



ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Cu Esaslı Metal Matris Kompozit Kaplamaların *Pseudomonas Aeruginosa* ve *Aspergillus Niger* Ortamlarındaki Korozyon Davranışlarının İncelenmesi

Investigation of Corrosion Behavior of Cu-based Metal Matrix Composite Coatings in *Pseudomonas Aeruginosa* and *Aspergillus Niger* Environments

Buğra Karahan ^{1*}, Uğur Malayoğlu ², Kadir Cihan Tekin ³, Aslı Şahiner ⁴

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, TÜRKİYE

^{2,3} Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İzmir, TÜRKİYE

⁴ Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: karahan.bugra@ogr.deu.edu.tr

Öz

Bu çalışmada CA (%100 Cu-Al₂O₃), CNZA15 (%85 Cu-Al₂O₃+%15 Ni-Zn-Al₂O₃), CNZA30 (%70 Cu-Al₂O₃+%30 Ni-Zn-Al₂O₃) ve CZA (%100 Cu-Zn-Al₂O₃) olmak üzere 4 farklı kompozisyondaki kaplama tozu kullanılarak farklı kalınlıklardaki Cu esaslı metal matris kompozit (MMK) kaplamalar düşük basınç soğuk dinamik gaz püskürtme (SDGP) prosesi ile 7075 alüminyum alaşımı (AA) üzerinde üretilmiş, kompozisyon ve kalınlığın kaplamaların mikrobiyolojik korozyon davranışları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD) paternleri ile kaplama tozları ve bu tozlardan üretilen kaplamaların benzer faz içeriklerine sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca kaplama prosesi esnasında tozların yüksek sıcaklıklara (T>~300°C) maruz kalmadığı ve termal etkinin herhangi bir faz dönüşümüne neden olmadığı sonucu ortaya çıkarılmış ve enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDS) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak doğrulanmıştır. Diğer taraftan optik mikroskop (OM) ve SEM analizleri ile kaplama mikroyapılarında baskın metal matrisin bakır olduğu ve Al₂O₃ partiküllerinin metal matrisine homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Mikrobiyolojik korozyon testleri bir Gram-negatif bakteri olan *Pseudomonas aeruginosa* ve bir küf türü olan *Aspergillus niger* referans strainleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İnkübasyon süresi sonunda en etkili antibakteriyel ve antifungal etkiyi CZA kaplamaları göstermiştir. Ayrıca CZA kaplamaları için *Aspergillus niger* ortamında inhibisyon zonu tespit edilmiş ve zon çapı 7 mm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar kaplamaların mikrobiyolojik korozyon davranışları üzerinde kompozisyonun etkili olduğunu ve hem bakteri hem de küf ortamında CZA kaplamalarının başarılı sonuçlar ortaya çıkaracağını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: 7075 AA, SDGP, MMK Kaplama, Mikrobiyolojik Korozyon, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Aspergillus Niger*

Abstract

In this study, Cu-based metal matrix composite (MMC) coatings of different thicknesses were produced on 7075 aluminum alloy (AA) by low pressure cold gas dynamic spray (CGDS) process, using coating powders in four different compositions: CA (100% Cu-Al₂O₃), CNZA15 (85% Cu-Al₂O₃+15% Ni-Zn-Al₂O₃), CNZA30 (70% Cu-Al₂O₃+30% Ni-Zn-Al₂O₃) and CZA (100% Cu-Zn-Al₂O₃). The study aimed to investigate the effects of coating composition and thickness on the microbiological corrosion behavior of coatings. X-ray diffraction (XRD) patterns show that the phase contents of the coating powder and the coating produced with the same powder are similar to each other. It was also concluded that the powders were not exposed to high temperatures (T>~300°C) during the coating process and the thermal effect did not cause any phase transformation, and this was confirmed using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS). Optical microscope (OM) and SEM analyzes determined that the dominant metal matrix in the coating microstructures was copper and Al₂O₃ particles were homogeneously distributed in the metal matrix. Microbiological corrosion tests were performed using *Pseudomonas aeruginosa* and *Aspergillus niger* reference strains. The results obtained at the end of the incubation period demonstrate that CZA coatings show effective antibacterial activity against bacteria and also provide an antifungal effect by preventing fungus formation. Additionally, an inhibition zone was detected in *Aspergillus niger* medium for CZA coatings and the zone diameter was measured to be 7 mm. These findings indicate that the composition is effective on the microbiological corrosion behavior of coatings and that CZA coatings, in particular, achieve successful results against both bacteria and fungus.

Keywords: 7075 AA, CGDS, MMC Coating, Microbiological Corrosion, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Aspergillus Niger*

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Due to their unique mechanical properties and low density, aluminum and its alloys play a crucial role in the advancement of

various industries such as aerospace, automotive, defense, among others. This makes them ideal for applications requiring a high strength-to-weight ratio [1]. The corrosion morphology of

aluminum and its alloys primarily manifests as a localized corrosion morphology, encompassing prevalent forms of corrosion such as stress corrosion cracking, pitting corrosion, crevice corrosion, galvanic corrosion, and microbiological corrosion [4,5]. Therefore, effectively enhancing the corrosion resistance of AAs poses a significant scientific challenge in aviation research [6]. Both 7075 AA and 2024 AA are widely employed in the structures and critical components of aircraft. The presence of alloying elements in these metals renders them susceptible to localized corrosion while simultaneously leaving them vulnerable to microbiological corrosion [7]. Microbiological corrosion is a mechanism associated with the corrosion of metal surfaces affected by the physiological processes of microorganisms [8]. It can accelerate various forms of corrosion such as general corrosion, pitting corrosion, crevice corrosion, galvanic corrosion, intergranular corrosion, alloy depletion and stress corrosion cracking [9]. Presently, many civilian and military aircraft fuel tanks are manufactured from AAs [10]. Microorganisms are introduced into fuel tanks through airborne contaminants and ingress of water into the tank [11]. The accumulation of water inside fuel tanks triggers the growth of microorganisms, leading to microbiologically induced corrosion in these tank structures [7]. Particularly in the aviation sector, microbiological corrosion has emerged as a significant type of corrosion that is receiving increased attention [12,13].

Traditional surface treatment methods for aluminum and its alloys include electroplating [15-16,17], anodizing [18,19], and PVD/CVD [20]. Various methods have been proposed to prevent aluminum corrosion, such as electroplating with cerium or silane films, cathodic protection using magnesium-rich coatings, organic coatings, conversion coatings, and polymer coatings [21,22]. The use of these methods is gradually being restricted due to their environmental and human health hazards or high equipment requirements. The rise of ceramic materials offers significant ideas for material protection, such as thermal spraying [25] and laser cladding [26,27]. However, such technology is limited to situations where the adhesion of the film to the substrate and the homogeneity of the film thickness are not absolute. Moreover, there is a risk of altering the microstructure of the substrate material due to the thermal and laser processes [28].

The SDGP was developed in the mid-1980s at the Institute of Applied and Theoretical Mechanics of the Russian Academy of Sciences in Siberia by Professor Anatolii Papyrin and his colleagues [29]. The minimization or complete elimination of high-temperature oxidation, evaporation, melting, crystallization, thermal residual stresses and other common detrimental effects of traditional thermal spraying processes make the SDGP process a promising and evolving technique for numerous industrial applications [30].

In the prevention or delay of microbiological corrosion, naturally occurring substances as well as specific biologically active metals such as Ag, Cu, and Zn offer appropriate options for advanced biomaterials with antibacterial properties. Particularly, the use of copper and copper-based alloys as coatings emerges as a prevalent solution. In this regard, various coating methods are feasible [32]. In a study found in the literature, copper coating on AA was conducted using three different thermal spraying methods: plasma spraying, wire arc spraying, and cold spraying. Among these methods, cold spraying emerged with the least amount of surviving *Staphylococcus aureus* after a 2-hour contact period compared to the other methods [33]. Another study investigated the antimicrobial properties of different transition metals such as silver, nickel, zinc, and copper-modified HA/PEEK

coatings against *Staphylococcus aureus*. The results showed that HA-Ni/PEEK, HA-Cu/PEEK, HA-Zn/PEEK, and HA-Ag/PEEK coatings exhibited a lethal effect on the bacterial population in the control solution in increasing order from minimum to maximum. HA-Ag/PEEK demonstrated the highest antibacterial tendency with the least surviving bacterial population [37].

While there is a sufficient level of research examining the general corrosion behavior of coatings produced by the CGDS process in the literature, studies focusing on their microbiological corrosion activities are limited. This study investigates the microbiological corrosion behaviors of Cu-based coatings and explores the influence of coating composition and thickness on these properties.

Materials and Methods

In the experimental investigations, 7075 AA-T651 was employed as the substrate material, characterized by a chemical composition denoted as (0.29% Fe, 0.08% Si, 0.22% Mn, 0.20% Cr, 0.042% Ti, 1.68% Cu, 2.37% Mg, 5.79% Zn and balance Al) and mechanical properties denoted as (yield strength: 521-544 MPa, tensile strength: 579-604 MPa and elongation: % 9.5-12.4). The 7075 AA in sheet form, measuring 500x500x10 mm, was supplied by Seykoç Aluminum Ltd. To ensure consistent surface quality among all specimens and to enhance mechanical bonding through surface activation before the coating process, sandblasting was executed utilizing the Reitel Sanduret-2K sandblasting device (Megadental GmbH). The sandblasting operation was conducted at a pressure of 3.5 bar, employing alumina particles with a size of 250 μm .

In the fabrication of coatings, commercially available CA, Ni-Zn- Al_2O_3 (NZA) and CZA coating powders, featuring particle diameters within the range of approximately 5-70 μm , were employed. These coating powders were procured from DYMET (Obninsk Center for Powder Spraying, Russia) and exhibit a purity exceeding 99%. Throughout the coating production process, CA and CZA powders were utilized individually. Additionally, powder compositions of CNZA15 and CNZA30 were prepared by mechanically blending CA and NZA powders in specific weight ratios.

Particle size distributions of the powders were assessed using a laser particle size distribution device (HORIBA LA-950). The ZEISS GeminiSEM 560 SEM equipped with an array of secondary electron (SE) and backscattered electron (BE) detectors, along with an EDS attachment, was employed to determine powder morphologies. The SEM analyses were carried out using SE and BE methods at magnification levels of 500x-1000x-2500x. To mitigate electron charging resulting from the low electrical conductivity of the powders, a thin gold-palladium conductive film was applied to the specimens using the Quorum SC7620 sputter coater before SEM analysis. Furthermore, powder morphologies were corroborated by conducting semi-quantitative elemental analysis through point EDS and EDS mapping. The crystal phase components and their relative proportions in the powders were ascertained through XRD using the Rigaku D/max-2200/PC series X-ray diffractometer equipped with an SA-HF3 model X-Ray tube (Cu-K α radiation). Peak fitting was applied to identify the crystalline phases by comparing the angular positions of the peaks with reference models in the International Center for Diffraction Data (ICDD) Powder Diffraction File (PDF2). Concurrently, the composition of the coating powders was cross-referenced with the specifications provided by the supplier company using X'pert High Score Plus software.

The coatings were generated using the commercially accessible DYMET-423 (Obninsk Center for Powder Spraying, Russia) low-pressure CGDS equipment. The following parameters were determined to be applied similarly in all experimental sets: compressed air pressure 8 bar, preheating temperature 300 °C, powder feeding rate 0.3 g/s, traverse speed 10 cm/s, stand-off distance 15 mm, The number of spraying steps was determined as 10 passes and 20 passes, respectively. Spraying operations were carried out using a stationary spray gun, and the specimen moved in the x direction. The movement of the specimen in the x direction is in the form of going and returning and 1 going or 1 returning movement of the specimen is considered as 1 pass (spraying step). The Shimadzu HMV microVickers hardness tester was employed to acquire the through-thickness hardness profile of the coatings. Hardness scanning was conducted from the coating towards the substrate, taking into consideration the trace width in cross-section measurements. Out-of-plane indentations were executed on the coating oriented parallel to the substrate surface, employing a peak load of 0.025 kg (245.2 mN) (HV_{0.025}) and an application time of 10 seconds.

To investigate the microstructure throughout the thickness of the coatings, substrates coated through the CGDS process underwent a sequential process involving sectioning, resin encapsulation and final polishing. Sectioning was executed using a SiC precision cutting disc from Cloeren Technology GmbH, affixed to a Struers Labotom-5 manual cutting machine. Following sectioning, a cold mounting process was conducted using epoxy resin (EpoFix from Struers) at ambient temperature without the application of vacuum. Fine grinding was executed using diamond-coated composite thin grinding discs, known for maintaining flatness and ensuring an effective material removal rate. The final stage of fine grinding involved the use of 2000 grit SiC paper. Subsequently, polishing was carried out utilizing 3 µm diamond paste in an alcohol-based lubricant. The concluding polishing step employed a 50 nm colloidal silica suspension. Microstructural investigations were conducted using the Nikon Eclipse ME600 OM and the ZEISS GeminiSEM 560 SEM.

For microbiological corrosion tests, specimens measuring 1x1 cm and comprising 7075 AA, bulk Cu, CA, CNZA15, CNZA30 and CZA coatings were prepared. These specimens underwent sterilization using UV light before being utilized in the tests. Reference strains were selected for the corrosion tests: *Pseudomonas aeruginosa*, a gram-negative bacterium and *Aspergillus niger*, a fungus species. Subsequently, sterile specimens were placed at the center of the plates and the plates containing bacterial samples and fungus samples were incubated for a period of 4 weeks. After incubation, the specimens were cleaned of organism and medium residues. The presence and severity of microbiological corrosion were evaluated visually.

