



Investigation of anticorrosive and antibacterial properties of electrochemically modified AISI430 steel surfaces

Gülistan Açar¹, Salih Cihangir^{1*}, Basri Omaç², Hacı Mehmet Aydoğdu¹, Mücahit Oflaz¹

¹Department Of Strategic Raw Materials And Advanced Technology Applications, Graduate Educational Institute, Munzur University, 62000, Tunceli, Türkiye

²Department of Food Processing, Tunceli Vocational School, Munzur University, 62000, Tunceli, Türkiye

Highlights:

- Cu(Ag) films were coated on AISI304 in green deep eutectic solvents without sacrificing substrate hardness.
- Nano-rough Cu(Ag) films revealed better resistance against corrosion than commonly preferred Cu coatings.
- Cu(Ag) coatings revealed a significant increase in antibacterial properties compared to the substrate.

Keywords:

- Surface modification
- Anticorrosion
- Antibacterial
- Deposition
- Hardness

Article Info:

Research Article

Received: 21.11.2022

Accepted: 03.11.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1208192

Acknowledgement:

The authors would like to thank the Scientific and Technological Research Council of Türkiye for the TÜBİTAK project number 120Z733.

Correspondence:

Author: Salih Cihangir

e-mail:

salihihangir@munzur.edu.tr

phone: +90 543 638 4055

Graphical/Tabular Abstract

Figure A demonstrates the whole process starting with the electrodeposition of Cu(Ag) in a deep eutectic solvent, known for its green nature, and continuing with SEM-EDS analysis to confirm the uniform distribution of Cu(Ag) with mass percentage, the surface profilometry analysis to confirm nanoscale roughness, Tafel analysis to confirm the Cu(Ag) film's better corrosion resistance than the commonly applied copper, bacterial resistance test to demonstrate the Cu(Ag) film's superior bacterial resistance than AISI 430.

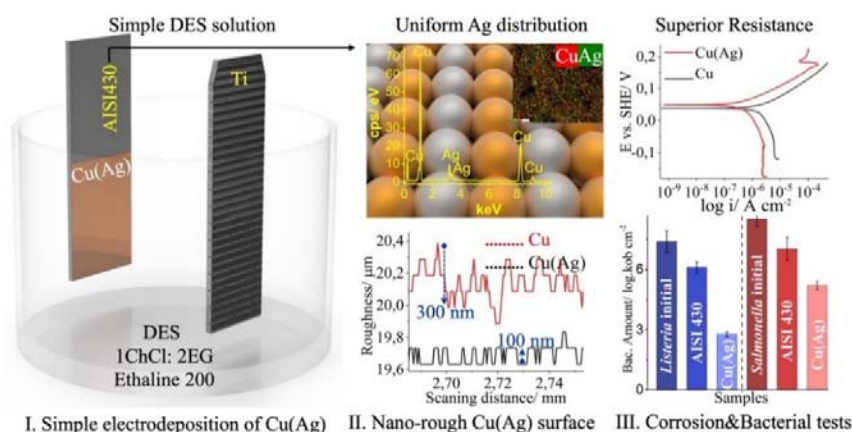


Figure A. The production process of Cu(Ag) coatings is summarized with applied test results

Purpose: Due to antibacterial properties of copper, various studies have been carried out in recent years on the modification of steel surfaces with copper plating. However, the soft nature of copper reveals relatively weak surfaces prone to suffering from mechanical impact and corrosion. The present study aimed at a type of surface modification by electrochemical coating of steel substrates with Cu(Ag) for better corrosion and antibacterial properties without sacrificing hardness.

Theory and Methods: AISI 430 substrate is an iron rich steel type, and therefore its electrochemical deposition is relatively difficult compared to other types of steels, such as AISI 316. The surface of AISI 430 was modified by electrodeposition in relatively green non-aqueous solvents with nano-rough corrosion-resistant and antibacterial Cu(Ag) films. Electrochemical corrosion experiments and antibacterial test were carried out to evaluate the produced Cu(Ag) coated substrates.

Results: Uniform, crack free coating of steel substrate in deep eutectic solvent was found to be applicable with correct surface treatment. Both corrosion resistance and hardness of the produced Cu(Ag) coated samples were superior to the base substrate. Antibacterial properties of the modified surface were found far better than the AISI430, and a little inferior to Cu.

Conclusion: The idea of the study had emerged after increasing attention on surface modification studies in recent years, especially with copper plating, to increase the antibacterial properties. With the study, the surface of AISI430 steel was modified with electrochemically formed Cu(Ag) films in relatively green solutions. Moreover, the obtained surface properties showed more anti-corrosion and hardness properties compared to copper, while exhibiting notable antibacterial properties. Materials that are frequently used in hospitals are subject to a renewal period due to corrosion and damage to the material surface. In the simplest terms, the increase in corrosion resistance and surface hardness will result in a prolongation of the renewal period.



Elektrokimyasal yöntem ile modifiye edilmiş AISI430 çelik yüzeylerin antikorozyif ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi

Gülistan Açar¹, Salih Cihangir^{1*}, Basri Omaç², Hacı Mehmet Aydoğdu¹, Mücahit Oflaz¹

¹Munzur Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Stratejik Hammaddeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları ABD, 62000, Tunceli, Türkiye

²Munzur Üniversitesi, Tunceli MYO, Gıda İşleme Bölümü, 62000, Tunceli, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Cu(Ag) filmleri, altlık sertliğinden ödün vermeden, yeşil derin ötektik çözücülerde AISI304 üzerine kaplandı
- Nano-pürüzlü Cu(Ag) filmleri, yaygın olarak tercih edilen Cu kaplamalara kıyasla korozyona karşı daha iyi direnç gösterdi
- Cu(Ag) kaplamaların, alt tabaka ile karşılaştırıldığında antibakteriyel özelliklerinde önemli bir artış olduğu ortaya çıktı

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 21.11.2022

Kabul: 03.11.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1208192

Anahtar Kelimeler:

Elektrokimyasal yüzey modifikasyonu, korozyon dayanımı, antibakteriyel özellikler, Cu, Ag ve Cu(Ag) kaplama

ÖZ

Hem farmakolojik hem de malzeme tabanlı yaklaşımlar, bakteriyel evrimin dirence doğru yavaşlamasını hedeflemektedir. Bu bağlamda, malzemelere belirli antibakteriyel özellikler kazandırmak esastır. Geleneksel olarak, alaşımlama (küçük miktarlarda bakır (Cu) ve/veya gümüş (Ag) dahil etmek gibi) metalleri antibakteriyel özelliklerle donatmak için bir yöntemdir. Ancak, alaşımlamanın yüksek maliyeti ve doğasında var olan sınırlamaları nedeniyle, yüzey modifikasyon süreçleri öne çıkmıştır. Bakır üzerinde yapılan son antibakteriyel çalışmalar, AISI430 çelik yüzeylere Cu(Ag) elektrokimyasal kaplamaların uygulamasını ortaya çıkartmıştır. Bu çalışma, bakırın antibakteriyel özelliklerini gelişmiş korozyon direnci ve yüzey sertliği ile birleştirmeyi amaçlamaktadır. Çalışmada, kaplamalar, çevre dostu özellikleriyle bilinen derin ötektik çözücüler kullanılarak biriktirildi ve ardından potansiyodinamik analiz yapıldı. Mikroyapısal ve faz dağılım özellikleri SEM-EDS analizi ile incelenirken, yüzey pürüzlülüğü profilometri kullanılarak analiz edildi. Mikro disk elektrotlardan makro ölçekli AISI430 alt tabakalarına geçişte, %16 Ag içeren Cu(Ag) filmlerinin nanometre ölçeğinde pürüzlülük, yaklaşık iki kat sertlik ve geleneksel bakır yüzeylere kıyasla üstün korozyon direnci gösterdiği bulundu. Antibakteriyel testlerde kaplanmış yüzeyler, işlenmemiş AISI 430 çeliğiyle karşılaştırıldı. Sonuçlar Cu(Ag) kaplı yüzeylerin gelişmiş antibakteriyel özellikler sergilediğini gösterdi. Bu çalışma, Cu(Ag) elektrokimyasal kaplamaların antibakteriyel, uzun ömürlü ve korozyona dayanıklı yüzeyler yapmak için nasıl kullanılabileceğini göstermektedir.

