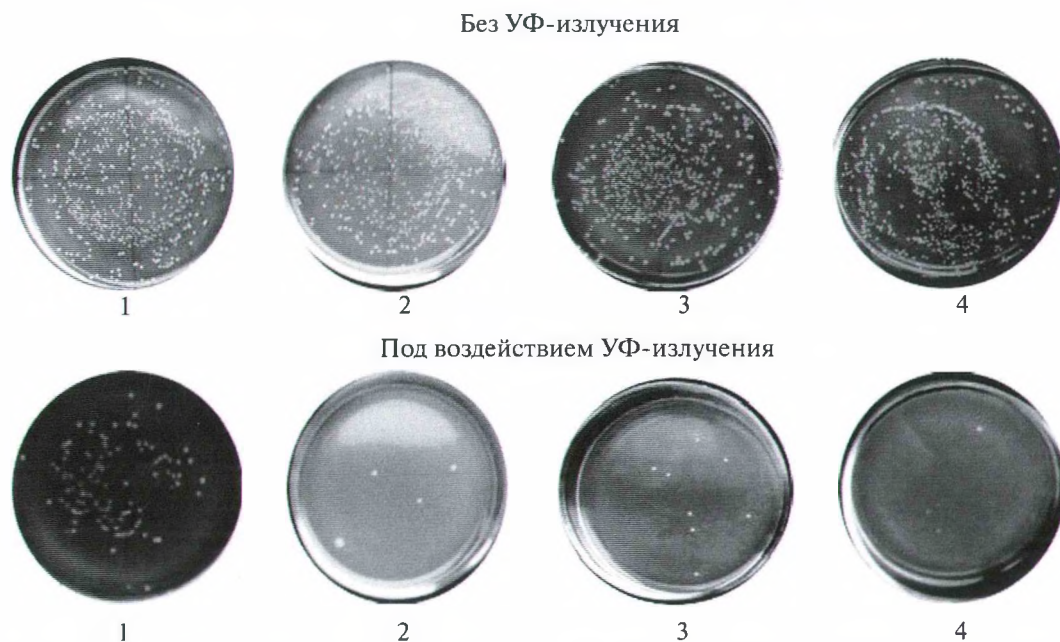


Рис. 8. Высевы с композиционных электрохимических покрытий по отношению к тест-бактериям *St. aureus* ATCC 6538.

В ходе исследования установлено, что все образцы композиционных электрохимических покрытий Sn–Ni–“ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 ” оказывают сильное воздействие на тест-бактерии и проявляют бактерицидные свойства. Применение УФ-излучения для таких покрытий позволяет на 4 порядка снизить концентрацию микроорганизмов. Фактор редуции образцов Sn–Ni составляет 1,8, что обусловлено действием ультрафиолетового облучения. Факторы редуции для образцов Sn–Ni–“ SiO_2 – TiO_2 ” при концентрации композита в электролите 2, 4, 6 г/дм³ составляют: 2,7, 3,1, 4,2 соответственно (табл. 6).

Результаты показывают, что для формирования композиционных электрохимических покрытий на основе сплава олово–никель–“ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” с высоким биоцидным эффектом ($FR > 2$) необходимо применять электролит с концентрацией композита 4 г/дм³ и выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что введение композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” в электролит до 6 г/дм³ позволяет получать композиционные электрохимические покрытия с показателем шероховатости 2,47 мкм. Токи коррозии данного покрытия увеличиваются по сравнению с покрытием сплавом олово–никель, что обусловлено напряженностью и растрескиванием покры-

тия. Для композиционных электрохимических покрытий, осажденных из электролита с содержанием 2 г/дм³ композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”, наблюдается наименьшее значение тока коррозии, равное $6,94 \times 10^{-9}$ А/см².

Установлено, что все композиционные электрохимические покрытия обладают бактерицидными свойствами по отношению к *E. coli* ATCC 8739 и *St. aureus* ATCC 6538. С увеличением концентрации композита в электролите факторы редуции повышаются. Показано, что при воздействии УФ-излучения на композиционные электрохимические покрытия Sn–Ni–“ SiO_2 / TiO_2 ” их антибактериальные свойства повышаются на три–четыре порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // J. Photochem. Photobiol., C. 2000. V. 1. № 1. P. 1.
2. Moma J., Baloyi J. Photocatalysts – applications and attributes modified titanium dioxide for photocatalytic applications // London: IntechOpen, 2019. P. 156.
3. Kharitonov D.S., Kasach A.A., Sergievich D.S. et al. // Ultrason. Sonochem. 2021. V. 75. P. 105593.
4. Kasach A.A., Kharitonov D.S., Wrzesińska A. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 385.
5. Vlasa A., Varvara S., Pop A. et al. // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. № 8. P. 1519.
6. Camargo M.K., Tudelab I., Schmidta U. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 198. P. 287.

7. *Katamipour A., Farzam M., Danaee I. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 254. P. 358.
8. *Mozhgan S., Mahdi M., Seyed M.E.* // Colloids Surf. A. 2019. V. 573. P. 196.
9. *Abdel Hamid Z., Refai M., El-kilani R.M. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 25. P. 14096.
10. *Thiemig D., Bund A.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2976.
11. *Huang S., Hu Y., Pan W.* // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 3872.
12. *Rosolymou E., Spanou S., Zanella C. et al.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 775.
13. *Pyanko A.V., Sergievich D.S., Chernik A.A. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. № 1. P. 88.
14. *Kuznetsov B.V., Vorobyova T.N., Glibin V.P.* // Met. Finish. 2013. V. 111. P. 38.
15. *Vorobyova T.N., Kudaka A.A.* // Trans. Inst. Met. Finish. 2022. V. 100. № 1. P. 36.
16. *Шеханов Р.Ф.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 10. С. 75.
17. *Subramanian B., Mohan S., Jayakrishnan S.* // J. Appl. Electrochem. 2007. V. 37. P. 219.
18. *Jiménez H., Gil L., Staia M.H. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2072.
19. *Murashkevich A.N., Lavitskaya A.S., Alisienok O.A. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 45. № 10. P. 1146.
20. *Пянко А.В., Алисиенок О.А., Кубрак П.Б. и др.* // Электрохимия. 2022. Т. 58. № 5. С. 234.