Results and Discussion

These results indicate that the coating powders exhibit particle size distribution ranges consistent with the requirements of the CGDS process. Additionally, it was observed that the highest particle size was measured in NZA powder, while the lowest was in CZA powder. The conducted studies revealed that each coating powder component possesses a distinct morphology and material types were identified through EDS analyses. In this context, it was determined that copper exhibits a dendritic morphology, alumina displays an angular morphology, nickel features a spongy morphology and zinc possesses a spherical morphology. All XRD patterns exhibited matches consistent with the analyzed composition and no unexpected phases were detected. Dominant phases in all coating powders, except for NZA

powder, were identified as Cu and Al₂O₃. In NZA powder, the dominant phases were found to be Ni and Al₂O₃.

Microstructure formations of metal and ceramic components in the coating powder were identified based on regions of different colors in the coating images. The results indicated that the dominant metal matrix in the coating microstructures is copper and Al₂O₃ particles are uniformly distributed in the metal matrix. When evaluating the coating thicknesses, it was observed that the highest coating thicknesses were obtained in CNZA coatings. This observation is particularly associated with the positive contribution of nickel in the NZA powder added to the CA powder, which, during coating production, embeds into the Cu matrix with relatively lower hardness, thereby contributing to an increase in coating thickness. The highest hardness values were obtained in CNZA coatings, attributed to the presence of the Ni component in the coating; the lowest values were found in CZA coatings. Hardness values for all coatings except CNZA30 coatings were below the hardness value of the 7075 AA used as the substrate material. The examined XRD patterns indicated that the phase contents of the powder material and the coating produced with the same powder were similar, with no peaks corresponding to any phase other than the components present in the feed powders.

Upon examining the petri dish specimens after the incubation period, it was observed that dark green CuO (cupric oxide) formation occurred in the bulk Cu, CA, CNZA15, and CNZA30 specimens on the growth medium containing *Pseudomonas aeruginosa*. Particularly, in the petri dish where bulk Cu was present, the color of the growth medium shifted from yellow to dark green. No significant changes were observed for the 7075 AA and CZA specimens. When evaluating the specimens on the growth medium containing *Aspergillus niger*, intense fungus growth was observed around all specimens except for bulk Cu. The antifungal effect and inhibition zone were limited for bulk Cu, while notably impressive results were obtained for the CZA coating.

Following the initial visual examination, the specimens were thoroughly cleaned of microbial residues and growth medium remnants to investigate the effects and severity of the microbiological corrosion phenomenon in detail. In the *P. aeruginosa* environment, microbiological corrosion effects were observed in all specimens except CZA. In the *A. niger* environment, general corrosion effects were observed on the surfaces of the 7075 AA and bulk Cu specimens. However, for Cu-based coatings no signs of corrosion were detected, the coating-substrate interface remained unaffected by corrosion and coating integrity was preserved.

Conclusion

- The average particle size values for CA, NZA, CNZA15, CNZA30 and CZA coating powders are determined as 25.30 µm, 27.28 µm, 25.68 µm, 26.81 µm and 22.33 µm, respectively.
- It has been discerned that each component in the coating powders exhibits a distinct morphology. In this context, copper has been identified to possess a dendritic morphology, aluminum exhibits an angular morphology, nickel displays a spongy morphology and zinc is determined to have a spherical morphology.
- The XRD patterns of the coating powders exhibited matches consistent with the analyzed composition and no unexpected phases were detected. In all coating powders except for NZA, the dominant phases were identified as Cu and Al₂O₃. In NZA powder, the dominant phases were found to be Ni and Al₂O₃. Additionally, as expected, Ni phase was detected in CNZA15 and CNZA30

powders, while Zn phase reached significant intensity values in CZA powder. Quantitative analyses were conducted on coating powders to compare with the manufacturer's specifications. The obtained results indicate that the ingredients and their percentage ratios in the coating powders are consistent with the manufacturer's specifications.

- It has been determined that the dominant metal matrix in the coating microstructures is copper and the Al₂O₃ particles are uniformly distributed within the metal matrix.
- The XRD patterns, microstructure analyses and EDS results have indicated that the phase contents of the powder material and the coatings produced with the same powder are similar. It has been revealed that, due to the inherent nature of the CGDS process, the powders do not undergo high temperatures during the spraying process and there is no thermal effect causing any phase transformation. Simultaneously, no diffraction peaks indicative of oxidation or chemical reaction have been detected.
- The highest coating thickness (277.4 µm) and the highest hardness value (192 HV_{0.025}) were observed in CNZA30 20p coatings, while the lowest coating thickness (37.44 µm) and the lowest hardness value (87 HV_{0.025}) were detected in CZA 10p coatings. Additionally, the number of spraying steps has exerted a positive influence on coating thickness, while it did not lead to a significant change in hardness values.

- The microbiological corrosion analysis results have indicated that, compared to the *A. niger* growth medium, the specimens were more affected in the *P. aeruginosa* growth medium.
- In the *P. aeruginosa* growth medium, the formation of dark green CuO (cupric oxide) was observed in specimens other than 7075 AA and CZA. Specifically, it was noted that the growth medium color changed from yellow to dark green, especially where bulk Cu was present.
- When evaluating the specimens in the *A. niger* growth medium, it was observed that, except for bulk Cu, all other specimens exhibited dense fungus growth in their vicinity. Additionally, in the CZA specimen, an antifungal effect and an inhibition zone were identified, with a measured zone diameter of 7 mm.
- In the *P. aeruginosa* environment, microbiological corrosion effects were observed in all specimens except for CZA. In the *A. niger* environment, general corrosion effects were observed on the surfaces of 7075 AA and bulk Cu specimens. However, no signs of corrosion were detected for any of the Cu-based coatings. Among the coatings, only CZA showed no indication of microbiological corrosion in both bacterial and fungus growth environments, demonstrating the best antibacterial and antifungal effects, which were associated with the significant amount of Zn present in the coating composition.

1. Giriş

Alüminyum ve alaşımları, benzersiz mekanik özellikleri ve düşük yoğunlukları nedeniyle uzay, havacılık, otomotiv, savunma sanayi gibi çeşitli endüstrilerin ilerlemesinde çok önemlidir ve bu da onları yüksek mukavemet-ağırlık oranı gerektiren uygulamalar için ideal kılar [1]. Alüminyum alaşımları uzun zamandır uçak yapılarında kullanılan ana malzemeler olup; yüksek mukavemetli 2XXX alaşımları ve ultra yüksek mukavemetli 7XXX alaşımları en yaygın kullanılanlarıdır [2]. 7XXX alaşımlarının yüksek spesifik mukavemetleri, yüksek spesifik sertlikleri, yüksek toklukları, mükemmel işleme ve kaynak performansları doğrultusunda uçak şasisleri, direkler ve kirişler gibi taşıyıcı bileşenlerdeki yaygın kullanımları onları havacılıkta önemli bir yapısal malzeme haline getirmiştir [3]. Bununla birlikte, yüksek mukavemetli alüminyum alaşımları korozyona karşı hassastır [2].

Alüminyum ve alaşımlarının korozyon morfolojisi esasen lokalize bir korozyon morfolojisidir ve yaygın korozyon biçimleri arasında gerilmeli korozyon çatlağı, çukurcuk korozyonu, aralık korozyonu, galvanik korozyon ve mikrobiyolojik korozyon bulunmaktadır [4,5]. Bu nedenle AA'larının korozyon direncinin etkili bir şekilde nasıl iyileştirileceği, havacılık araştırma alanında önemli bir bilimsel problemdir [6]. 7075 AA ve 2024 AA, uçakların hem yapılarında hem de hassas kısımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metallerdeki alaşım elementlerinin varlığı, onları lokalize korozyona karşı duyarlı hale getirirken aynı zamanda mikrobiyolojik korozyona karşı savunmasız hale getirir [7]. Mikrobiyolojik korozyon, mikroorganizmaların fizyolojik süreçlerinden etkilenen metal yüzeylerin korozyonu ile ilişkilendirilen bir mekanizmadır [8]. Mikrobiyolojik korozyon; genel korozyon, çukurcuk korozyonu, aralık korozyonu, galvanik korozyon, taneler arası korozyon, alaşım giderme ve gerilmeli korozyon çatlağı gibi birçok korozyon biçimini hızlandırabilir [9]. Günümüzde, sivil ve askeri uçak yakıt tanklarının birçoğu AA'lardan üretilmektedir [10]. Mikroorganizmalar yakıt tanklarına havadaki kirleticilerden ve tanka giren su yoluyla sokulur [11]. Yakıt depolarının içinde biriken su mikroorganizmaların büyümesini tetikler ve bu tank yapılarında

mikrobiyolojik korozyona yol açabilir [7]. Özellikle havacılık sektöründe mikrobiyolojik korozyon, dikkat edilmeye başlanan önemli bir korozyon çeşidi haline gelmiştir. Havacılık endüstrisinde, anaerobik kükürt azaltıcı, demir oksitleyici, mangan oksitleyici ve asit üreten bakteriler gibi çeşitli bakteri ve mantar gruplarını içeren jet yakıtları hat sisteminin mikrobiyolojik kontaminasyonu, en az 40 yıldır bir sorun olarak bildirilmiştir [12-13,14].

Alüminyum ve alaşımlarının geleneksel yüzey işleme yöntemleri arasında elektrokaplama [15-16,17], anotlama [18,19] ve PVD / CVD [20] bulunmaktadır. Alüminyum korozyonunu önlemek için seryum veya silan filmleri ile elektrokaplama, Mg açısından zengin bir kaplama kullanarak katodik koruma, organik kaplama, dönüşümlü kaplama ve polimer kaplama gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir [21,22]. Anotlama, korozyondan korunma için en pratik yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Anotlama, alüminyum yüzeyin üzerinde nanogözenekli bir oksit tabakası oluşturur [23,24]. Bahsi geçen yöntemlerin çevre ve insan sağlığına zararları veya yüksek ekipman gereksinimleri nedeniyle yavaş yavaş kullanımları sınırlanmaktadır. Seramik malzemelerin yükselişi, termal püskürtme [25] ve lazerle kaplama [26,27] gibi malzeme koruması için önemli fikirler sunmaktadır. Bu tür bir teknoloji, yalnızca filmin substrat yapışmasının ve film kalınlığının homojenliğinin mutlak olmadığı durumlarda sınırlıdır. Bununla birlikte termal ve lazer işlemlerin beraberinde getirdiği ısı etkileri ile altlık malzemenin iç yapısının değişme riski söz konusudur [28].

SDGP prosesi, 1980'lerin ortalarında Sibirya'daki Rus Bilimler Akademisi'nin Uygulamalı ve Teorik Mekanik Enstitüsü'nde Profesör Anatolii Papyrin ve meslektaşları tarafından geliştirilmiştir [29]. SDGP veya basitçe soğuk püskürtme prosesi, metalik veya dielektrik bir altlığa, sıkıştırılmış bir gazın süpersonik jeti tarafından hızlandırılan küçük (1-50 µm) parçacıkların yüksek hızlı (300-1200 m/s) jetine maruz bırakarak kaplamaların uygulanması sürecidir. Bu noktada yüksek sıcaklık oksidasyonu, buharlaşma, erime, kristalleşme, termal kalıntı gerilmeleri ve geleneksel termal püskürtme

işlemlerinin diğer yaygın zararlı etkilerinin en aza indirilmesi veya tamamen ortadan kaldırılması, SDGP prosesini birçok endüstriyel uygulama için gelişime açık ve umut verici bir teknik haline getirmektedir [30]. Buna ek olarak SDGP prosesi ve elde edilen kaplamalar; yüksek birikme verimi, yüksek birikme hızı, altlığa termal enerji girişinin minimum olması, toz malzemenin erimemesi, yüksek yoğunluk, düşük gözenek, iyi yapışma mukavemeti, basma artık gerilmeleri, çok kalın kaplamaların üretilmesi, faz dönüşümü olmaması, oksitlenme olmaması, tane irileşmesi olmaması, yüksek iletkenlik, yüksek korozyon direnci, yüksek mukavemet ve sertlik gibi avantajlara sahiptir [31].