Investigation of anticorrosive and antibacterial properties of electrochemically modified AISI430 steel surfaces

HIGHLIGHTS

- Cu(Ag) films were coated on AISI304 in green deep eutectic solvents without sacrificing substrate hardness
- Nano-rough Cu(Ag) films revealed better resistance against corrosion than commonly preferred Cu coatings
- Cu(Ag) coatings revealed a significant increase in antibacterial properties compared to the substrate

Article Info

Research Article

Received: 21.11.2022

Accepted: 03.11.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1208192

Keywords:

Electrochemical surface modification, corrosion resistance, antibacterial properties, Cu, Ag and Cu(Ag) coating

ABSTRACT

Both pharmacological and material-based approaches aim to slow bacterial evolution toward resistance. In this context, imparting specific antibacterial properties to materials is essential. Traditionally, alloying was a method to equip entire metals with antibacterial features, such as incorporating small amounts of copper (Cu) and/or silver (Ag). However, due to the high cost and inherent limitations of alloying, surface modification processes have gained prominence. Recent antibacterial studies on copper have led to the application of Cu(Ag) electrochemical coatings on AISI430 steel surfaces. This study aims to combine copper's antibacterial properties with enhanced corrosion resistance and surface hardness. The coatings were deposited using deep eutectic solvents, known for their environmentally friendly properties, followed by potentiodynamic analysis. Microstructural and phase distribution characteristics were examined through SEM-EDS analysis, while surface roughness was analyzed using profilometry. Transitioning from micro-disc electrodes to macro-scale AISI430 substrates, Cu(Ag) films containing 16% Ag demonstrated nanoscale roughness, approximately double the hardness, and superior corrosion resistance compared to conventional copper surfaces. Antibacterial tests compared the coated surfaces with untreated AISI430 steel. Results showed that Cu(Ag)-coated surfaces exhibited improved antibacterial properties. This study shows how Cu(Ag) electrochemical coatings can be used to make surfaces that are antibacterial, long-lasting, and resistant to corrosion.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : gulistancakan@gmail.com, *salihcihangir@munzur.edu.tr, basriomac@munzur.edu.tr, mehmet.18266@gmail.com, mcoflaz63@gmail.com / Tel: +90 543 638 4055

1. Giriş (Introduction)

Antibiyotik dirençli bakterilerin yaygın ve hızlı artışı ve bunun sonucu olarak geleneksel antibakteriyel tedavilerin daha az etkili hale gelmesi ile insanlığın geleceği için gerçek bir sorun ortaya çıkmıştır. Hastane ortamları ele alındığında hastaların gereksiz yere veya yanlış dozlarda antibiyotik kullanımlarının bir sonucu olarak bakteriler bu ilaçlara karşı direnç geliştirme fırsatı bulmaktadırlar. Kullanılan antibiyotikler, duyarlı bakterilerin öldürülmesinde, dirençli olanlar hayatta kalır ve zamanla bu dirençli bakteriler çoğalarak bulaş riskini arttırmaktadırlar. Bu durum, özellikle geniş spektrumlu antibiyotiklerin sıklıkla kullanıldığı hastane ortamlarında yaygındır. Hastanelerde antibiyotik dirençli bakterilerin (ARB) oluşumu ve yayılması, genellikle aşırı antibiyotik kullanımı ve yetersiz enfeksiyon kontrol önlemlerinin sonucu olarak ortaya çıkmakta ve antibiyotiklerin yoğun kullanımı, dirençli bakterilerin hayatta kalmasına ve yayılmasına imkân vermekte ve neden olmaktadır. Hastanelerde, bu dirençli bakteriler, hastalar arasında temas yoluyla, özellikle sağlık çalışanları ve kontamine yüzeyler aracılığıyla yayılabilir. Ayrıca, antibiyotikler normal flora bakterilerini de baskılayarak dirençli bakterilerin çoğalmasına yol açar ve bu durum aynı ortam ve cihazlar ile temas halinde olan hastalar arasındaki bulaşma riskini artırır [1]. Bakterileri spesifik olarak yok edebilecek farklı antimikrobiyal farmakolojik formülasyon çalışmalarının yanında bakterilerin daha dirençli olma yolundaki evrimleşme sürecini yavaşlatmak için farklı malzeme ve yüzeylerin geliştirilmesi özellikle son yarım asırdır üzerinde araştırma yürütülen konulardandır. Yapılan kapsamlı bir derlemede termal püskürtme, elektrodpozisyon ve kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemlerle üretilen bakır kaplamaların hastane kaynaklı enfeksiyonları azaltmada etkili olduğu ve bakır metalinin bakteriyel hücre zarlarını yok ederek ve toksik iyonlar salarak etki gösterdiği belirtilmiştir [2]. Bir diğer çalışmada gümüş, altın ve çinko gibi farklı metaller nanopartikül yapılarının bakteriyel hücre duvarlarına nüfuz edebildiği ve reaktif oksijen türleri üreterek bakterilerin hücresel işlevlerini bozarak elimine ettiği belirtilmiştir [3]. Bu kapsamda yürütülen çalışmalarda metalin günlük hayattaki ve endüstriyel kullanım yoğunluğu dikkate alınarak antibakteriyel özelliklere sahip metal alaşımları üretim araştırmalarının ve etkili antimikrobiyal yüzey geliştirilme konusunun önemi üzerine odaklanılmaktadır [4, 5]. Yüzyıllardır farklı metallerin farklı antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir ve bu nedenle farklı alanlarda kullanılmışlardır. Örneğin paslanmaz çelik; titanyum ve alaşımları, kobalt alaşımları gibi farklı metaller ve alaşımlar, yüksek mukavemetleri, iyi aşınma direnci, iyi korozyon direnci, yüksek yorulma özellikleri ve iyi biyouyumlulukları nedeniyle diş implantları, kalça ve diz gibi farklı klinik vakaların tedavisi için kullanım yeri ve amacına göre modifiye edilerek uygulanmaktadır [6], çünkü insan sağlığını ciddi şekilde tehdit eden bakteriyel enfeksiyon veya enflamasyonlar halihazırda dünya çapında şikâyet edilmeye devam eden bir konu olarak önemini korumakta olup [7, 8] bu nedenle antibakteriyel teknolojiler üzerine daha geniş araştırmalar ayrıca önem arz etmektedir.

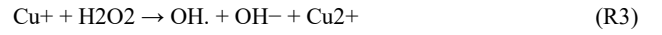
Antibakteriyel araştırmalarda son yıllarda üzerinde durulan bir konu da yüzey modifikasyonu olmuştur. Bunun nedeni üretilen birçok malzeme kullanıldığı yere göre spesifik darbe dayanımı, sertlik gibi özellikler sunmak zorundadır [9]. Ancak malzeme dinamikleri şartlarını sağlarken (örneğin tekerlekli sandalyede orta sertlikte çelik kullanılması gerekliliği) antibakteriyel özellik kazandırmak (çeliği spesifik metaller ile alaşımlandırmak) oldukça maliyetli olmaya başlamıştır. Nitekim Nisshin Steel (Tokyo, Japonya) şirketi 1990' ların sonunda ilk bakır içeren antibakteriyel paslanmaz çeliği geliştirmiştir [10, 11]. Çünkü hali hazırdaki piyasada rağbet gören paslanmaz çeliklerin, iyi mekanik özellikleri, korozyon direnci, biyouyumluluğu ve düşük fiyatları nedeniyle kardiyovasküler

