

## ВПЛИВ ОКСИДУ МЕТАЛА НА ВЛАСТИВОСТІ СТАНУ ПОВЕРХНІ

І. С. МАКЄЄВА, Н. Б. ГРУЩАК

*Київський Національний Університет Технологій та Дизайну, вул. Мала Шияновська (Немировича-Данченко), 2, Київ, 01011, Україна, makueyeva.is@knutd.com.ua*

Показано вплив включення діоксида титану у склад нікель-олов'яного покриття на механічні та антибактеріальні властивості поверхні. Встановлено залежність впливу часу інкубування та дії ультрафіолетового випромінювання на концентрацію життєздатних клітин на поверхні покриття.

Одним з найбільш перспективних напрямків функціоналізації поверхні є отримання композитних покриттів з різним типом впроваджених частинок. В якості інертної фази можуть виступати різні матеріали.

Фотокаталітичні властивості різних матеріалів обумовлені особливостями їх електронної структури, а саме існуванням в них валентної та зони провідності. В основному в якості фотоактивних матеріалів використовують оксиди різних металів, які є напівпровідниками. Наприклад, наноструктурований  $\text{TiO}_2$  – активний фотокаталізатор, який під дією м'якого ультрафіолетового випромінювання стимулює хімічні реакції розкладу органічних сполук. Сьогодні діоксид титану широко використовується як фотокаталізатор завдяки його високій активності, нетоксичності, низькій вартості, екологічності, хімічній інертності та каталітичній стабільності [1]. Для отримання фотокаталітичних властивостей  $\text{TiO}_2$  повинен бути синтезований в окремих умовах та мати нанорозмірну структуру. На тепершній час відомо, що найбільшу фотокаталітичну активність мають нанорозмірні частки  $\text{TiO}_2$  від 10 до 50 нм.

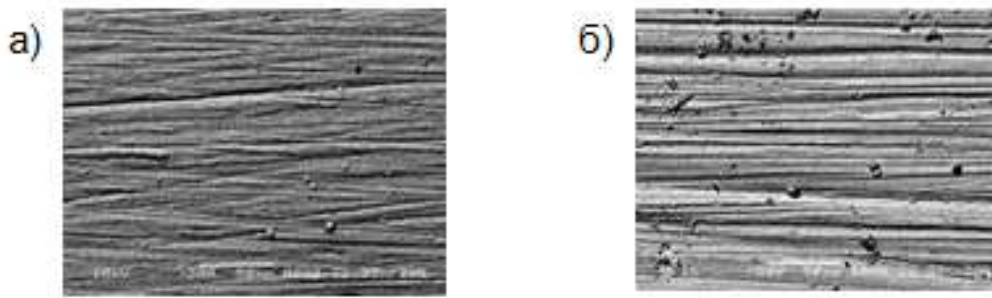
Діоксид титану одержували окисненням металічного порошку титану [2]. Для окиснення титану використовували нітрати калію і натрію. Загальна схема процесу окиснення титану має вигляд:



Для проходження цієї реакції активували поверхню титану гідрофторидом амонію ( $\text{NH}_4\cdot\text{HF}$ ). Одержаний зразок представляв суміш двох поліморфних модифікацій  $\text{TiO}_2$  анатазу та рутилу та мав розмір частинок 30–50 нм.

Фотокаталітичні властивості діоксиду титану в складі композиційного електрохімічного покриття визначаються металоматрицею. Сплав олово-нікель (65 мас.% Sn і 35 мас.% Ni) відрізняється високою корозійною стійкістю, привабливим зовнішнім виглядом, не викликає роздратування при контакті зі шкірою людини. Даний сплав застосовується в промисловості в якості захисно-декоративного покриття виробів з міді та сталі. Таким чином, сплав нікель-олово, сформований електрохімічно, володіє рядом переваг порівняно з покриттями індивідуальними металами. Введення нанорозмірного діоксида титану у структуру сплава дозволить надати металевій поверхні ряд унікальних властивостей.