Mikrobiyolojik korozyonun önlenmesi veya geciktirilmesi ile ilgili olarak doğada bulunan ürünlerin yanı sıra Ag, Cu ve Zn gibi belirli biyoaktif metaller, antibakteriyel ajanlara yönelik gelişmiş biyomateryaller için uygun seçenekler sunmaktadır. Özellikle bakır ve bakır esaslı alaşımların kaplama olarak kullanılması yaygın bir çözüm olarak ön plana çıkmaktadır. Bu noktada farklı kaplama yöntemlerinin kullanımı mümkündür [32]. Literatürde yer alan bir çalışmada AA üzerine bakır kaplama işlemi plazma püskürtme, tel ark püskürtme ve soğuk püskürtme olmak üzere üç farklı termal püskürtme yöntemiyle gerçekleştirmiştir. Soğuk püskürtme, diğer yöntemlere kıyasla 2 saatlik temas sonucunda hayatta kalan en az *Staphylococcus aureus* miktarıyla ön plana çıkmıştır [33]. Diğer bir çalışmada altlık üzerine elektrokaplama yoluyla bakır gözenekli malzemeler hazırlanmıştır. Sonuçlar, bakır gözenekli malzemelerin *Escherichia coli*'ye karşı çok güçlü antibakteriyel aktivite sergilediğini göstermiştir [34]. Bir başka çalışmada bakır, bakır alaşımları (CuNi35, CuSn10) ve Cu-TiO₂10 bakır kompozit kaplamalar plazma püskürtme yoluyla altlık üzerine biriktirilmiştir. Tüm kaplamaların özellikle Gram-negatif bakteriler türlerine karşı yeterli antibakteriyel aktivite gösterdiği doğrulanmıştır [35]. Benzer çalışma grubu tarafından mikrobiyolojik korozyonun önlenmesi veya geciktirilmesine yönelik 3 farklı çalışma yürütülmüştür. İlk çalışmada farklı oranlarda Al/ZnO tozu kullanılarak SDGP prosesi ile Al/ZnO kaplamalar elde edilmiş, toz besleme stoğu ve kaplamadaki ZnO nanotoz konsantrasyonunun artmasıyla antibakteriyel aktivitede önemli bir artışın meydana geldiği tespit edilmiştir [36]. Diğer çalışmada gümüş, nikel, çinko ve bakır ile değiştirilmiş HA/PEEK kaplamalar gibi farklı geçiş metallerinin *Staphylococcus aureus*'a karşı antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Numunelerin kontrol çözeltisine karşı öldürücü etkisi minimumdan maksimuma olmak üzere sırasıyla HA-Ni/PEEK, HA-Cu/PEEK, HA-Zn/PEEK, HA-Ag/PEEK şeklinde sonuçlanmış, HA-Ag PEEK hayatta kalan en az bakteri popülasyonu ile maksimum antibakteriyel eğilim sergilemiştir [37]. Son çalışmada 6061 substratı üzerine soğuk püskürtme ZnO/Titanyum kompozit kaplamanın biyoyumluluğu ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Biyoyumluluk testi için osteoblast hücresi, antibakteriyel çalışmada ise *Escherichia coli* (DH5 α) kullanılmıştır. ZnO/Ti kaplamaların *E. coli*'ye karşı önemli antibakteriyel etkiler sağladığı ve ZnO konsantrasyonunun artmasıyla hücre canlılığının azaldığı tespit edilmiştir [38] Literatürde yer alan bir başka çalışmada antimikrobiyal uygulamalar için geleneksel ve nanomalzeme bakır soğuk sprey yüzeylerindeki korozyonun etkisi araştırılmıştır. Nanomalzeme Cu, geleneksel Cu'ya göre daha küçük tane boyutuna ve dolayısıyla daha büyük tane sınırlarına sahip olduğu için korozyon hızına katkıda bulunan iyon salınımının artmasına yol açmıştır. Geleneksel Cu ile karşılaştırıldığında nanomalzeme Cu'nun iyon salınımının ve korozyon hızının artmasının, *Influenza A* Virüsünün temasla öldürülmesinde artan antimikrobiyal etkinliğine doğrudan katkıda bulunduğu anlaşılmıştır [39].

Literatürde SDGP prosesi ile üretilen kaplamaların genel korozyon davranışlarının incelenmesine yönelik yeterli düzeyde çalışma mevcuttur. Bununla birlikte mikrobiyolojik korozyon etkinliklerine yönelik yürütülen çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmada Cu esaslı kaplamaların mikrobiyolojik korozyon davranışları incelenmiş, ayrıca kaplama kompozisyonunun ve kaplama kalınlığının söz konusu özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Numune hazırlama

Altlık malzeme olarak % kimyasal bileşimi (0,29 Fe, 0,08 Si, 0,22 Mn, 0,20 Cr, 0,042 Ti, 1,68 Cu, 2,37 Mg, 5,79 Zn ve geriye kalan Al) ve mekanik özellikleri (akma mukavemeti: 521-544 MPa, çekme mukavemeti: 579-604 MPa ve uzama: % 9,5-12,4) şeklinde olan 7075-T651 AA kullanılmıştır. Levha formundaki 7075 AA, 500x500x10 mm ölçülerinde Seykoç Alüminyum Ltd. tarafından tedarik edilmiştir. Numunelerin kaplama tezgahına uygun bir şekilde montajının yapılabilmesi için tedarik edilen levha formundaki 7075 AA, lazer kesim ile yaklaşık ölçülerde kesilmiş ve tel erezyon ile final ölçülerine (41,5x41,5x2mm) getirilerek hassas bir şekilde hazırlanmıştır. Tüm numunelerin benzer bir yüzey kalitesine sahip olması, kaplama işlemi öncesinde yüzeyin etkinleştirilmesi ve mekanik bağlanmanın artırılması için Reitel Sanduret-2K (Megadental GmbH) kumlama cihazı ile kumlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kumlama işlemi 3,5 bar basınç ve 250 μ m boyutundaki alümina partikülleri ile yürütülmüştür. Kumlama işlemi sonrası numunelerin yüzey pürüzlüğü Ra: 1,90 μ m ve Rz: 14,4 μ m olarak tespit edilmiştir.

2.2. Toz hazırlama

Bu çalışma kapsamında ticari olarak temin edilebilen, partikül çapı ~5-70 μ m arasında değişiklik gösteren, DYMET Ltd. (Obninsk Toz Püskürtme Merkezi, Rusya) tarafından tedarik edilen ve %99'dan daha yüksek saflığa sahip Cu-Al₂O₃ (CA), Ni-Zn-Al₂O₃ (NZA) ve Cu-Zn-Al₂O₃ (CZA) kaplama tozları kullanılmıştır. Kaplama üretimleri esnasında CA ve CZA tozları tek başına kullanılmış, buna ek olarak ağırlıkça belirli oranlardaki CA ve NZA tozları mekanik olarak karıştırılarak %85 Cu-Al₂O₃+%15 Ni-Zn-Al₂O₃ (CNZA15) ve %70 Cu-Al₂O₃+%30 Ni-Zn-Al₂O₃ (CNZA30) toz kompozisyonları hazırlanmıştır.

2.3. Kaplama prosesi

Kaplamaların üretilmesinde ticari olarak temin edilebilen DYMET-423 (Obninsk Toz Püskürtme Merkezi, Rusya) düşük basınç SDGP ekipmanı kullanılmıştır. Püskürtme işlemi esnasında uygulanan proses parametreleri; sıkıştırılmış hava basıncı 8 bar, ön ısıtma sıcaklığı 300 °C, toz besleme hızı 0,3 g/s, nozül hareket hızı 10 cm/s, püskürtme mesafesi 15 mm, püskürtme adım sayısı 10 tur (10t) ve 20 tur (20t) olarak belirlenmiştir. Püskürtme işlemleri nozül sabit, numune yatay yönde hareketli olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Numunenin yatay yöndeki hareketi gidiş ve dönüş şeklinde olup, numunenin tamamladığı 1 gidiş veya 1 dönüş hareketi 1 tur (püskürtme adım sayısı) olarak kabul edilmiştir. Toz kompozisyonu, püskürtme adım sayısı ve kaplama bilgilerini içeren deney setleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Cu esaslı kaplamaların üretimine yönelik hazırlanan deney setleri.**Table 1.** Experimental sets considered in the production of Cu-based coatings.

Deney Seti	Toz kompozisyonu	Püskürtme adım sayısı (tur)	Kaplama
1	Cu-Al ₂ O ₃	10	CA 10t
2	Cu-Al ₂ O ₃	20	CA 20t
3	%85 Cu-Al ₂ O ₃ +%15 Ni-Zn Al ₂ O ₃	10	CNZA15 10t
4	%85 Cu-Al ₂ O ₃ +%15 Ni-Zn Al ₂ O ₃	20	CNZA15 20t
5	%70 Cu-Al ₂ O ₃ +%30 Ni-Zn Al ₂ O ₃	10	CNZA30 10t
6	%70 Cu-Al ₂ O ₃ +%30 Ni-Zn Al ₂ O ₃	20	CNZA30 20t
7	Cu-Zn-Al ₂ O ₃	10	CZA 10t
8	Cu-Zn-Al ₂ O ₃	20	CZA 20t

2.4. Toz karakterizasyonu

Kaplama tozlarının partikül boyut dağılımları, lazer partikül boyut dağılım cihazı (HORIBA LA-950) ile ölçülmüştür. Toz morfolojilerinin tespiti için ZEISS GeminiSEM 560 SEM kullanılmış, 500x-1000x-2500x büyütmedeki çalışmalar ikincil elektron ve geri saçılmış elektron yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kaplama tozları için EDS haritalama ve noktasal EDS ile yarı kantitatif elementel analiz yürütülmüş ve toz morfolojilerinin hangi bileşene ait olduğu doğrulanmıştır. Tozların kristal faz bileşenleri ve bunların bağlı miktarları, XRD analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Bu çalışmada tozların faz bileşenleri, SA-HF3 model X-Ray tüpü (Cu-K α radyasyonu) ile donatılmış Rigaku D/max-2200/PC serisi X-ışını difraktometresi kullanılarak incelenmiştir. XRD spektrumunun kaydedilmesinden sonra, piklerin açıl konumları uluslararası difraksiyon data merkezi (ICDD) toz kırınımı dosyasındaki (PDF2) referans modelleriyle karşılaştırılarak mevcut kristal fazları tanımlamak için pik uydurma yapılmıştır. Aynı zamanda kaplama tozlarının kompozisyonu X'pert High Score Plus yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

2.5. Kaplama karakterizasyonu

Kaplamaların kalınlık boyunca mikro yapısını incelemek için SDGP ile kaplanmış altıklar kesitlere ayrılmış, reçineye alınmış ve son olarak parlatılmıştır. Kesit alma işlemi, Struers Labotom-5 manuel kesme makinesine monte edilmiş SiC hassas kesme diski (Cloeren Technology GmbH) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesit alma sonrasında, epoksi reçine (Struers, EpoFix) ile soğuk kalıba alma işlemi, vakum uygulanmadan ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, düzgünlüğü koruyan ve iyi bir malzeme kaldırma oranı sağlayan kompozit ince taşlama diskleri üzerinde elmas kullanılarak hassas zımparalama gerçekleştirilmiştir. Hassas zımparalama 2000 grit SiC kağıtla tamamlanmıştır. Daha sonra alkol bazlı bir yağlayıcı içinde 3 μ m elmas pasta kullanılarak parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Final parlatma işlemi 50 nm kolloidal silika süspansiyonu ile yapılmıştır.

Mikroyapısal inceleme için Nikon Eclipse ME600 OM ve ZEISS GeminiSEM 560 SEM kullanılmıştır. Üretilen kaplamalar açık gözenek içeren pürüzlü bir üst yüzeye sahip olduğundan, OM ve SEM ile kaplamaların yalnızca parlatılmış kesitleri incelenmiştir.

OM ile incelemelerde 100x, 200x ve 500x büyütme mikroyapı görselleri elde edilmiş, SEM incelemelerinde ise 500x ve 1000x büyütmede çalışmalar yürütülmüştür. Ayrıca üretilen kaplamalar için EDS haritalama ve noktasal EDS ile yarı kantitatif elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların kalınlık boyunca sertlik profilini elde etmek için Shimadzu HMV mikroVickers sertlik test cihazı kullanılmıştır. Altlık yüzeyine paralel yönlendirilmiş kaplama üzerinde 0,025 kg (245,2 mN) (HV_{0.025}) bir pik yükünde ve 10 saniye uygulama süresiyle indentasyon yapılmıştır. Kaplamaların kristal faz bileşenleri ve bunların bağlı miktarları, XRD metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, kaplamaların faz bileşenleri, SA-HF3 model X-Ray tüpü (Cu-K α radyasyonu) ile donatılmış Rigaku D/max-2200/PC serisi X-ışını difraktometresi kullanılarak incelenmiştir. XRD spektrumunun kaydedilmesinden sonra, piklerin açıl konumları uluslararası difraksiyon data merkezi (ICDD) toz kırınımı dosyasındaki (PDF2) referans modelleriyle karşılaştırılarak mevcut kristal fazları tanımlamak için pik uydurma yapılmıştır.

2.6. Mikrobiyolojik korozyon testleri

Mikrobiyolojik korozyon testleri için 1x1 cm ölçülerinde 7075 AA, saf Cu plaka ve Cu esaslı kaplamalardan oluşan numuneler hazırlanmıştır. Mikrobiyolojik korozyon testlerine saf Cu plaka da dahil edilerek kaplama & saf malzeme konfigürasyonlarının korozyon üzerinde ne derecede fark yarattığının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Askeri veya sivil uçakların korozyon kaynaklı bozulmasına ilişkin çok sayıda rapor, bu durumun yakıt depolama tankları ve uçak kanadı tanklarının içindeki kontaminasyondan kaynaklanan mikrobiyolojik büyümeyle ilişkili olduğunu ortaya çıkarmıştır [7]. Literatürde yer alan bir çalışmada jet yakıtı ortamında gelişen yaygın mikroorganizmalar tespit edilmiş ve Tablo 2'de verilmiştir [40]. Tablo 2'de yer alan bakteri ve funguslar göz önünde bulundurularak korozyon testlerinde bir gram negatif bakteri olan *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 ve bir küf türü olan *Aspergillus niger* ATCC 6275 referans strainleri kullanılmıştır. *P. aeruginosa* Trytic Soy Agar (TSA, Merck, pH:7,3) besiyerinde 37 °C'de 24 saat geliştirilmiş ve fosfat tamponu (PBS, pH:7,2) kullanılarak süspansiyon hazırlanmıştır. Süspansiyonun yoğunluğu densitometre ile 0,5 McFarland değerine ayarlanmıştır. *A. niger* Malt Extract Agar (MEA, Merck, pH:5,6) besiyerinde 25 °C'de 7 gün geliştirilmiş ve 10⁶ spor/mL olacak şekilde Thoma lamı yardımıyla spor süspansiyonu hazırlanmıştır. Önceden dökülerek katılaştırılmış Trytic Soy Agar plaklarına *P. aeruginosa* süspansiyonundan, Malt Extract Agar plaklarına ise *A. niger* spor süspansiyonundan 100 μ L aktararak L baget ile yayılmıştır. Oda sıcaklığında 30 dk bekletilerek süspansiyonların besiyerine difüze olması sağlanmıştır. Ardından steril numuneler petrilere merkezine yerleştirilerek bakteri içeren petrilere 37 °C'de, küf içeren petrilere ise 25 °C'de 4 hafta boyunca inkübasyona bırakılmıştır.