stentler/valfler, ortopedik protezler, diş hekimliği ve biyotıpta kullanılan diğer cihazlar ve implantların imalatında biyomateryal olarak yaygın olarak kullanıldığını fark etmiş [12] ve ferritik antibakteriyel paslanmaz çelik, östenitik antibakteriyel paslanmaz çelik, martensitik antibakteriyel paslanmaz çelik gibi çeşitli bakır içeren veya gümüş içeren antibakteriyel paslanmaz çelik türlerinin yanı sıra dubleks antibakteriyel paslanmaz çelikler üzerine araştırmalar yapmış ürünler sunulmuştur [13, 14]. Genel anlamda 1980 ve 1990 yıllarında yürütülen çalışmalarda bakır, gümüş gibi metallerin antibakteriyel aktiviteleri laboratuvar kontrollü deneylerle test edilmiş ve daha sonra teknolojinin de gelişmesi ile konu üzerine daha detaylı çalışmalar yürütülmüştür. Günümüz kaynak kıtlığı ve ekonomik süreci dikkate alındığında her bir malzemenin farklı antibakteriyel özellik kazanımları için tüm çeliğin özelliklerini değiştirmek yüzey modifikasyonuna göre daha çok maliyetli olacaktır. Çünkü yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve kaplanmış malzemeler genellikle birkaç mikrondan en fazla birkaç yüz mikrona kadar kaplama ile elde edilmektedir. Sadece basit bir hesap yapılacak olursa çoğunluk kütlesi demir ($d=7850 \text{ kg.m}^{-3}$) olan 1 m^2 yüzey alanına sahip $0,1 \text{ m}$ kalınlığında bir metalin kütlesi ortalama 785 kg yapar ve bu kütle için tamamlanmış ortalama $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (demir metalinin erime noktası) sıcaklıkta eritilerek yüzey modifikasyonunda hedeflenmiş alaşım metali, örneğin kütlece %16 Ag, ile karıştırılması ısıtma, soğutma ve yeniden döverek şekil verme maliyetlerinin yanı sıra 125 kg gümüş (2024 yılı üçüncü çeyrek itibarı ile gümüş kilogramı 900 dolar bandındadır) gerektirir ki bu durumda yüzbinlerce dolar maliyet ortaya çıkar. Bir de aynı metali $50 \text{ } \mu\text{m}$ Ag ile kapladığımızı varsayalım bu hacimsel olarak $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ yapar ve %16 kadar gümüş ($d=10500 \text{ kg.m}^{-3}$) olan durum için $0,084 \text{ kg}$ ($5 \times 10^{-5} \times 10500 \times \%16$) gümüş kullanılması demektir ve ilk durum gümüş miktarına kıyasla 1488 kat daha az gümüş kullanılmış olacaktır. Maliyet durumunun da ötesinde alaşım oluşturma işlemleri sırasında faz diyagram limitlerinden sapılmayacağından belirli yüzdelerin üzerinde alaşım metali (örneğin %2 bakır veya gümüş %3) katıldığı taktirde çelik özellikleri kaybolup yumuşak metaller ortaya çıkacaktır. Örneğin bakteriyel direnç bakır artışı ile arttırılabilecek iken alaşım oluşturma sırasında katkı yüzdesi sınırı sorunu ile karşılaşılmaktadır. Bu gibi nedenler dolayısı ile bütün bir metal kütleliğini modifiye ederek bakteriyel dirençli hale getirmek üzere yüzey modifikasyonu sağlayarak hem malzemenin temel fiziksel özellikleri korunurken hem de antibakteriyel özellik kazandırmak mümkündür. Çelik, esas olarak demir ve karbon içeren bir alaşımdır ve bakır veya gümüş gibi elementlerle karıştırıldığında, bu elementler çeliğin kristal yapısında kolayca çözünmeyebilir. Yüksek miktarda bakır ve gümüş eklendiğinde, bu elementler çeliğin demir-karbon dengisini bozar ve genellikle ayrı fazlar oluştururlar. Bir de homojen bir alaşımın oluşmasını engeller. Ayrıca, bu elementlerin çelik ile sınırlı bir çözünürlüğü vardır, bu yüzden belli bir miktardan sonra fazla elementler faz ayrışması gösterir. Elektrokimyasal kaplama prosesinde, çeliğin yüzeyine atomik veya moleküler düzeyde bakır ve gümüş katmanları eklenmektedir. Elektrokimyasal kaplama, yüzeydeki atomlar üzerinde yerel bir kaplama sağları ve yüzey modifikasyonu rolü üstlenir [15]. Kaplama işlemi sırasında, bakır ve gümüş atomları çeliğin yüzeyine yerleşir, ancak bu durum çelik matrisinin içine nüfuz etmeleri anlamına gelmez. Bu yüzden kaplama işlemi çelik kristal yapısını değiştirmedikinden faz dengesi gibi sorunlar ortadan kalkarken ana kütle malzemenin fiziksel dayanımı ve kimyasal özellikleri de korunmuş olur. Bir metal parça iki yöntem ile antibakteriyel özellik gösterecek özellikler kazandırılabilir. Birinci yöntem ana metalin, örneğin çeliğin üretimi sırasında antibakteriyel özellik gösterecek metaller alaşım sistemine katılması ile antibakteriyel malzeme üretme olup bu yöntemde hem kullanılacak bakır miktarı ve/veya gümüş miktarı çelik/demir faz geçişlerine etki edeceğinden sınırlı hem de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık üzerinde gerçekleştirileceğinden ısıtma ve diğer ısıtma sonrası işlemler ekstra

maliyet doğurmaktadır. Bu yöntemin avantajı tüm metal antibakteriyel olduğundan kaplama yöntemlerinde elde edilen metallerde görüldüğü gibi birkaç yılda bir kaplama yenilenmesine gerek duyulmamasıdır, dezavantajı ise aşikâr bir şekilde üretim maliyeti ve kullanılacak antibakteriyel metallerin faz sınırlamaları dolayısı ile kullanım miktarlarının sınırlanmasıdır. İkinci yöntem ise ana metalden bağımsız olarak yüzey kaplanması işlemi olup bu yöntem için fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sprey kaplama, eklemeli imalat elektrokimyasal kaplama yöntemleri en uygun yöntemlerden olup PVD yüksek teknoloji gerektirdiği ve genellikle değerli metaller kullanıldığı için maliyeti yüksek olan bir kaplama yöntemidir [16]. CVD Yüksek sıcaklık ve vakum ortamı gerektiren bu yöntem de maliyetli olup, özel kaplamalar için kullanılır, sprey kaplamada kaplama malzemesine ve kullanılan ekipmana bağlı olarak maliyetli olabilir ve özellikle büyük yüzeylerin kaplanmasında tercih edilir. Eklemeli imalat ise özel ekipman ve teknolojiler gerektirmektedir. Elektrokimyasal kaplama elektrik akımı kullanılır ve en düşük maliyetli kaplama ile yüzey modifikasyonu yöntemleri arasında yer alır. Yüzey modifikasyonu prosesinde yapıştırılan bakterilerde hücre hasarına neden olan bir yüzeyin geliştirilmesi veya ilk etapta bakteri yapışmasını önleyen yapışma önleyici özellikler gibi implant malzemeleri üzerinde biyofilm oluşumunu etkili bir şekilde engelleyebilir ⁶. Bununla birlikte biyomedikal cihazların yüzeylerini antimikrobiyal yüzeylere dönüştürmek için çeşitli yaklaşımlar kullanılmış ve son zamanlarda bu yaklaşımlar hakkında incelemeler detaylı derlemeler ile raporlanmıştır [17].

En yaygın olarak kullanılan ve iyi belgelenmiş metallere ikisi olan bakır ve gümüşün antimikrobiyal özelliklerinin, doğrudan temas yoluyla farklı mikropları etkin bir şekilde etkisizleştirdiği bilinmektedir [18]. Yapılan bir araştırmada, Cu ve Ag gibi antibakteriyel alaşım elementleri, geleneksel paslanmaz çeliğe antibakteriyel fonksiyon sağlamak için eklenmiş ve bu nedenle biyomedikal uygulama için peri-implantitis sorununu çözmek için yeni bir yaklaşım sağlaması beklendiği rapor edilmiştir [19]. Bu metaller ideal olarak farklı bakteri suşlarını tamamen yok etmek için birkaç dakika ila birkaç saat gerektirmekte olup hastane ortamlarında hastane enfeksiyonlarını azaltmak için başarıyla kullanılmaktadır [20-22]. Gümüş ile karşılaştırıldığında bakır çok daha ucuz bir alternatiftir. Aynı zamanda çeşitli biyolojik sistemler için gerekli bir mikro besindir ve katalitik bir kofaktör görevi görür. Bakır, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nda (US EPA) antimikrobiyal özelliği ile tescil edilen ilk katı malzeme olup 350'den fazla bakır alaşımının altı farklı bakteriye karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir [23]. Son yıllarda, laboratuvar testlerinde ve hastane denemelerinde kullanılan metalik bakır yüzeyler, çok çeşitli mikroplara karşı etkili bakterisit özellikler göstermiş olduğu görülmüştür [20-24, 25]. Bakırın ve gümüşün antibakteriyel özelliğinin bakteri ile metaller arasındaki doğrudan etkileşim yoluyla meydana gelerek bakteri zarının da yırtılmasına neden olduğunu bildirilmiş ve bu durum "temas öldürme" olarak adlandırılmıştır [26]. Bakır, gümüş gibi metaller genel olarak M ile simgelenir ve bunların iyonik formları M^{n+} (n^+ metalin elektron seviyesinde taşıdığı yükü ifade eder, örneğin Ag^+ , Ni^{2+} , gibi) ile ifade edilirse bu M^{n+} türlerinin bakterilere karşı toksik etkilerini farklı yollarla gösterebilir; birinci yaklaşım M^{n+} türlerinin mikroplardaki fonksiyonel gruplara bağlanarak veya onları bloke ederek işlev görmesi, ikinci yaklaşım enzimlere gerekli M^{n+} iyonlarını veya atomlarını dahil ederek inhibisyon sürecinin gerçekleştirilmesi, üçüncü yaklaşım M^{n+} türlerinin toksik ve zararlı kimyasal reaksiyonlara girerek işlev görmesidir. Bu etkiler, biyolojik zarların ve protein-DNA'nın zarar görmesine, enzim fonksiyonlarında komplikasyonlarına, oksidatif strese ve hücresel süreçlerde bozulmalara neden olabilmektedir [2]. Cu^{2+} ve Ag^+ gibi metaller moleküllere yüksek afinite gösterirler ve bu nedenle diğer iyonları