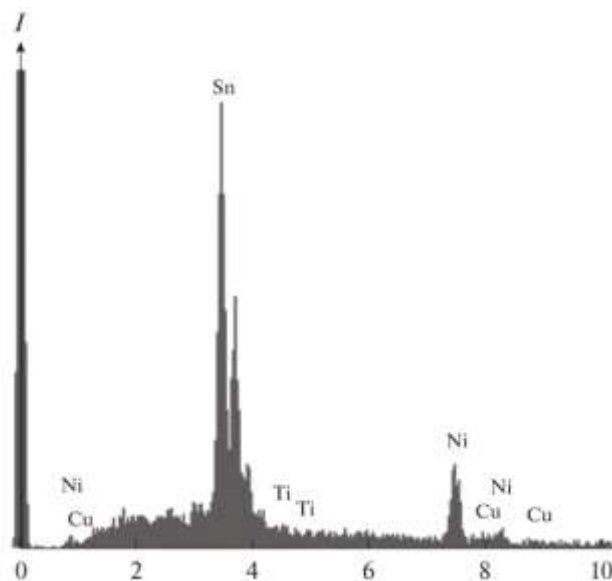
Композиційне покриття нікель-олово-діоксид титана електрохімічно осаджували із фторидно-хлоридного електроліту [3]. Умови електролізу є визначальними факторами при осадженні сплаву. Встановлено, що осадження рівномірних блискучих сірих покриттів Sn-Ni з щільноупакованою структурою без дендритів відбувається з електроліту з  $\text{pH } 3,0 \pm 0,1$ , а оптимальна щільність становить  $1,0 \text{ A/дм}^2$ . Введення у електроліт  $\text{TiO}_2$  призводить до незначної зміни характеру покриття, на поверхні спостерігається утворення сфероїдів розміром 6–8 мкм. Введення  $\text{TiO}_2$  до електроліту призводить до зміни структури поверхні покриття з укрупненням кристалітів, які формуються на поверхні (рис. 1).



**Рисунок 1** – Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) покриття:  
а) Ni-Sn; б) Ni-Sn-TiO<sub>2</sub>.

В цілому виходить суцільне покриття добре зчеплене з основою і якісними декоративними властивостями.

За даними елементного аналізу отриманні покриття Ni-Sn мають 62,2 мас. % олова та 34,5 мас. % нікелю. Введення в електроліт діоксиду титану в кількості 2 г/дм<sup>3</sup> призводить до його впровадження до складу покриттів до 0,7 ат. %.



**Рисунок 2** – Рентгендисперсний спектр композиційного покриття Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> отриманого на мідному підшарі [3]

Адгезію покриттів Ni-Sn та Ni-Sn-TiO<sub>2</sub> до сталевій пластинки вимірювали адгезиметром Defelsko Positest AT, а також досліджували методами нанесення сітки подряпин та вигину.

Мікрокротвердість покриттів товщиною 20 мкм вимірювали мікротвердоміром AFFRI-MVDM8 при навантаженні на індентор 50 г.

Адгезія та мікротвердість сплаву Ni–Sn и Ni–Sn–TiO<sub>2</sub> представлено в таблиці 1.

**Таблиця 1**– Властивості покрить Ni–Sn и Ni–Sn–TiO<sub>2</sub>

Властивості покрить	Ni–Sn	Ni–Sn–TiO <sub>2</sub>
Мікротвердість, HV	405	439
Адгезія, МПа/см <sup>2</sup>	0,51	0,65

Мікротвердість покриття Ni–Sn склала 405 HV, адгезія – 0,51 МПа·см<sup>-2</sup>. Введення у електроліт TiO<sub>2</sub> у кількості 2 г/дм<sup>-3</sup> приводить до росту мікротвердості та адгезії до 439 HV та 0,65 МПа·см<sup>-2</sup> відповідно.

Відомо, що покриття з нанорозмірними оксидами металів виявляють високу ефективність проти резистентних бактерій за рахунок пригнічення життєдіяльності збудника інфекції у результаті уповільнення специфічного для мікроорганізмів метаболічного процесу [4]. Антибактеріальні властивості покриттів вивчали по відношенню до грампозитивних *Staphylococcus aureus* (*S. Aureus*) та грамнегативних *Escherichia coli* (*E. coli*) бактерій. Присутність в покритті діоксиду титану зменшувала кількість бактеріальних колоній на поверхні зразків. Тенденція спостерігається як для *S. aureus*, так і для *E. coli*.