Tablo 2. Jet yakıtı ortamında yaygın olarak görülen mikroorganizmalar [40].**Table 2.** Microorganisms commonly observed in the jet fuel environment [40].

Bakteri	Fungi	Maya
<i>Bacillus</i>	<i>Hormoconis resiniae</i>	<i>Candida</i>
<i>Micrococcus</i>	<i>Aspergillus</i>	
<i>Pseudomonas</i>	<i>Fusarium</i>	
<i>Arthrobacter</i>	<i>Penicillium</i>	

3. Bulgular ve Tartışma

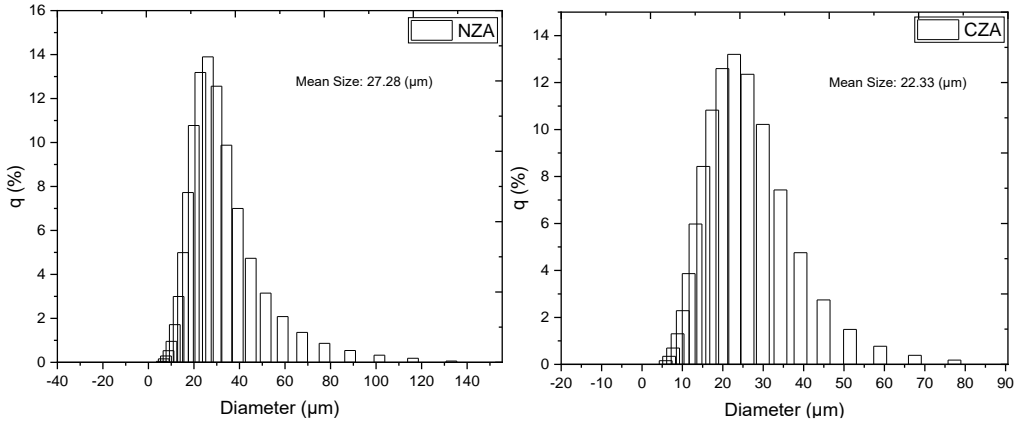
3.1. Kaplama tozlarının karakterizasyonu

Partikül boyut dağılım analizleri en az 3 tekrarlı ölçümler sonucunda gerçekleştirilmiş, CA, NZA, CNZA15, CNZA30 ve CZA kaplama tozları için ortalama partikül boyut değerleri sırasıyla 25,30 μm , 27,28 μm , 25,68 μm , 26,81 μm ve 22,33 μm olarak tespit edilmiştir. Partikül boyutunun en yüksek NZA tozunda, en düşük ise CZA tozunda olduğu belirlenmiş ve bu tozlara ait partikül boyut dağılım grafikleri Şekil 1’de verilmiştir.

Kaplama tozlarına yönelik SEM analizleri yürütülmüş, kaplama tozlarındaki her bir bileşenin farklı toz morfolojisine sahip olduğu ortaya çıkarılmış, EDS haritalama ve noktasal EDS ile

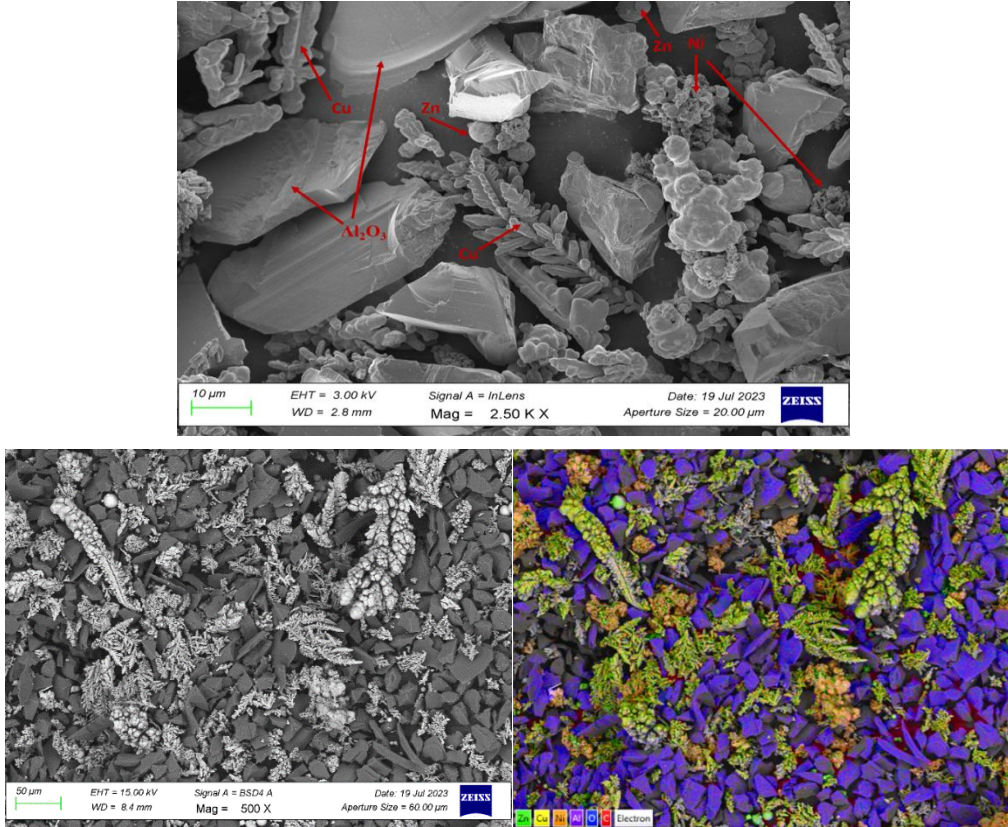
malzeme türleri belirlenmiştir. Buna göre bakırın dentritik bir morfolojiye, alüminanın köşeli bir morfolojiye, nikelin süngersi bir morfolojiye ve çinkonun küresel bir morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan kaplama tozları arasında tüm bileşenleri içeren CNZA30 tozuna ait SEM görüntüleri ve EDS haritalama çıktıları örnek olarak Şekil 2’de verilmiştir.

Ayrıca kaplama tozları ile ilgili olarak yürütülen noktasal EDS çalışması sonucunda toz kompozisyonları içerisinde yer alan her bir bileşen ve sahip olduğu morfoloji doğrulanmış, bu çalışmada kullanılan kaplama tozları arasında tüm bileşenleri içeren CNZA30 tozuna ait analiz çıktısı örnek olarak Şekil 3’te verilmiştir.



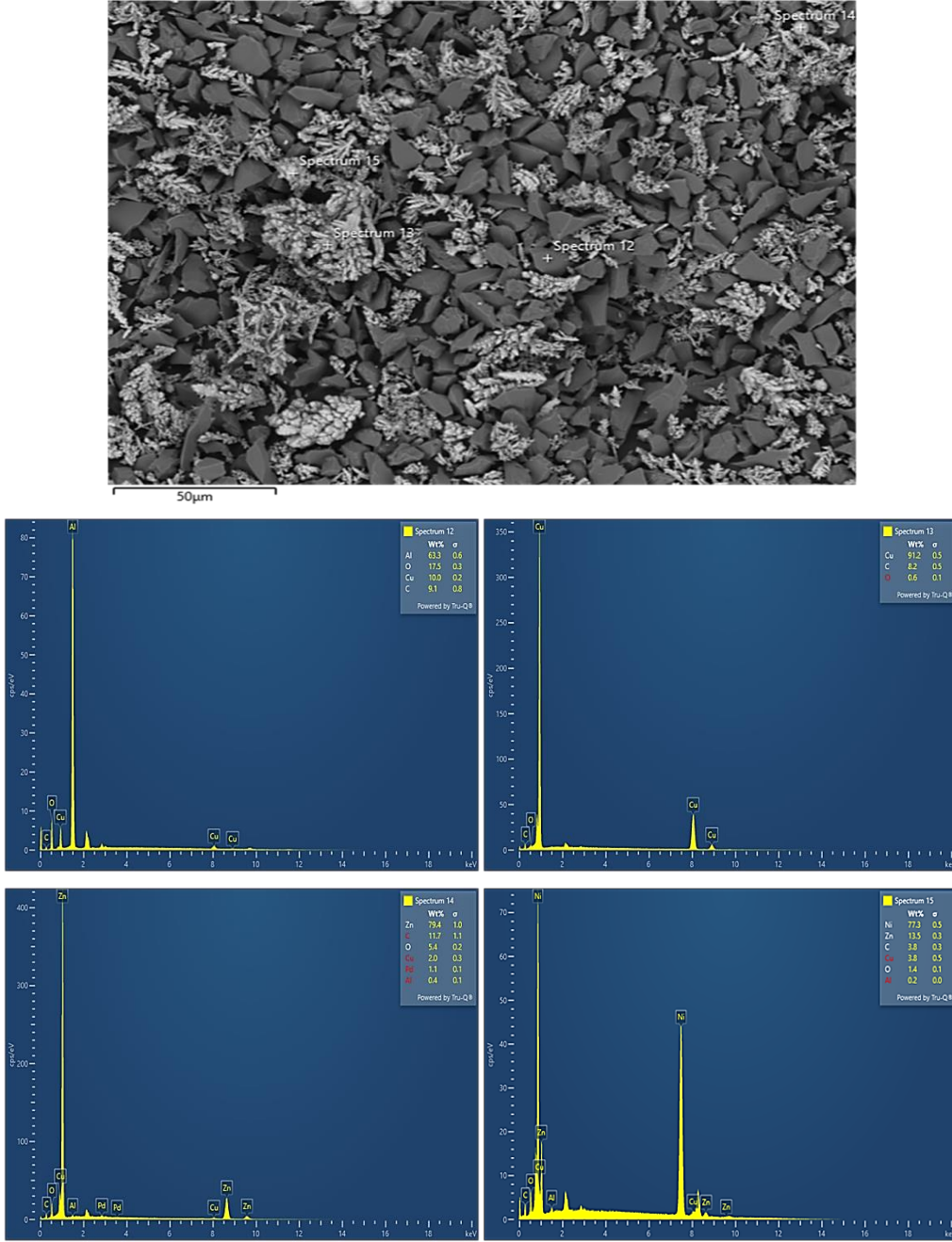
Şekil 1. NZA ve CZA tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri.

Figure 1. Particle size distribution graphs of NZA and CZA coating powder.



Şekil 2. CNZA30 tozuna ait SEM görüntüleri ve EDS haritalama çıktıları.

Figure 2. SEM images and EDS mapping outputs of CNZA30 coating powder.

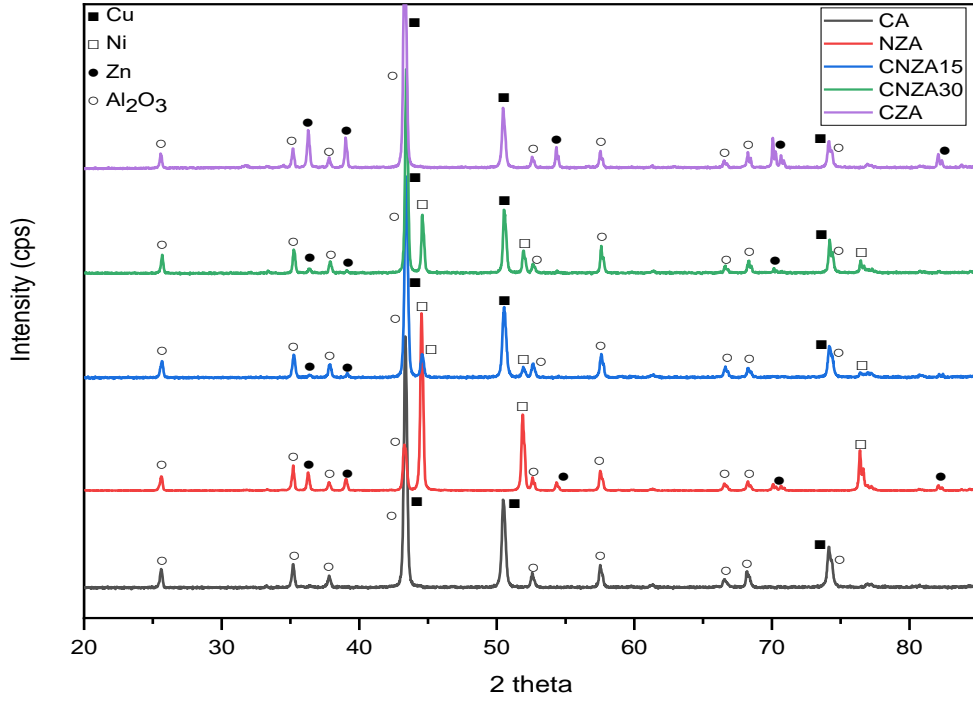


Şekil 3. CNZA30 tozuna ait noktasal EDS çıktıları.