(atomları) biyolojik moleküllerden yerinden oynatabilir. Bakır, oksitlenmiş Cu^{2+} veya indirgenmiş Cu^+ durumlarında bulunabilir. Cu^+ , tioller ve tioter gruplarına çekim gösterirken, Cu^{2+} , imidazol veya oksijen gruplarına yönelik tercih edilen koordinasyona sahiptir. Bu Cu^{2+} iyonları, proteinlerle geniş bir etkileşim yelpazesine katkıda bulunarak farklı biyokimyasal reaksiyonları tetikler [27]. Örneğin bakır metali için sıklıkla kabul edilen bakteri inhibisyon mekanizmasının temelini oluşturan oksidatif stres ele alınırsa hücresel oksidatif stres hasarı yoluyla hücreye zarar verilmektedir. Bu durum, oksijen iyonları, reaktif oksijen türleri (ROS) ve serbest radikaller gibi birçok oksidan tarafından mikropların zarar görmesi demektir. Peroksit grupları ROS türlerine örnektir. Belirli bir miktarda ROS, yaşam faaliyetleri için gereklidir. ROS son derece aktiftir ve organik moleküllerle oksidasyon reaksiyonlarına girer. Bakır, krom ve demir gibi metaller redoks-aktif metaller olarak adlandırılır. Reaksiyon 1 ile 4 arasında sunulan Fenton-benzeri reaksiyon kinetiklerinden, redoks-aktif metaller hidroksil grupları (OH^*), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve süperoksit (O_2^-) üretir ve oksidatif stres ile bakteri aktivitesi sona erer [28].



Metal yüzey modifikasyonun yanında nano boyutlu metaller ve metal oksitler üzerine çalışmalar yürütülmekte ve bu nano parçacıkların bulunduğu solüsyonlar antibakteriyel özellikler açısından araştırılmaktadır, ancak bu tür nano parçacık ihtiva eden solüsyonlar metal yüzeylere kıyasla olağanüstü avantajlar (oldukça geniş yüzey alanı sebebi ile) göstermiş olsa da nanopartiküllere maruz kalma ile ilişkili diğer sağlık ve çevre sorunlarının yanı sıra reaktif oksijen türlerinin oluşumu gibi zararlı etkilere neden olan çevreye sızma durumlarına karşı sorunlar ortaya çıkmaktadır [29, 30]. Bununla birlikte metalik yüzeyler üzerinde hareketsiz nano yapıların kullanılması sadece gelişmiş antimikrobiyal özelliklere sahip benzersiz daha yüksek etkili bir yüzey sağlamakla kalmaz, aynı zamanda çevreye yayılma riskini en aza indirir. Bu avantajlar nedeniyle, hem katkı maddesi kullanarak (örneğin, kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme ile) [31, 32] hem de çıkarmalı imalat (örneğin lazer işleme, kimyasal ve fiziksel aşındırma ile) teknolojisi kullanılarak doğrudan metal yüzeyler üzerinde nano dokular oluşturmak için farklı işlemler kullanılmıştır [33-36]. Elektrokimyasal kaplama ise yukarıdaki paragraflarda belirtildiği gibi birçok yüzey modifikasyonu prosesine kıyasla daha düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Bununla birlikte elektrokimyasal kaplama süreçlerinde değerlendirilmesi gereken en önemli faktör kullanılan çözeltiler olacaktır. Endüstriyel olarak uygulanmakta olan hemen hemen bütün kaplama metalleri elektrokimyasal prosesler ile uygulanabilir, ancak kullanılan çözeltilerin neredeyse tamamının sulu çözeltilerine girip toksik olması ve çevreye zararları sebebi ile uluslararası kısıtlamalar ile kullanılmaz duruma gelmiştir. Bu zararlı çözeltiler, asidik veya sülfat türevli bileşenlerden ya da oldukça tehlikeli olan siyanür türevleri içeren çözeltilerden oluşmaktadır.

Yaptığımız bu çalışmada nispeten yeşil kimyası ile bilinen iyonik bir sıvı türü olan derin ötektik çözeltiler (DES), elektrokimyasal kaplama banyosu olarak kullanılacaktır. Uygulama alanları oldukça geniş olan DES sistemleri elektrokimyasal kaplama proseslerinde [37-40], lignin ve diğer lignoselülozik materyallerin biokütlelerden ekstrakte edilmesi ve biyoyakıt üretimi ve biyo-bazlı malzemeler için temel bileşenlerin elde edilmesinde, bitkisel bileşenlerin ve diğer doğal