Оцінку антибактеріальної активності проводили по показнику К [5]:

$$K = 100 (C_{\text{конт}} - C) / C_{\text{конт}}$$

де  $C_{\text{конт}}$  – концентрація клітин після інкубування на контрольному зразку (КОЕ/мл);  $C$  – концентрація клітин після інкубування на зразку, який досліджується (КОЕ/мл).

Антибактеріальна активність зразків по відношенню до тест - бактерій при інкубуванні протягом 4 та 12 годин збільшується з збільшенням вмісту діоксиду титана в покритті як і для *S. aureus*, так и для *E. coli*. Показник антибактеріальної активності збільшується від 1,4 до 1,5 для *E. coli* та від 1,3 до 1,7 для *S. aureus* при часі інкубування 4 години. З збільшенням часу інкубування К також збільшується до значення 1,84 для *E. coli* та 2,44 для *S. aureus* при концентрації діоксиду титана в електроліті 2 г/дм<sup>3</sup>.

Концентрація життєздатних бактерій *S. aureus* на поверхні зразків при обробці УФ опромінюванням інтенсивністю 0,01 мВ/м<sup>2</sup> протягом 1 години зменшується від 130 до 70 КОЕ/мл (табл. 2).

**Таблиця 2** – Концентрація життєздатних клітин *Staphylococcus aureus* на поверхні зразків (Вихідна концентрація:  $5.6 \cdot 10^5$  КОЕ/мл)

Умови дослідю	Концентрація TiO <sub>2</sub> в електроліті, г/дм <sup>3</sup> , при осадженні покриття	Концентрація (КОЕ/мл)	K, %
Без обробки УФ	0	130	–
	1	100	23.08
	2	90	30.76
Після обробки УФ опромінюванням (I~0.01мВт/см <sup>2</sup> , 1 година)	0	70	–
	1	20	71.43
	2	30	57.14

При опромінюванні покритть, які отримані з електроліту з 1 г/дм<sup>3</sup> та 2 г/дм<sup>3</sup> діоксиду титану кількість клітин зменшується від 100 до 20 КОЕ/мл та від 90 до 30 КОЕ/мл відповідно. Таким чином спостерігається наявність антибактеріальної дії діоксиду титану, особливо при дії УФ.

Враховуючі експериментальні данні про вплив рН електроліту, густини струму та концентрації діоксиду титану на склад, мікроструктуру та властивості електрохімічно осаджуємого сплаву олово–нікель визначені умови отримання композиційного покриття олово–нікель–діоксид титану.

Введення нанорозмірного діоксиду титану у структуру сплава нікель-олово дозволяють отримувати покриття з підвищеною твердістю та адгезією. Також, така поверхня має високу біоцидну активність по відношенню до бактерій *S. aureus* та *E. coli*.

### Література

1. Chen, X.; Mao, S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *J. Chemical Reviews*. **2007**, *107*, 7, 2891-2959.

2. Kovalenko, I.V.; Chernenko, L.V.; Khaynakov, S.A.; Lisin, V.I.; Andriiko, A.A. Synthesis and electrochemical properties of nanosized titanium dioxide. *J. Ukr. Chem.* **2008**, 74, 3-4, 52-54.
3. Pyanko, A.V.; Makarova, I.V.; Kharitonov, I.V.; Makeeva, I.S., Alisienok, O.A.; Chernik, A.A. Tin–Nickel–Titania Composite Coatings. *J. Inorg. materials.* **2019**, 55, 6, 568–575.
4. Aswini Rangayasami, Karthik Kannan, Murugesan Subban, Devi Radhika. Review of Photocatalytic and Antimicrobial Properties of Metal Oxide Nanoparticles. *J. Physics and Chemistry of Solid State.* **2021**, 22, 1, 5-15.
5. Pyanko, A.V.; Makarova, I.V.; Kharitonov, I.V.; Makeeva, I.S., Sergievich, D.S.; Chernik, A.A. Physicochemical and Biocidal Properties of Nickel–Tin and Nickel–Tin–Titania Coatings. *J. Protection of metals and physical chemistry of surfaces.* **2021**, 57, 1, 88-96.