Figure 3. Results of point EDS analysis for CNZA30 powder.

Kaplama tozlarına ait XRD paternleri Şekil 4'te verilmiştir. Tüm paternler analiz edilen bileşime uygun olarak eşleşme göstermiş ve beklenenin haricinde bir faz tespit edilmemiştir. NZA tozu dışındaki tüm kaplama tozlarında baskın fazların Cu ve Al₂O₃ olduğu, NZA tozunda ise baskın fazların Ni ve Al₂O₃ olduğu görülmüştür. Aynı zamanda CNZA15 ve CNZA30 tozlarında

beklenildiği üzere Ni fazı belirlenmiş, CZA tozunda Zn fazı daha yüksek şiddet değerlerinde tespit edilmiştir. Ayrıca kaplama tozlarının kantitatif analizleri gerçekleştirilmiş ve toz kompozisyonu içerisinde yer alan bileşenlerin yüzdesel oranları tespit edilerek Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 4. CA, NZA, CNZA15, CNZA30 ve CZA tozlarının XRD paternleri.

Figure 4. XRD patterns of CA, NZA, CNZA15, CNZA30 and CZA coating powders.

Tablo 3. CA, NZA, CNZA15, CNZA30 ve CZA kaplama tozlarına ait kantitatif analiz sonuçları.

Table 3. Quantitative analysis results for CA, NZA, CNZA15, CNZA30 ve CZA coating powders.

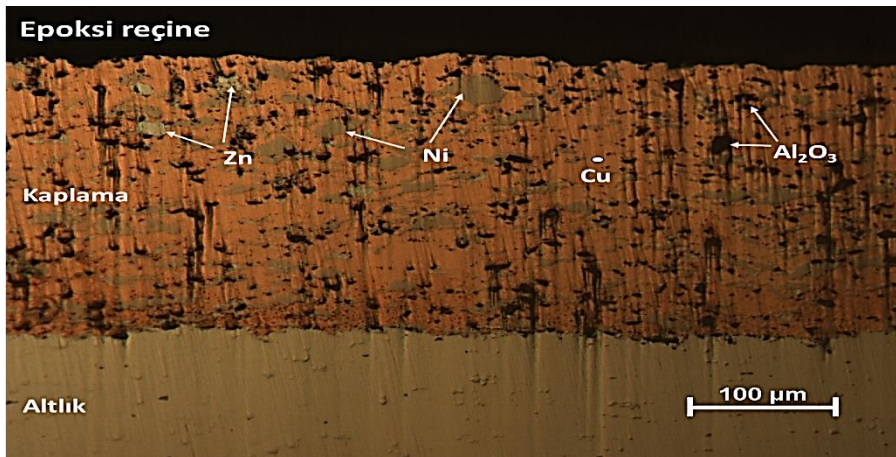
Kaplama Tozları	Toz Bileşenleri (%)			
	Cu	Ni	Zn	Al ₂ O ₃
CA	50	-	-	50
NZA	-	50	10	40
CNZA15	42,5	6	1,7	49,8
CNZA30	37,7	14,7	2,3	45,3
CZA	35	-	25	40

3.2. Cu esaslı MMK kaplamaların karakterizasyonu

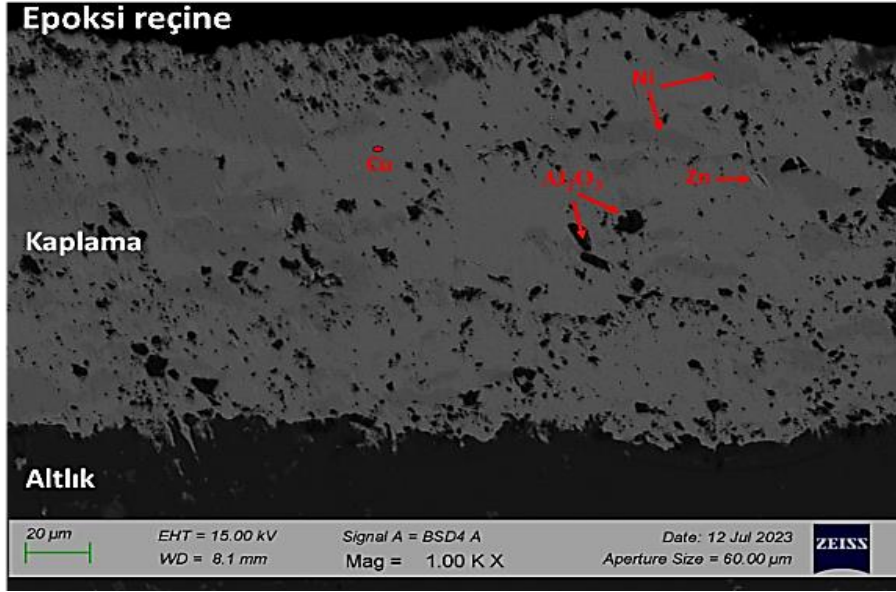
Cu esaslı kaplamaların mikroyapı incelemeleri OM ve SEM analizleri doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntülerde kaplama tozunda yer alan metal ve seramik

bileşenlere ait mikro yapı oluşumları farklı renkteki bölgelerden yola çıkılarak tespit edilmiştir. Sonuçlar kaplama mikroyapılarında baskın metal matrisin bakır olduğunu ve Al₂O₃ partiküllerinin metal matrisine homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Kaplamalara ait OM görüntülerinde turuncu bölgelerin Cu, siyah bölgelerin Al₂O₃, haki renkli bölgelerin Ni ve açık yeşil bölgelerin Zn olduğu belirlenmiştir. Kaplamalara ait SEM görüntülerinde ise açık gri renkteki bölgelerin Cu, siyah bölgelerin Al₂O₃, koyu gri bölgelerin Ni ve beyaz bölgelerin Zn olduğu tespit edilmiştir. Tüm mikroyapı bileşenlerini içeren CNZA30 20t kaplamasına ait 200x büyütmedeki OM görüntüsü (Şekil 5a) ve 1000x büyütmedeki SEM görüntüsü (Şekil 5b) örnek olarak Şekil 5'te verilmiştir.

Ayrıca karakterize edilen kaplamalar ile ilgili olarak noktasal EDS çalışması yürütülmüş ve mikro yapı incelemelerinde ortaya çıkan farklı renkteki bölgelerin hangi bileşene ait olduğu doğrulanmıştır. Kaplamalar arasında farklı renkteki tüm mikro yapı bileşenlerini içeren CNZA30 20t kaplamasına ait analiz çıktısı örnek olarak Şekil 6'da verilmiştir.



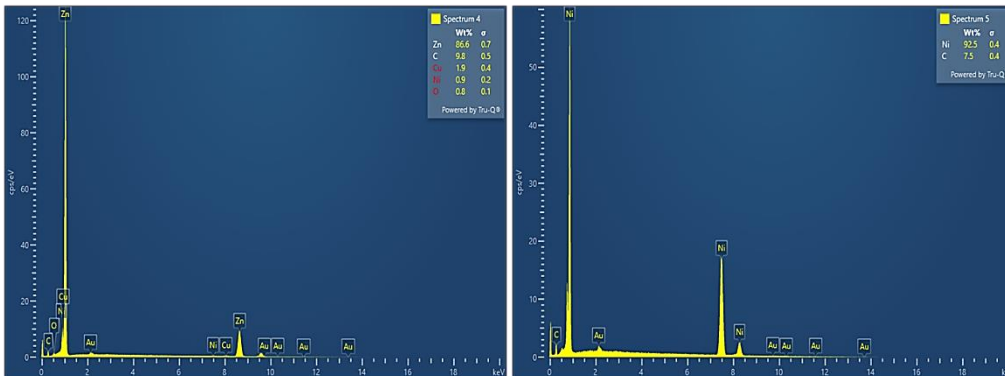
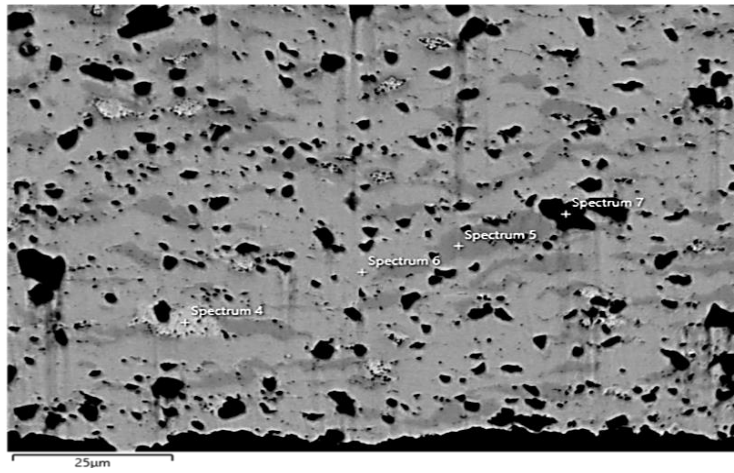
(a)

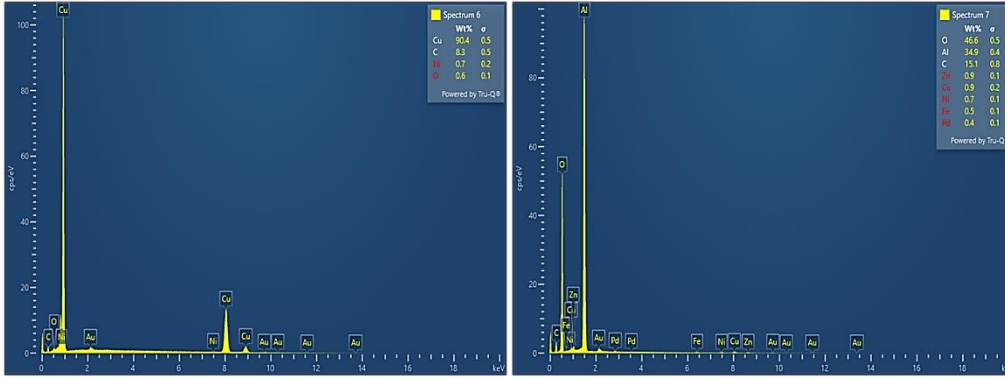


(b)

Şekil 5. CNZA30 20t kaplamasına ait mikroskop görüntüleri: (a) OM ve (b) SEM.

Figure 5. Microscopic images of the CNZA30 20p coating: (a) OM ve (b) SEM.





Şekil 6. CNZA30 20t kaplamasına ait noktasal EDS çıktıları.

Figure 6. Results of point EDS analysis for CNZA30 20p coating .

Kaplama kalınlıkları ile ilgili olarak hem OM hem de SEM incelemelerinde 7 farklı bölgeden ölçüm alınmış, bu ölçümlerin sonuçları maksimum, minimum ve ortalama değerler olacak şekilde Tablo 4'te verilmiştir. Kaplama kalınlıkları değerlendirildiğinde en yüksek kaplama kalınlıklarının CNZA kaplamalarında elde edildiği görülmüştür. Bu durum özellikle CA tozu içerisine ilave edilen NZA tozundaki nikelin kaplama üretimi esnasında nispeten daha düşük sertlik değerine sahip Cu matrisi içerisine gömülerek kaplama kalınlığına pozitif yönde katkı sağlaması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca püskürtme adım sayısı ile kaplama kalınlığının doğru orantılı olarak değişim gösterdiği bulunmuş, literatürde de benzer bulgulara ulaşılmıştır [41,42].

Tablo 4. Cu esaslı kaplamalara ait kalınlık ölçüm sonuçları.

Table 4. Thickness measurement results for Cu-based coatings.