ürünlerin ekstraksiyonu [41], ilaç taşıma sistemlerinde ve biyomedikal uygulamalarda özellikle ilaçların biyoyararlanımını artırmak ve toksik etkileri azaltmak amacıyla [42], atıklardan ve cevherlerden metal ayırma, geri kazanım işlemleri ve metal cevherlerinden, endüstriyel atıklardan metallerin liç edilmesi [43] gibi farklı alanlarda hali hazırda geleneksel asidik ve toksik çözücüler yerine çevre dostu alternatifler olarak kullanılmaktadırlar. DES'ler dezavantajları bakımından değerlendirilecek olursa ortaya genel olarak yüksek viskozite olgusu çıkacaktır. Laboratuvar ortamında, yukarıda belirtilen birçok çalışmada oldukça iyi sonuçlar veren birçok DES çözeltisi türü endüstriyel uygulama söz konusu olduğunda tonaj kapasiteli karıştırma reaktörleri, pompa sistemleri ile çözeltinin farklı reaktör ve kısımlarda aktarımı ele alındığında, yüksek viskozitesi nedeni ile sorun teşkil edeceği öngörülmektedir ve bu nedenle halihazırda endüstriyel olarak en büyük değişimin yaşandığı ve DES çözeltileri ile uygulamaya konulduğu sistemler elektrokimyasal kaplama sistemleridir. Çünkü bu sistemlerde çözelti durağan olup hedef metaller çözelti içine daldırılarak işlemler yürütülmektedir. Bu çalışmada kullanılmış olan DES türü kolin klorür (kuaterner amonyum tuzu hidrojen bağı alıcısı olarak rol alır) ve etilen glikol veya üre (hidrojen bağı vericisi olarak rol alır) karışımından meydana gelmektedir. Kolin klorür basitçe tavuk yemi olarak hali hazırda kullanılmakta olan bir B vitamini çeşididir ve üre ise gübre olduğundan, kolin klorür ve üre ve etilen glikol karışımı ile hazırlanan bir elektrokimyasal banyonun güvenliği, siyanür veya asit bazlı sulu ortamlarla karşılaştırıldığında tartışılmaz derecede yüksek olup yapısında su içermeyen sıvı olması ise oldukça büyük bir avantajdır. Buhar basıncı elektrolit ortamının içerdiği bileşenler kadar kritiktir. Çünkü tüm sulu çözeltiler iyonik bazlı sıvılarla karşılaştırıldığında hemen hemen her sıcaklıkta hızla buharlaşırlar. Örneğin 55±5 °C sıcaklık aralığında suyun buhar basıncı yaklaşık ~31000 Pascal değerine ulaşabilirken, kolin klorür ve gliserol veya etilen glikolden oluşan DES çözeltisinin buhar basıncı ~3 Pascal kadar düşük değerlere ulaşır ve sulu çözeltiler ile DES arasındaki farkın neredeyse 15000 kat olması, esasen, derin ötektik çözücüler için güvenlik açısından buhar basıncının endişe konusu olmadığı anlamına gelir. Literatür taramalarında kolin klorür ile üre ve/veya doğrudan metal klorürün kullanıldığı birçok çalışma ile karşılaşmak mümkündür. Ancak kolin klorürün üre ve/veya doğrudan metal klorür türleri ile yaptığı çözelti karışımlarının viskozitesi çok artmaktadır. Yüksek viskozite elektrokimyasal kaplama sistemlerinde kaplanacak yüzeyde meydana gelecek olan akım dağılımı konusunda ciddi problemler ortaya çıkarmakta ve çoğunlukla lokal akım yoğunluklarındaki artış nedeni ile homojen kaplama elde edilmesi oldukça zorlaşmaktadır. Bununla birlikte kaplama sonrası tank temizleme vb. kaplama sonrası prosesleri yüksek viskozite içeren sistemler açısından ele alındığında oldukça zahmetli ve maliyetli istenmeyen sonuçlar ortaya çıkacaktır. Örneğin bulgular ve tartışma kısmında değinildiği gibi kolin klorürün üre ile yaptığı uygun kaplama ortamı sunacak bir çözeltisi etilen glikole nazaran 5 kat bandına kadar daha viskoz davranmakta ve bu durum kolin klorürün doğrudan metal tuzu ile karıştırılarak kullanıldığı sistemler için yine 4 kat üzerinde viskozite sunmaktadır [40]. Bu nedenle etilen glikol gibi bir hidrojen bağı vericisi kullanmak nispeten düşük viskozite değerleri sunmuştur. Kaplanacak yüzey olarak 316 grubu çelikleri ile benzer olan ama çok daha ucuz maliyete sahip 430 çeliği seçilmiştir. Bu çeliğin alaşım sistemi olarak üretilmesi yerine çok daha kolay bir yöntem olan elektrokimyasal kaplama ile yüzey modifikasyonu yapılarak gümüşün %3 oranından oldukça fazla oranda karıştırılabildiği alaşımlar elde edilecektir. Elde edilen son ürünlerin çevresel etkilere karşı korozyon direnci TAFEL elektrokimyasal korozyon testi ile tespit edilecek ve mekanik sertlik ölçme testlerini takriben gram-pozitif (*Listeria monocytogenes* spp.) ve gram-negatif (*Salmonella* spp.) bakteriler için antibakteriyel testler yapılacaktır. Nihai yüzey modifikasyonu yapılmış 430 çeliğinin sertliğinden kayıp vermeyerek, korozyon direnci sağlanması ve antibakteriyel özellik göstermesi amaçlanmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Yürütülen deneylerde kullanılan etilen glikol (EG), kolin klorür (ChCl), bakır (II) klorür hidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), gümüş klorür (AgCl) ve sodyum klorür (NaCl) deneyler sırasında kullanılan kimyasallar olup >99% saf olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Derin ötektik çözelti bir molar kolin klorür ve iki molar etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) karışımının manyetik ısıtıcı karıştırıcı üzerinde 65 °C ve 400 rpm karıştırma hızında 6 saat karıştırılması sonucu şeffaf olarak elde edilmiştir. Bakır kaplama için kullanılan 0,2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren iyonik banyolar derin ötektik çözelti içine tartışma kısmında belirtilen hesaplanan miktarda bakır (II) klorür eklenmesi ve manyetik ısıtıcı karıştırıcı üzerinde 60 °C ve 600 rpm karıştırma hızında 3 saat karıştırılması ile elde edilmiştir. 0,1M AgCl içeren derin ötektik elektrolitleri ise hesaplanan miktarda gümüş klorür eklenmesi ve manyetik ısıtıcı karıştırıcı üzerinde 65 °C ve 500 rpm karıştırma hızında 12 saat karıştırılması ile elde edilmiştir. Tüm elektrokimyasal testler Gamry 1010E marka potansiyostat ile gerçekleştirilmiş olup dönüşümlü voltmetri deneylerinde kullanmak için Tablo 1'de verilen iki ayrı çözelti hazırlanmıştır.

Tablo 1. DES çözeltileri içinde molar oranda çözünen metal tuzları (Metal salts that are molarly soluble in DES solutions are presented)

Çözelti	DES Çözeltisi / Molarite (M)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /M	AgCl /M
A	1:2, ChCl:EG	0,2	-
B	1:2, ChCl:EG	-	0,1

Korozyon testleri için ağırlıkça %3,5 NaCl içeren saf su kullanılmış olup korozyon testleri öncesi açık devre potansiyelleri için ortalama 1200 sn. beklenilmiştir ve TAFEL prosedürü uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal analizlerde farklı elektrot setleri kullanılmıştır. Dönüşümlü voltmetre testleri için 1,5 mm çaplı %99,99 saf platin çalışma elektrotu (0,0177 cm² yüzey alanı), %99,999 saf temsili gümüş tel referans elektrotu ve %99,998 saf 25 cm² platin karşıt elektrotu kullanılmıştır. Elektrokimyasal korozyon testleri için çalışma elektrotu olarak bakır ve gümüş-bakır kaplı örnekler kullanılmış, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak 25 cm² platin kullanılmıştır. Korozyon prosedüründen önce hem çözeltilerin hem de kaplanan örneklerin atmosfere uzun süre maruz kalması sonucu oluşan muhtemel oksijen filmi uzaklaştırmak için her numunenin yüzeyi çözeltideki içinden geçirilen argon gazı ile temizlendi. Potansiyodinamik testler sonrası gerçekleştirilen makro yüzeylere yığın kaplama işlemi için AIM-TTI EL302R güç kaynağı kullanılmıştır. SEM-EDS görüntüleri ve elementel analiz için gerçekleştirilen elektron dağılım spektroskopisi (EDS, Oxford AZtech) ile donatılmış HITACHI SU3500 model cihaz ile alınmıştır. Optik görüntüler için konfokal mikroskop (Philips koaksiyel set ve Nikon monoküler C-Mount lensi ile donatılmış Sony IMX485 sensör) kullanıldı. XRD verileri $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,788965\text{\AA}$) radyasyonla çalıştırılan X-Ray RIGAKU Miniflex 600 cihazı ile elde edilmiş olup ölçüm sırasında 40kV ve 30mA enerji gönderilerek 0,02° adım boyutunda 10-90° arasında tarama yapıldı. Makro kaplamaların yapıldığı numunelerin kalınlıkları Mitutoyo SJ-310 SurfTest cihazı ile ölçülmüştür. Vickers sertlik sonuçları, Mitutoyo 810-969A- HM-113 mikro sertlik test cihazı kullanılarak, her numunenin 9 bölgesine 15 saniye süreyle 0,2 kg kuvvet uygulanarak toplanmıştır. Antimikrobiyal testler kısmında yüzeylerin antimikrobiyal özelliği için gram pozitif olan *Listeria monocytogenes* (MET L1-001, MET L1-004, MET L1-006, MET L1-009, MET L1-012) ve gram negatif olan *Salmonella* spp. (*Salmonella enterica* Newport MET S1-670, Infantis MET S1-674, Kentucky MET S1-675, Enteritidis MET S1-411, Typhimurium MET S1-625) bakterilerinin beş suşu ayrı ayrı karıştırılarak kullanılmıştır. Stoklardaki her bir bakteri kültüründen öze yardımı ile alınan kültürler ayrı ayrı 9 mL'lik Triptik Soya sıvı

besiyerine ekim yapılarak 37°C'de 18-24 saat inkübe edildi. İnkübasyon sürecinin sonunda her bir bakteri suşu 3 kez santrifüj işlemine tabii tutuldu ve her defasında elde edilen pelet 9 mL tamponlanmış peptonlu su ile yıkandı. Santrifüj işlemi sonunda her bir bakteri suşunun peleti 1 mL tamponlanmış su içine aktarıldı. Ekim için *Listeria monocytogenes* suşları bir tüp içerisinde ve *Salmonella* suşları ayrı bir tüp içerisinde birleştirildiler. Yüzeyler ekim öncesinde otoklavlayarak (121 C, 15 dk.) steril hale getirildi. Otoklavlama işlemi sonrası yüzeyler steril petri kaplarına konularak, kapakları biraz açık bırakılarak oda sıcaklığında, 2 saat süre ile kurumaya bırakıldılar. Kuruyan yüzeylere hazırlanan bakteri kültüründen 20 µl ekim yapıldı. Öze yardımı ile inokulum tüm yüzeye yayıldıktan sonra 2 saat süre ile steril petri kaplarına konularak oda sıcaklığında bekletildiler ve sonra yüzeylerdeki bakteri sayımı yapıldı. Kontrol grubu için hazırlanan yüzeylerde, ekim sürecinden hemen sonra bakteri sayımı yapıldı. Bakteri sayımı için petri kaplarındaki yüzeyler steril bir cımbız yardımı ile alınarak 50 ml steril tüpler içerisine konuldu. Daha sonra bu tüplere 10 ml steril tamponlanmış peptonlu su ve 15-20 tane steril 2 mm çapındaki cam boncuklar eklendi. Bir dakika süre ile tüpler karıştırıldıktan sonra, tüplerden 1 ml sıvı alınarak 9 ml %0,1 peptonlu su içerisinde seyreltme işlemi yapıldı. Bu işlem uygun ekim dilüsyonuna kadar devam ettirildi. Uygun dilüsyondan 0,1 ml alınarak daha önce hazırlanan petri kaplarındaki Triptik Soya Agar yüzeye yayma plak yöntemi ile ekimi yapıldı. Ekim yapılan petri kapları 37°C 24-48 saat inkübe edilerek, oluşan koloniler sayıldı.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Kullanılacak Derin Ötektik Çözeltilerinin Seçilmesi (Selecting The Applied Deep Eutectic Solvent)

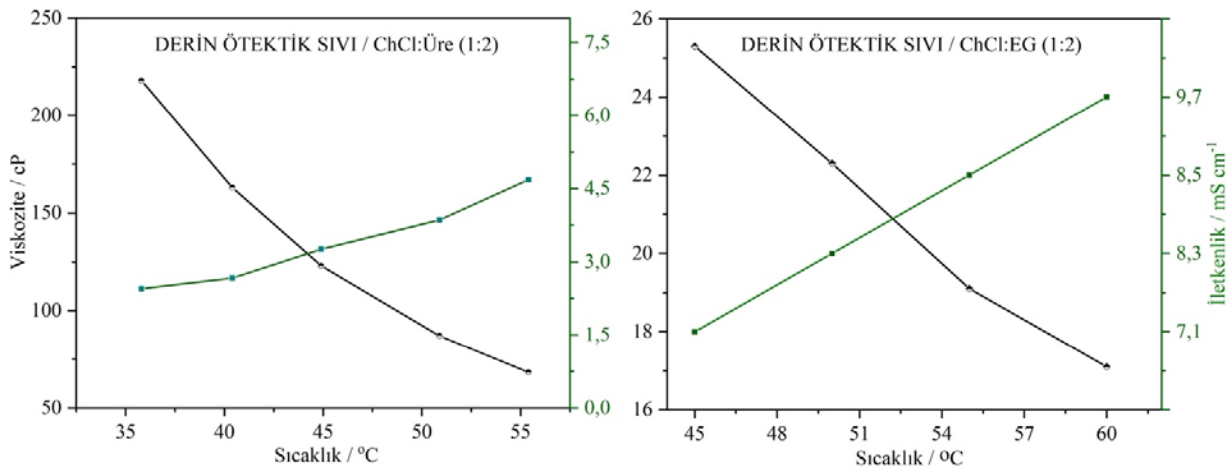
Derin ötektik sıvılar literatürde klasik iyonik çözeltiler ile karşılaştırıldığında nispeten yeni çözeltiler olup iyonik sıvılara benzer özellikler sunmaktadırlar. Oluşumları bir hidrojen bağ kabul eden kuvaterner amonyum salt gibi katyondan (örneğin kolin klorür) ve bir hidrojen bağ donörü (üre, gliserol, etilen glikol gibi) organik bileşenin karışımının genel olarak endotermik reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir. Yürütülen çalışmada seçilmiş çözeltiler hem yeşil kimya çözelti kümesine girmesi hem de fiziksel özelliklerinin elektrokimyasal prosesler açısından uygun olması dolayısı ile kolin klorür (ChCl) ve etilen glikol (EG) karışımından oluşan derin ötektik sistemleri olarak kararlaştırılmıştır. Aslında literatür araştırması yapıldığında bakır kaplamalar için molar olarak 1:2 oranında sırası ile ChCl ile üre karışımında oluşturulmuş derin ötektik sıvının

kullanıldığı da rapor edilmiştir [29]. Çalışılması planlanan derin ötektik çözeltinin seçilmesi için bu iki çözeltinin (molar olarak 1:2 oranında karıştırılmış ChCl:üre ve molar olarak 1:2 oranında karıştırılmış ChCl:EG) fiziksel özellikleri incelenmiş ve Şekil 1'de sunulmuştur.

Yapılan analizde iletkenliğin üre hidrojen bağ donörü üre ve etilen glikol ile hazırlanmış DES çözeltilerinin 50 °C sıcaklıkta iletkenliğinin sırası ile yaklaşık 3,95 mS.cm⁻¹ ve 8,4 mS.cm⁻¹ olarak ölçüldüğü ayrıca viskozitenin üre ile yapılan karışım sonucu elde edilen DES çözeltisinde etilen glikol ile hazırlanan DES çözeltisi ile karşılaştırıldığında yaklaşık 5 kat fazla olduğu (1ChCl:2Üre ≈ 100 cP ve 1ChCl:2EG ≈ 22 cP) görülmüştür. İletkenlik değerinin birkaç milisemens bandında olması aslında bir elektrolitik çözelti için yeterlidir ancak derin ötektik sistemlerde gerçekleştirilen elektrokimyasal proseslerde iyonların hareket kabiliyetleri literatürde boşluk teorisi olarak bilinen ve genel olarak derin ötektik sistemlere uyarlanan modele uymakta olup buna göre viskozite artışı kaynaklı yüzey gerilimi artışı sebebi ile iyonların hareket kabiliyeti için moleküler sistemdeki boşluklar daralacak ve iyonların hareketi zorlaşacaktır [48]. Boşluk teorisi, sıvılar, belirli bir sıcaklıkta ve basınçta, moleküller arasında boşluklar içerdiğini ve bu boşlukların sıvının viskozitesini etkilediğini ortaya koymakta olup kısaca sıvıdaki boşlukların, içerideki moleküllerin hareket etmesine izin verdiğini ve bu hareketin de sıvının viskozitesine doğrudan etkilediğini belirtir ve burada Eş. 1 ile ifade edilmektedir [49]. Denklem boşlukların büyüklüğü ve sayısının sıcaklığa bağlı olduğu ve bu nedenle sıvının viskozitesinin sıcaklıktan etkileneceğini göstermektedir (η : sıvının viskozitesi, A ve B sıvının özelliklerine bağlı olan sabitler, T: sıcaklık, T₀: boşluk oluşumu için kritik sıcaklık).