Kaplama	Kalınlık Ölçümü (µm)		
	Min.	Maks.	Ort.
CA 10t	32	49	38,51
CA 20t	46,5	54,7	50,99
CNZA15 10t	54	76	70,02
CNZA15 20t	86,1	116,9	100,1
CNZA30 10t	79,2	99,9	92,2
CNZA30 20t	273,4	284	277,4
CZA 10t	30,2	49,6	37,44
CZA 20t	79,8	96,8	89,32

Sertlik ölçümleri en az 5 farklı bölgeden alınan ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri esnasında karşılaşılan en büyük zorluk sertlik izinin isabet ettiği bölgedeki yumuşak metal matris ile sert seramik partikül dağılımındaki farklılaşma olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla ölçüm değerlerinde bölgesel olarak dramatik değişimlerin meydana gelebilmesi mümkün olmuştur. Bu ölçümlere dair minimum, maksimum ve ortalama değerler Tablo 5'te verilmiştir. Buna göre en yüksek sertlik değerleri kaplama bünyesindeki Ni bileşeninin varlığı ile ilişkili olarak CNZA kaplamalarında, en düşük değerler ise CZA kaplamalarında tespit edilmiştir. CNZA30 kaplamaları dışındaki tüm kaplamaların sertlik değerleri, altlık malzemesi olarak seçilen 7075 AA'nın sertlik değerinin altında kalmıştır. Cu esaslı soğuk püskürtme kaplamalarına yönelik literatürde bulunan teorik sertlik değeri incelendiğinde sertlik değerlerinin 110-180

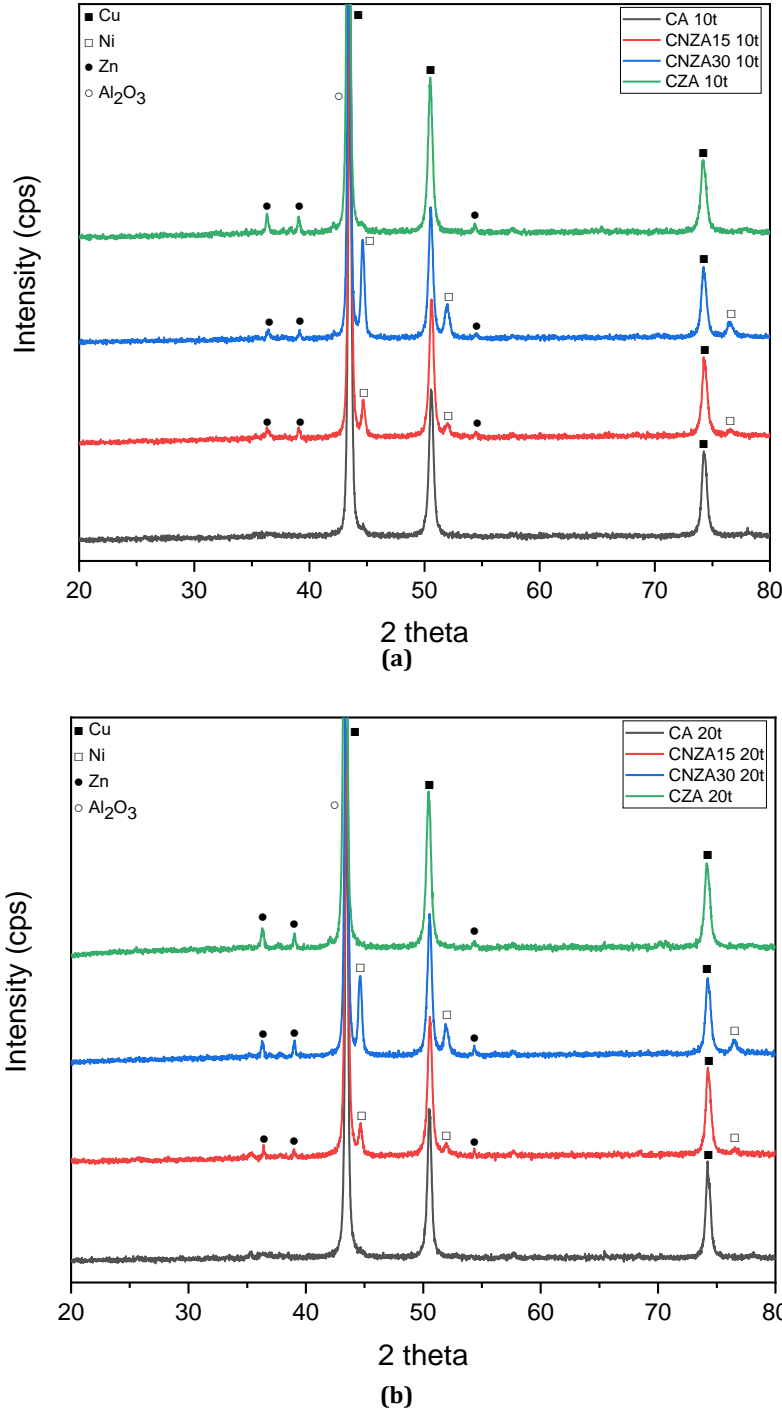
HV arasında değişim gösterdiği bulunmuş, sonuçlar Ni içerikli kaplamaların daha yüksek sertlik değerlerine sahip olduğunu doğrulamıştır [43,44].

Tablo 5. 7075 AA ve Cu esaslı kaplamalara ait Vickers sertlik değerleri.

Table 5. Vickers hardness values for the 7075 AA and Cu-based coatings.

Numune	HV _{0,025}		
	Min.	Maks.	Ort.
7075 AA	179	186	183
CA 10t	141	150	145
CA 20t	146	154	150
CNZA15 10t	145	157	151
CNZA15 20t	144	173	158
CNZA30 10t	165	210	187
CNZA30 20t	166	218	192
CZA 10t	82	92	87
CZA 20t	95	103	99

CA, CNZA15, CNZA30 ve CZA kaplamalarına ait XRD paternleri Şekil 7'de verilmiştir. XRD paternleri püskürtme adım sayısı 10t veya 20t olacak şekilde gruplandırılarak ayrı ayrı sunulmuştur. Elde edilen XRD paternleri incelendiğinde toz malzeme ve aynı tozla üretilen kaplama faz içeriklerinin birbiriyle benzer olduğu, besleme tozlarında bulunan bileşenlerin dışında herhangi bir faza ait pikin bulunmadığı görülmüştür. Dolayısıyla SDGP prosesinin doğası gereği püskürtme işlemi sırasında tozların yüksek sıcaklıklara maruz kalmadığı ve termal etkinin herhangi faz dönüşümüne neden olmadığı sonucu ortaya çıkarılmıştır. Aynı zamanda oksidasyonu veya kimyasal reaksiyonu işaret eden herhangi bir difraksiyon piki tespit edilmemiştir. XRD paternleri tüm kaplamalar için baskın faz içeriğinin Cu ve Al₂O₃ olduğunu ve püskürtme adım sayısının kaplamaların faz içerikleri üzerinde bir etkisinin olmadığını göstermiştir. CNZA15 ve CNZA30 kaplamaları için Ni fazı ayırt edici olmuş ve tespit edilmiştir. İlave olarak piklerin şiddet değerleri göz önünde bulundurulduğunda besleme tozundaki miktarları ile paralel olarak CNZA30 kaplamasında Ni fazı, CZA kaplamasında ise Zn fazı daha yüksek şiddet değerleri ile belirlenmiştir. XRD sonuçları mikroyapı analizlerini ve EDS sonuçlarını doğrulamıştır.



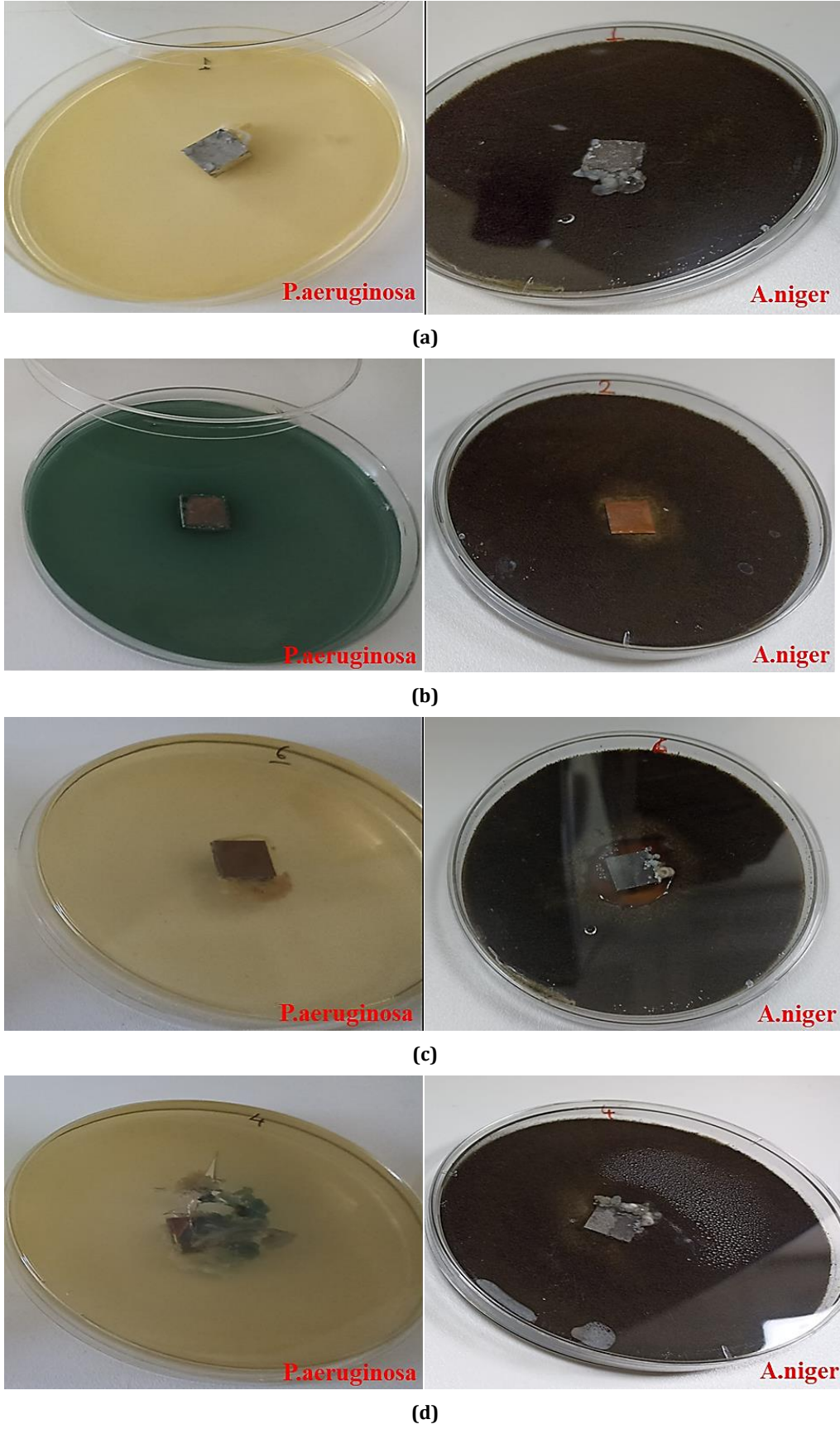
Şekil 7. Cu esaslı kaplamaların XRD paternleri: (a) 10 tur ve (b) 20 tur.

Figure 7. XRD patterns of Cu-based coatings: (a) 10 passes (b) 20 passes.

3.3. Cu esaslı kaplamaların mikrobiyolojik korozyon davranışları

Altlık malzeme 7075 AA, saf Cu plaka, CA, CNZA15, CNZA30 ve CZA numunelerinin Gram-negatif bakteri (*P.aeruginosa*) ve bir küf türü (*A.niger*) içeren petriyelerdeki inkübasyon süresi 4 hafta sonunda tamamlanmıştır. Numuneler petriden çıkarılmadan önce incelendiğinde 7075 AA, saf Cu plaka ve Cu esaslı kaplamaların bu süreç içerisinde farklı davranış sergilediği tespit

edilmiştir. Cu esaslı kaplamalar kendi aralarında değerlendirildiğinde CZA hariç tüm kaplamaların benzer davranışları sergilediği, bununla birlikte CZA kaplaması için farklı oluşumların söz konusu olduğu görülmüştür. Bu bağlamda 7075 AA, saf Cu plaka, CZA ve diğer Cu esaslı kaplamalar (CA-CNZA15-CNZA30) gruplandırılarak inkübasyon süresi sonunda petriyelerin numuneler çıkarılmadan önceki görselleri Şekil 8'de verilmiştir.



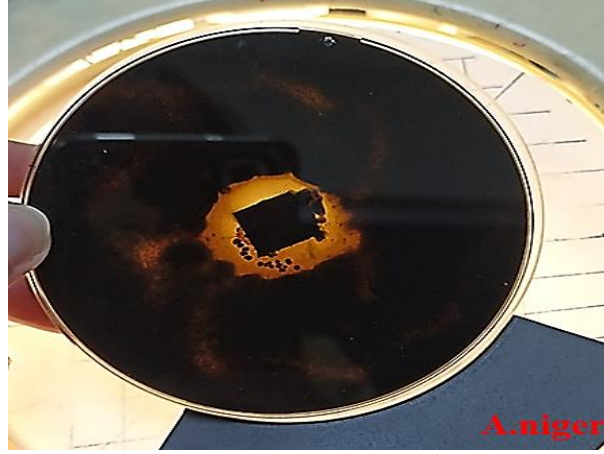
Şekil 8. İnkübasyon süresi sonunda petri görselleri: (a) 7075 AA, (b) Saf Cu plaka, (c) CZA ve (d) Cu esaslı kaplamalar (diğer).

Figure 8. Petri dish images at the end of the incubation period: (a) 7075 AA, (b) Bulk Cu, (c) CZA and (d) Cu-based coatings (others).

İnkübasyon süresi sonrası petri örnekleri incelendiğinde *P.aeruginosa* içeren TSA besiyerindeki saf Cu plaka (Şekil 8-b) ve CZA dışındaki Cu esaslı kaplamalarda (Şekil 8-d) koyu yeşil renkte Bakır (II) Oksit (CuO) oluşumunun meydana geldiği görülmüştür. Özellikle saf Cu plakanın yer aldığı petride besiyeri renginin sarı renkten koyu yeşil renge dönüşüm gösterdiği tespit edilmiştir. CZA dışındaki Cu esaslı kaplamalar için besiyeri renginde bir değişim olmazken, oksit oluşumu numune yüzeyinde başlayıp besiyeri geneline yayılmamıştır. 7075 AA (Şekil 8-a) ve CZA (Şekil 8-c) numuneleri için belirgin bir değişim gözlenmemiş, CZA numunesi Cu içermesine rağmen CuO oluşumuna yönelik bir belirtiyeye rastlanmaması dikkat çekmiştir. *A.niger* içeren MEA besiyerindeki numuneler değerlendirildiğinde saf Cu plaka haricindeki tüm numunelerin

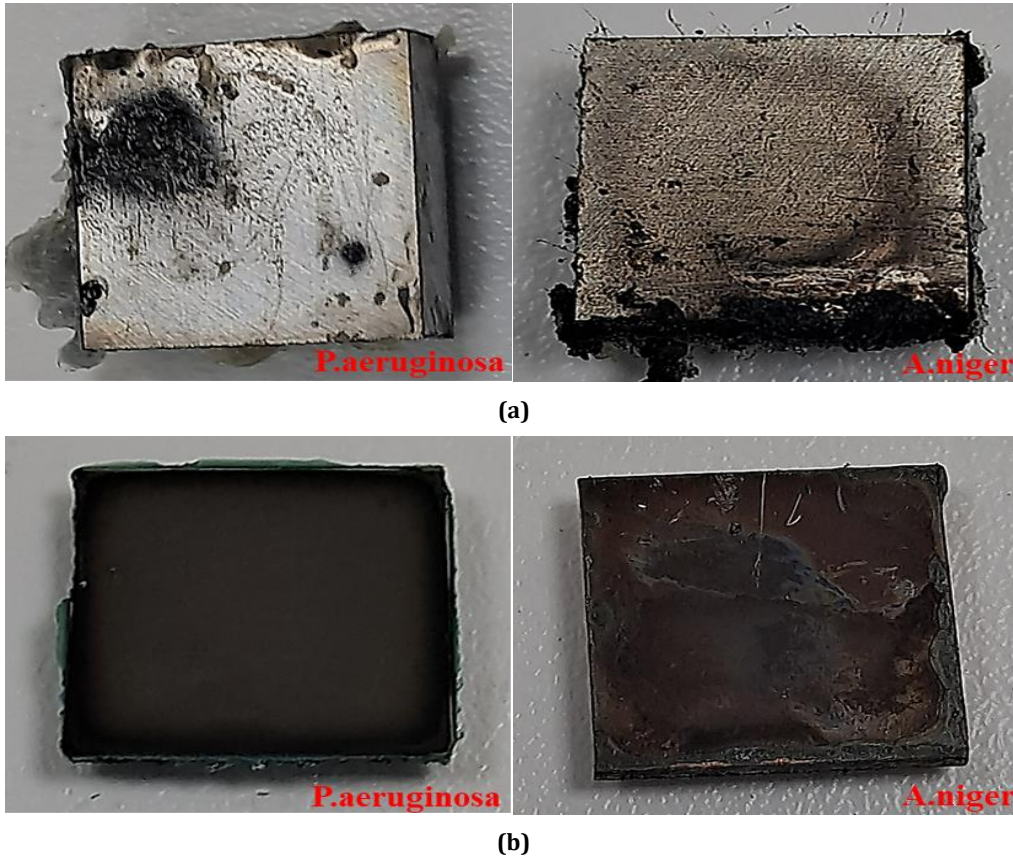
çevresinde yoğun şekilde küf üremesinin meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca saf Cu plaka numunesinde sınırlı düzeyde olmak üzere, saf Cu plaka ve CZA numunelerinde antifungal etki ve inhibisyon zonu tespit edilmiştir. CZA numunesinde tespit edilen ve diğer numunelere kıyasla oldukça dikkat çeken inhibisyon zonunun detaylı görseli Şekil 9'da verilmiş olup, zon çapı 7 mm olarak ölçülmüştür.

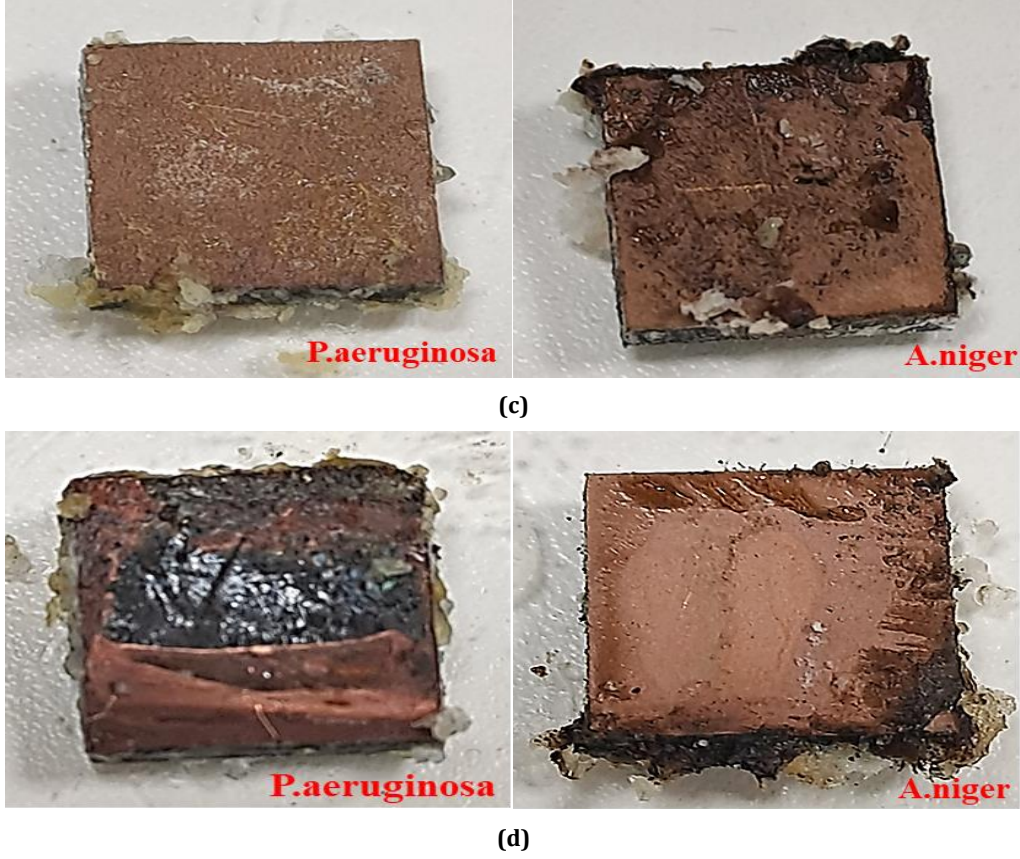
Gözle yapılan ilk muayenenin ardından numuneler mikroorganizma ve besiyeri artıklarından arındırılarak mikrobiyolojik korozyon davranışları incelenmiştir. Petrilerden çıkarılan numunelerin test sonrası görselleri Şekil 10'da verilmiştir



Şekil 9. *A.niger* ortamında CZA numunesi için tespit edilen inhibisyon zonu.

Figure 9. Inhibition zone identified in the *A. niger* medium for the CZA coating.





Şekil 10. Besiyeri ortamından çıkarılıp temizlenmiş numune görselleri: (a) 7075 AA, (b) Saf Cu plaka, (c) CZA ve (d) Cu esaslı kaplamalar (diğer).

Figure 10. Images of specimens removed and cleaned from the growth medium: (a) 7075 AA, (b) Bulk Cu, (c) CZA and (d) Cu-based coatings (others).

P.aeruginosa ve *A.niger* besiyeri ortamından çıkarılan numuneler değerlendirildiğinde numunelerin *P.aeruginosa* inoküle edilmiş besiyeri ortamında, *A.niger* inoküle edilmiş besiyeri ortamına kıyasla mikrobiyolojik korozyondan daha çok etkilendiği görülmüştür. *P.aeruginosa* ortamında CZA dışındaki tüm numunelerde mikrobiyolojik korozyon etkileri tespit edilmiştir. Bu noktada 7075 AA'nın yüzeyinde çukurlar gözlenmiş, saf Cu plakanın oksitlendiği belirlenmiş ve genel korozyon etkilerine rastlanmıştır. CZA dışındaki Cu esaslı kaplamalarda ise galvanik etkileşim ile beraber altlık-kaplama ara yüzeyi korozyona hassas hale gelerek altlık-kaplama bütünlüğü bozulmuş ve kaplamalarda yüzeyden kopmalar meydana gelmiştir. CNZA30 numunesinde kaplama altlıktan tamamen ayrılarak 7075 AA altlık yüzeyi ortaya çıkmıştır. Kaplamalar için *P.aeruginosa* ortamındaki mikrobiyolojik korozyon direnci büyüklüğü CZA > CA > CNZA15 > CNZA30 şeklinde tespit edilmiştir. CA'ya kıyasla bünyesinde Ni bulunan CNZA 15 ve CNZA30 için *P.aeruginosa* ortamında mikrobiyolojik korozyon kaynaklı tahribatın boyutunun üst seviyelere ulaştığı tespit edilmiştir. *A.niger* ortamında ise 7075 AA ve saf Cu plaka numunelerinin yüzeyinde genel korozyon etkileri görülmüştür. Bununla birlikte Cu esaslı kaplamaların tümü için herhangi bir korozyon belirtisine rastlanmamış ve altlık-kaplama ara yüzeyi korozyondan etkilenmeyerek kaplama bütünlüğü korunmuştur. *A.niger* ortamında Cu esaslı kaplamaların saf Cu plaka numunesine göre daha başarılı antifungal etki göstermesi kaplamaların bünyesindeki Al_2O_3 varlığı ile ilişkilendirilmiştir [45].

Kaplamalar arasında sadece CZA'nın hem bakteri hem de fungus besi ortamında herhangi bir mikrobiyolojik korozyon belirtisi göstermeyerek en iyi antibakteriyel ve antifungal etkiyi

sergilemesi kaplama bünyesinde önemli miktarda bulunan Zn ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada çinko iyonlarının (Zn^{2+}), çeşitli bakteri ve fungus türlerine karşı antimikrobiyal aktivite sergilediği, çinko oksit (ZnO) parçacıklarının kısmi çözünmesinin, sulu süspansiyonda Zn^{2+} iyonlarını serbest bıraktığı ve bunun da ZnO 'nun antimikrobiyal aktivitesine katkıda bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır [46]. Soğuk püskürtme ZnO /Titanyum kompozit kaplamanın biyoyumluluğu ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesine yönelik yürütülen bir çalışmada ZnO /Ti kaplamaların *E. coli*'ye karşı önemli antibakteriyel etkiler sağladığı görülmüştür. Ayrıca biyoyumluluk sonuçları, kaplama bileşimindeki ZnO konsantrasyonunun artmasıyla hücre canlılığının azaldığını göstermiştir [38]. Bir başka çalışmada, gümüş, nikel, çinko ve bakır gibi farklı geçiş metalleri ilaveli kaplamaların *Staphylococcus aureus*'a karşı antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada, soğuk püskürtülmüş numunelerin kontrol çözeltisine karşı öldürücü etkisi değerlendirilmiş ve bu değerlendirme $Ni < Cu < Zn < Ag$ şeklinde sonuçlanmıştır [37]. Diğer bir çalışmada antimikrobiyal uygulamalar için geleneksel ve nanomalzeme bakır soğuk püskürtme yüzeylerindeki korozyonun etkisi araştırılmıştır. Nanomalzeme Cu'nun iyon salınımının ve korozyon hızının artmasının, geleneksel Cu ile karşılaştırıldığında antimikrobiyal etkinliğine doğrudan katkıda bulunduğu anlaşılmıştır [39]. Bu çalışmada kullanılan kaplama tozlarının partikül boyut dağılımları karşılaştırıldığında en düşük ortalama partikül boyutu CZA için tespit edilmiştir. Dolayısıyla küçük tane boyutunun getirdiği artan iyon salınımının CZA'nın sahip olduğu antimikrobiyal etkinliğe katkı sağladığı anlaşılmıştır.

4. Sonuç ve Tartışma

• Kaplama tozları arasında yapılan analizler sonucunda, NZA tozunun en yüksek ortalama partikül boyutuyla (27,28 μm) öne çıktığı, en düşük ortalama partikül boyutuna ise CZA tozunun sahip olduğu belirlenmiştir. SEM analizleri, bakırın dentritik, alüminyumun köşeli, nikelin süngersi ve çinkonun küresel morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. XRD paternleri kaplama tozları ile ilgili olarak bileşime uygun eşleşme göstermiş ve beklenenin haricinde bir faz tespit edilmemiştir.

• OM ve SEM analizleri ile kaplama mikro yapılarında baskın metal matrisin bakır olduğu ve Al_2O_3 partiküllerinin metal matrisine homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. XRD paternleri, mikro yapı analizleri ve EDS sonuçları ile uyumlu olarak toz malzeme ve aynı tozla üretilen kaplama faz içeriklerinin birbiriyle benzer olduğunu göstermiştir. En yüksek kaplama kalınlığı (277,4 μm) ve sertlik değeri (192 $\text{HV}_{0,025}$) CNZA30 20t kaplamalarında, en düşük kaplama kalınlığı (37,44 μm) ve sertlik değeri (87 $\text{HV}_{0,025}$) CZA 10t kaplamalarında tespit edilmiştir. Ayrıca püskürtme adım sayısı kaplama kalınlığı üzerinde pozitif etki yaratmış, sertlik değerlerinde ise anlamlı bir değişime sebep olmamıştır.