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (1)$$

İyonların hareket kolaylığı her zaman iletkenlikle doğru orantılı olmayabilir ve aslında aynı zamanda her zaman sistemin iyi çalışması (yüksek verimde elektrokimyasal kaplama) anlamına da gelmeyebilir. Örneğin iletkenliği yüksek sıvıda daha iyi bakır ya da gümüş indirgenme prosesi gerçekleşir demek yanlıştır. Çünkü metal katyon türleri sistemi oluşturan moleküler türler ile termodinamik bir denge içerisinde olup bu dengenin oluşturulan potansiyel fark ile yer değiştirmesi durumu söz konusu olduğundan ve yine bu dengenin sistemi oluşturan moleküler türlere göre değişeceği bilindiğinden bir çözelti için doğrudan buna benzer yapılacak yorumlar yanlış olabilir



Şekil 1. Molar olarak 1:2 oranında karıştırılmış ChCl: Üre ve molar olarak 1:2 oranında karıştırılmış ChCl:EG için sıcaklık fonksiyonu olarak viskozite ve iletkenlik grafiği

(Graph of viscosity and conductivity as a function of temperature for ChCl:urea mixed in 1:2 molar ratio, and ChCl:EG mixed in 1:2 molar ratio)

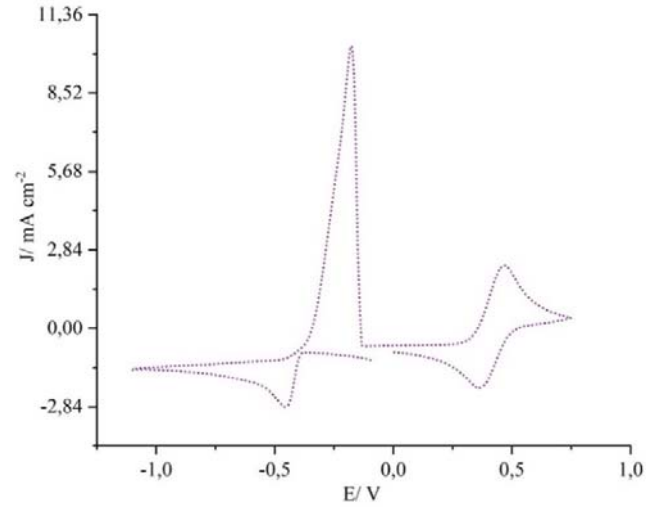
ancak boşluk teorisi baz alınrsa eğer bir sistemde iki iyon indirgenme prosesinde (Cu-Ag alaşım kaplamasında olduğu gibi) yarış içine girecekse boşluk genişliğindeki artış iki iyonun rahat hareket etmesi için pozitif bir etki oluşturacaktır.

Fiziksel özelliklerin karşılaştırmasında spesifik olarak 50 °C sıcaklığa odaklanıldığı görülmektedir. Enerji maliyetleri bir işletmenin temel giderlerini oluşturduğundan endüstriyel elektrokimyasal kaplama uygulamalarında sürdürülebilir şartlar olarak kabul edilen kaplama sıcaklığı genel olarak 45±5°C olarak bilinmektedir. Cu-Ag kaplama çalışması özelinde kaplama oda sıcaklığında da gerçekleştirilebilmektedir. Bu nedenle her iki metalde as soylu (düşük elektronegatif özellik göstermektedir) sınıfına giren metaller olarak örneğin çinko metali ile karşılaştırıldığında oldukça kolay kaplanabilmektedir. DES çözeltileri her ne kadar iyonik aktivite, yeşil kimya ve maliyet açısından sulu çözeltiler ile karşılaştırıldığında ön plana çıkıyor olsa da viskozite değerleri nispeten yüksektir. Bu nedenle orta dereceli sıcaklık değerlerinde (örneğin 25 °C ile karşılaştırıldığında 50 °C sıcaklıkta) kaplama verimi iyonların daha önce yukarıda belirtildiği gibi boşluk teorisine göre daha hızlı hareket kabiliyeti kazanması sebebi ile artacak ve bu durum hem zaman hem de enerji anlamında avantaj sağlayacaktır. Endüstriyel prosesler incelenecek olursa metal türüne ve kaplama yöntemine göre galvanik ve elektrolitik farklı metaller için farklı kaplama sıcaklıkları karşımıza çıkmaktadır. Örneğin çinko metali kaplama banyoları uygulanan yöntemine göre 250 °C ile 500 °C arasındaki sıcaklıklara kadar çıkmakta iken bakır kaplama banyoları oda sıcaklığında operasyonel olarak işlev görmektedir. Gümüş ve bakırın kaplandığı endüstriyel yeşil çözeltiler sınıfına giren örnekler olmadığı göz önüne alındığında ve benzeri üretim yöntemlerin eritme ve alaşım oluşturma proseslerini kapsamakta olduğu ve bu proseslerin çok maliyetli olduğu giriş kısmında belirtildiği üzere uygulanan 50 °C sıcaklık optimize edilmiş endüstriyel bir uygulama için daha düşük değerlere çekilebilecek ve olduğu değer olan 50 °C için bile avantaj sunduğu aşikardır. Çalışma için yapılan ön fiziksel analizler sonucu ana elektrokimyasal banyo çözeltisinin sunduğu düşük viskozite ve yüksek iletkenlik sebebi ile molar oranda 1:2 oranında kolin klorürün ve etilen glikol karışımı olması uygun bulunmuştur.

3.2. Disk Elektrot Davranışının Çözünmüş Metal Tuzları için Elektrokimyasal İncelenmesi (Electrochemical Investigation of Disk Electrode Behavior for Dissolved Metal Salts)

Çalışmanın bu kısmında önce saf bakır çözünmüş sistem için dönüşümlü voltametri tekniği uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile uygulanan çözelti içindeki metal iyonları referans elektrotu göre hangi elektriksel potansiyel değerlerde indirgeniyor veya hangi elektriksel potansiyel değerlerde yükseltgeniyor ise tespit edilmekte olup metallerin indirgenerek metal forma veya bakır örneğinde olduğu gibi iki aşamalı elektron transferi söz konusu ise daha pozitif iyon forma geçtiği noktalar pik noktaları olarak tespit edilmektedir. Ayrıca benzer durum yükseltgenme kısmında pik noktaları olarak y eksenin pozitif bölgesinde pikler olarak ortaya çıkmaktadır. Dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilen deneylerde temel amaç hedeflenen metallerin geri dönüştürülebilir (metalin yüzeyden anodik akımla tamamen ayrılarak tekrar çözelti ortamına M^{n+} (M: metal, n: elektron değerliği) olarak geçişinin sağlanması anlamına gelmektedir) veya dönüştürülemez (metalin kaplandığı yüzeyden çoğunlukla yüzey ile oluşturduğu alaşım fazları dolayısı ile anodik akımla tamamen yüzeyden sıyrılması, tekrar çözelti ortamına M^{n+} geçişinin sağlanamaması anlamına gelmektedir) olup olmadığını incelemesi olup, bunun yanında bir metal tuzu çözünerek hazırlanan elektrolit sisteminde taranan voltaj aralığında sistemde bulunana metal kationlarının indirgenme veya yükseltgenmeye tepkissiz (spesifik çözelti ortamında elektriksel indirgenme potansiyel aralığında M^{n+}/M^0 indirgenmesi hiç gerçekleşmeyebilir veya indirgenme