• Mikrobiyolojik korozyon test sonuçlarına göre, *Pseudomonas aeruginosa* besiyeri ortamında *Aspergillus niger* besiyeri ortamına kıyasla daha yüksek mikrobiyolojik korozyon etkisi tespit edilmiştir. *P. aeruginosa* besiyerinde saf Cu ve CZA dışındaki Cu esaslı kaplamalarda koyu yeşil renkte Bakır (II) Oksit (CuO) oluşumu gözlemlenmiş, özellikle saf Cu plaka içeren petride besiyeri renginin sarıdan koyu yeşile dönüşüm gösterdiği belirlenmiştir. *A.niger* besiyerindeki numunelerde saf Cu plaka haricindeki tüm numunelerin çevresinde yoğun şekilde küf gelişimi görülmüş, CZA numunelerinde antifungal etkiye bağlı olarak 7 mm'lik inhibisyon zonu tespit edilmiştir.

• *P.aeruginosa* ortamında CZA dışındaki tüm numunelerde mikrobiyolojik korozyon etkileri saptanmış, 7075 AA'nın yüzeyinde çukurlar ve saf Cu plakanın oksitlendiği tespit edilmiştir. CZA dışındaki Cu esaslı kaplamalarda galvanik etkileşim ile birlikte altlık-kaplama ara yüzeyi korozyona hassas hale gelerek altlık-kaplama bütünlüğünde bozulmalar ve kaplamalarda kopmalar gözlemlenmiştir. Literatürde yer alan $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$ şeklindeki antibakteriyel aktivite büyüklüğü, kaplamaların *P.aeruginosa* ortamında sergilemiş olduğu mikrobiyolojik korozyon direnci büyüklüğü ile ($\text{CZA} > \text{CA} > \text{CNZA15} > \text{CNZA30}$) doğrulanmıştır.

• *A.niger* ortamında ise 7075 AA ve saf Cu plaka numunelerinin yüzeyinde genel korozyon etkileri gözlenmiş, ancak Cu esaslı kaplamalarda herhangi bir korozyon belirtisine rastlanmamıştır. Kaplamalar arasında sadece CZA'nın hem bakteri hem de fungus besisi ortamında mikrobiyolojik korozyon belirtisi göstermeyerek en iyi antibakteriyel ve antifungal etkiyi sergilemesi kaplama içinde önemli miktarda bulunan Zn ile ilişkilendirilmiştir.

Kaynakça

[1] Cagan, S. C., Venkatesh, B., & Buldum, B. B. 2020. Investigation of surface roughness and chip morphology of aluminum alloy in dry and minimum quantity lubrication machining. *Materials Today: Proceedings*, 27(2), 1122-1126. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.547

[2] Rambabu, P., Prasad, N. E., Kutumbarao, V. V., & Wanhill, R. J. H. 2017. Aluminium Alloys for Aerospace Applications. In *Advances in Metallic Alloys* (pp. 29–52). Springer. DOI: 10.1007/978-981-10-2134-3_2

[3] Zhou, B., Liu, B., & Zhang, S. 2021. The Advancement of 7XXX Series Aluminum Alloys for Aircraft Structures: A Review. *Metals*, 11(5), 718, 1-29. DOI:10.3390/met11050718

[4] Venugopal, A., Panda, R. P., Manwatkar, S., Sreekumar, K., Ramakrishna, L., & Sundararajan, G. 2012. Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl

solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, 700-710. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61234-X

[5] Chateaneuf, A., Cochetex, F., Deffarges, F., & Sourget, F. 2011. Reliability analysis of screwed connections in high-speed trains, considering fatigue, corrosion, and imperfect maintenance operations. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part O: Journal of Risk and Reliability*, 225, 293-306. DOI: 10.1177/1748006x11402738

[6] Shi, T., Liang, J., Li, X., Zhang, C., & Yang, H. 2022. Improving the Corrosion Resistance of Aluminum Alloy by Creating a Superhydrophobic Surface Structure through a Two-Step Process of Etching Followed by Polymer Modification. *Polymers*, 14, 4509. DOI: 10.3390/polym14214509

[7] Nelson, V.V., Maria, O.T., Mamiè, S.V., Maritza, P.C. 2017. Microbiologically influenced corrosion in aluminium alloys 7075 and 2024, in *Aluminium Alloys-Recent Trends in Processing, Characterization, Mechanical Behavior and Applications*. IntechOpen, 12, 225-242. DOI: 10.5772/intechopen.70735

[8] Vaughn-Thomas, D. M. 2011. Microbial Influenced Corrosion: Role of Bacterial Attachment and Biofilm. *Honors Project 4200:497*, 1-21.

[9] Rawat, J., Khandelwal, A., Sharma, N., & Tyagi, S. 2016. Effect of Sulphate Reducing Bacterial-Biofilm Isolated from Refinery Cooling Water System and Sonication on Corrosion of Carbon Steel. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(1), 362-370.

[10] Dursun, T., & Soutis, C. 2014. Review: Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials & Design*, 56, 862-871. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.002

[11] Smith, R. N. 1991. Developments in fuel microbiology. *Biodeterioration and Biodegradation*, 8, 112-124.

[12] Ayllon, E. S., & Rosales, B. M. 1988. Corrosion of AA7075 Aluminium Alloy in Media Contaminated with *Cladosporium resinae*. *Corrosion Science*, 44(9), 638-643. DOI: 10.5006/1.3584977

[13] Muthukumar, N., Rajasekar, A., Ponmarriappan, S., Mohanan, S., Maruthamuthu, S., Muralidharan, S., Subramanian, P., Palaniswamy, N., & Raghavan, M. 2003. Microbiologically Influenced Corrosion in Petroleum Product Pipelines—A Review. *Indian Journal of Experimental Biology*, 41(11), 1012-1022.

[14] Dexter, S. C. 2003. Microbiologically influenced corrosion. In *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, ASM Handbook (Vol. 13, p. 398). ASM International.

[15] da Silva Savonov, G., Camarinha, M. G. G., Rocha, L. O., Barboza, M. J. R., Martins, G. V., Reis, D. A. P. 2019. Study of the influence of the RRA thermal treatment and plasma nitriding on corrosion behavior of 7075-T6 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*, 374, 736-744. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.095

[16] Abdel-Gawad, S. A., Sadik, M. A., Shoeib, M. A. 2019. Preparation and properties of a novel nano Ni-B-Sn by electroless deposition on 7075-T6 aluminum alloy for aerospace application. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 1284-1292. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.245

[17] Xu, L., Wang, R., Gen, M., Lu, L., & Han, G. 2019. Preparation and properties of graphene/nickel composite coating based on textured surface of aluminum alloy. *Materials*, 12. DOI: 10.3390/ma12193240

[18] Ding, Z. 2019. Mechanistic study of thin film sulfuric acid anodizing rate difference between Al2024 T3 and Al6061 T6. *Surface & Coatings Technology*, 357, 280-288. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.083

[19] Suzuki, R. O., Natsui, S., Nishinaga, O., Nakajima, D., & Kikuchi, T. 2015. Porous aluminum oxide formed by anodizing in various electrolyte species. *Current Nanoscience*, 11. DOI: 10.2174/1573413711999150608144742

[20] Bashir, M. I., Shafiq, M., Naeem, M., Zaka-ul-Islam, M., Dfaz-Guillén, J. C., Lopez-Badillo, C. M., & Zakaullah, M. 2017. Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology*, 327, 59-65. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.036

[21] Wu, L. K., Liu, L., Li, J., Hu, J. M., Zhang, J. Q., & Cao, C. N. 2010. Electrodeposition of cerium (III)-modified bis-[triethoxysilylpropyl]tetra-sulphide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection. *Surface & Coatings Technology*, 204, 3920-3926. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.05.027

[22] Diggle, J. W., Downie, T. C., & Goulding, C. W. 1969. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 3, 365-405.

[23] Masuda, H., & Fukuda, K. 1995. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268, 1466-1468.

[24] Hwang, S., Jeong, S., Hwang, H., Lee, O., & Lee, K. 2002. Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19, 467-473.

[25] Naimi, A., Yousfi, H., & Trari, M. 2012. Microstructure and corrosion resistance of molybdenum and aluminum coatings thermally sprayed on 7075-T6 aluminum alloy. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 48(5), 557-562. DOI: 10.1134/S2070205112050061

- [26] Li, Y.-X., Zhang, P.-F., Bai, P.-K., Zhao, Z.-Y., & Liu, B. 2018. Analysis of geometrical characteristics and properties of laser cladding 85 wt.% Ti + 15 wt.% TiBCN powder on 7075 aluminum alloy substrate. *Materials*, 11(9), 1551-1561. DOI: 10.3390/ma11091551
- [27] Da Silva, M. D., Partes, K., Seefeld, T., & Vollertsen, F. 2012. Comparison of coaxial and off-axis nozzle configurations in one-step process laser cladding on aluminum substrate. *Journal of Materials Processing Technology*, 212, 2514-2519. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.06.011
- [28] Birbilis, N., & Hinton, B. 2011. Corrosion and corrosion protection of aluminium. In *Fundamentals of Aluminium Metallurgy* (pp. 574-604).
- [29] Alkhimov, A. P., Kosarev, V. F., & Papyrin, A. N. 1990. Method of cold gas-dynamic deposition. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 315, 1062-1065 (Translated by American Institute of Physics, 1991).
- [30] Papyrin, A., Kosarev, V. F., Klinkov, S., Alkhimov, A., & Vasily, F. 2007. *Cold Spray Technology* (1st ed.). Elsevier: Oxford, UK.
- [31] Villafuerte, J. 2005. Cold Spray: A New Technology. *Welding Journal*, 84(5), 25-29.
- [32] Ghosh, M., Roy, A., Ghosh, A., Kumar, H., & Saha, G. 2020. Antibacterial and antimicrobial coatings on metal substrates by cold spray technique: Present and future perspectives. In *Green Approaches in Medicinal Chemistry for Sustainable Drug Design* (pp. 15-45). Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.
- [33] Champagne, V. K., & Helfritsch, D. J. 2013. A demonstration of the antimicrobial effectiveness of various copper surfaces. *Journal of Biological Engineering*, 7, 8.
- [34] Jing, H., Yu, Z., & Li, L. 2007. Antibacterial properties and corrosion resistance of Cu and Ag/Cu porous materials. *Wiley InterScience*, 33-37. DOI: 10.1002/jbm.a.31688
- [35] Wrona, A., Bilewska, K., Lis, M., Kamińska, M., Olszewski, T., Pajzderski, P., Więclaw, G., Jaśkiewicz, M., Kamysz, W. 2017. Antimicrobial properties of protective coatings produced by plasma spraying technique. *Surface & Coatings Technology*, 318, 332-340. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.101
- [36] Sanpo, N., Saraswati, T., Lu, T. M., & Cheang, P. 2008. Anti-bacterial property of cold sprayed ZnOAl coating. In *2008 International Conference on BioMedical Engineering and Informatics* (Vol. 1, pp. 488-491). DOI: 10.1109/BMEI.2008.291
- [37] Sanpo, N., & Tharajak, J. 2017. Antimicrobial property of cold-sprayed transition metals-substituted hydroxyapatite/PEEK coating. *Applied Mechanics and Materials*, 866, 77-80. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.866.77
- [38] Sanpo, N., Hailan, C., Loke, K., Keng, K. P., Cheang, P., Berndt, C. C., Khor, K. A. 2010. Biocompatibility and antibacterial property of cold sprayed ZnO/titanium composite coating. In A. Mendez-Vilas (Ed.), *Science and Technology against Microbial Pathogens: Research, Development and Evaluation* (pp. 140-144). *Proceedings of the International Conference on Antimicrobial Research*, World Scientific. DOI: 10.1142/9789814354868_0027
- [39] Sundberg, K., Wang, Y., Mishra, B., Carl, A. D., Grimm, R. L., Te, A., Lozeau, L., Sousa, B. C., Sisson, R. D., & Cote, D. L. 2019. The Effect of Corrosion on Conventional and Nanomaterial Copper Cold Spray Surfaces for Antimicrobial Applications. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 22. DOI: 10.26717/BJSTR.2019.22.003768
- [40] Graef, H. W. 2003. *An Analysis of Microbial Contamination in Military Aviation Fuel Systems* (Doctoral dissertation). Air University.
- [41] Moridi, A., Gangaraj, S. M. H., Vezzu, S., & Guagliano, M. 2014. Number of Passes and Thickness Effect on Mechanical Characteristics of Cold Spray Coating. *Procedia Engineering*, 74, 449-459. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.06.296
- [42] Xiong, Y., Zhuang, W., & Zhang, M. 2015. Effect of the thickness of cold-sprayed aluminium alloy coating on the adhesive bond strength with an aluminium alloy substrate. *Surface & Coatings Technology*, 270, 259-265. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.048
- [43] Chen, H., Liu, C., Chu, X., Zhang, T., & Zheng, J. 2022. Corrosion Behavior and Microstructure of Cu-Based Composite Coatings Deposited by Cold Spraying. *Metals*, 12, 955. DOI: 10.3390/met12060955
- [44] Zhang, L., Yang, S., Lv, X., & Jie, X. 2019. Wear and corrosion resistance of cold-sprayed Cu-Based composite coatings on magnesium substrate. *Journal of Thermal Spray Technology*, 28(6), 1212-1224. DOI: 10.1007/s11666-019-00887-9
- [45] Gudkov, S. V., Burmistrov, D. E., Smirnova, V. V., Semenova, A. A., & Lisitsyn, A. B. 2022. A Mini Review of Antibacterial Properties of Al₂O₃ Nanoparticles. *Nanomaterials*, 12, 2635. DOI: 10.3390/nano12152635
- [46] Pasquet, J., Chevalier, Y., Pelletier, J., Couval, E., Bouvier, D., & Bolzinger, M. A. 2014. The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 263-274. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.057