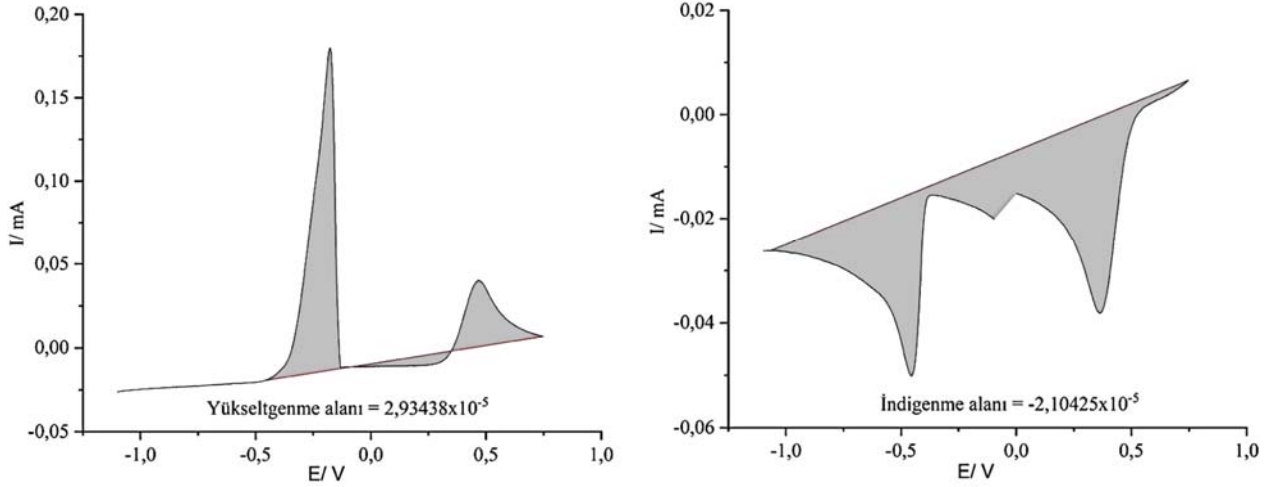
gerçekleşebilir ancak M^0/M^{n+} yükseltgenme reaksiyonu elektriksel yükseltgenme potansiyel aralığında gerçekleşmeyebilir) olup olmadığının tespitidir. Bu nedenle farklı tarama pencereleri seçilerek metalin optimum indirgenme ve yükseltgenme değerlerinin bulunması önem arz etmektedir. Optimum indirgenme ve yükseltgenme bölgelerinin tespiti için oldukça geniş bir tarama penceresi seçilmiş ve tarama -1,5V ile +1,5V değerleri arasında ilk olarak çalışıldıktan sonra sol tarafta negatif akım ekseninde -450mV potansiyel değerinde Cu^{+} den Cu^0 değerine indirgendiği ve sağ tarafta pozitif akım ekseninde 470mV potansiyel değerinde Cu^{+} den Cu^{+2} değerine yükselttiği ve bu piklerin elektrot çevresinde bir süre sonra erişilebilir elektroaktif tür kalmaması sebebi ile x eksenine yatay ilerlediği tespit edilmiş ve hem pozitif hem negatif bölge için yatay ekseninde bir süre ilerlediği noktalar olan -1,25V ve 0,6V optimum sınır tarama değerleri tespit edilmiştir. Çalışılması kararlaştırılmış 1:2 molar oranında kolin klorür ve etilen glikol karışımı ile hazırlanan DES çözeltisi içinde daha önce farklı molarite değerlerinde 0,05M $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve 0,4M $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu çözünmüş ve 0,4M olan çözeltide bakırın kristalize olarak baskın bir şekilde kaplandığı, 0,05M olan çözeltide ise çalışma elektrotunun indirgenme bölgesinde kısmen kaplama ile örtüldüğü tespit edilmiştir [50]. Ayrıca eşzamanlı bakır ve gümüş kaplanması hedeflendiğinden yoğun bakır iyonu içeren bu nedenle bakır kaplanması ile sonuçlanacak çözelti yerine nispeten daha ılımlı miktarda bakır iyonu içeren 0,2M $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu çözünmüş ve tersinir potansiyodinamik tarama yapılarak Şekil 2'de gösterilen dönüşümlü voltametri grafiği elde edilmiştir.



Şekil 2. 1ChCl:2EG içinde 0,2M $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu çözünmüş sistem için 45±5°C sıcaklıkta 20 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında 0,0176 cm^2 Pt çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrotu ve 4 cm^2 Pt karşı elektrotu ile dönüşümlü voltametre çalışması

(Cyclic voltammetry study with 0,0176 cm^2 Pt working electrode, Ag/AgCl reference electrode and 4 cm^2 Pt counter electrode at a temperature of 45±5°C at a scanning speed of 20 $mV \cdot s^{-1}$ for the system with 0.2M $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ salt dissolved in 1ChCl:2EG)

Bakır tuzu çözünmüş DES sisteminde gerçekleştirilen dönüşümlü voltametre grafiğinin sunulduğu Şekil 2 incelendiğinde katodik bölge taramasında sağ tarafta negatif akım ekseninde ~350mV potansiyel değerinde Cu^{+2} den Cu^{+} değerine indirgendiği ve sol tarafta negatif akım ekseninde -450mV potansiyel değerinde Cu^{+} den Cu^0 değerine indirgenerek elektrot yüzeyinde metal formda bakır olduğu görülmekte olup anodik bölge taramasında ise sol tarafta pozitif akım ekseninde -175mV potansiyel değerinde Cu^0 dan Cu^{+} değerine yükselttiği ve sağ tarafta pozitif akım ekseninde 470mV potansiyel değerinde ise Cu^{+} den Cu^{+2} değerine yükseltgenerek iyon



Şekil 3 İndirgenme ve yükseltgenme alanları Şekil 2 'de verilen sistem için hesaplanmıştır
(The reduction and oxidation areas are calculated for the system given in Figure 2)

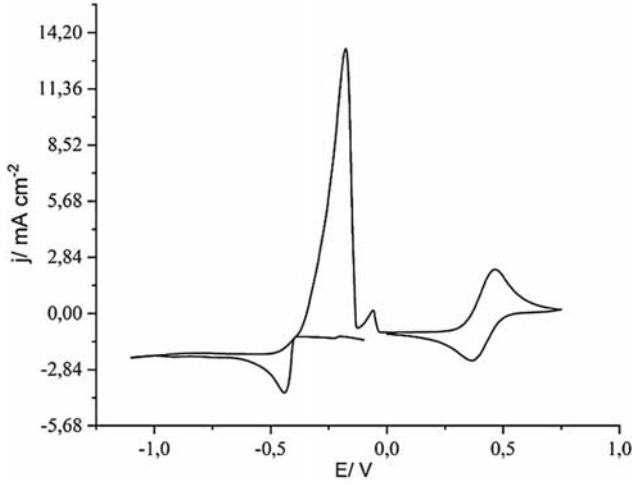
formda tekrar çözelti içine geçtiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde sol tarafta pozitif akım ekseninde -175mV değerindeki Cu^0 dan Cu^+ geçişinde grafiğin ciddi pik yoğunluğu verdiği görülmüştür. Bu durum döngümlü voltametri çalışmalarında sıklıkla karşılaşılabılır ve temelinde farklı nedenler olabilir. Örneğin elektrokimyasal sistemde, yükseltgenme reaksiyonundan sonra oluşan ürün elektrot yüzeyinde adsorplanıyor ise bu durum yükseltgenen pik yoğunluğunun daha yüksek olmasına neden olabilir veya yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları arasında hız farkı varsa, örneğin yükseltgenme reaksiyonu hızlı ve indirgenme reaksiyonu yavaşsa, bu durum yükseltgenme pik yoğunluğunun indirgenme pik yoğunluğundan daha büyük olması ile sonuçlanabilir. Benzer şekilde yükseltgenme sırasında reaksiyona giren moleküller elektrota hızlıca ulaşabilirken indirgenme sırasında aynı hızda difüzyon gerçekleştirebilir ve yükseltgenme pik yoğunluğunun indirgenme pik yoğunluğundan yüksek olması ile sonuçlanabilir. Bir diğer sebep yükseltgenme sonrasında oluşan ürünler hızla çözeltiden uzaklaşırsa veya farklı bir faza geçerse (örneğin, çökeltme ya da gaz çıkışı), geri dönüp indirgenme reaksiyonuna katılmazlar ve bu durum yükseltgenme pik yoğunluğunun indirgenme pik yoğunluğundan daha büyük olması ile sonuçlanır. Tüm bu sebepler incelendiğinde Cu^{++} nın elektrot yüzeyine adsorplanarak beklemesi sonucu pik yoğunluğunun arttığını söylemek yanlış olmayacaktır. Çünkü döngümlü voltametri taraması Cu^+ nın yükseltgenme değeri olan -175mV potansiyelinden daha pozitif değerlere doğru ilerlemektedir bu durumda Cu^+ çözelti içine difüze olmak yerine elektrot yüzeyinde uygulanmasına devam eden üstelik daha pozitif yöne doğru ilerleyen potansiyel fark sebebi ile elektrot yüzeyine adsorplanmış olarak kalarak yükseltgenme pik yoğunluğunda artış olarak ortaya çıkmıştır.

Sistemden geçen yük miktarı hesaplanması için yükseltgenme (pozitif akım eksenlerinde bulunan iki pik) ve indirgenme (negatif akım eksenlerinde bulunan iki pik) bölgelerinin integral alanları Şekil 3'de gösterildiği gibi sırası ile $2,93 \times 10^{-5}$ ve $2,10 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. Alan integral değerleri ve tarama hızı (20 mV.s^{-1}) baz alınarak yükseltgenme ve indirgenme bölgelerinde geçen elektriksel yük miktarları Coulombs (C) cinsinden hesaplandığında $1465 \mu\text{C}$ ve $1052 \mu\text{C}$ olarak hesaplanmaktadır (integral alanı AxV olup bu değer tarama hızı mV.s^{-1} bölündüğünde A.s yani Coulombs yük değeri çıkar). Yük miktarı değerleride Faraday sabiti (96485 C.mol^{-1}) ve bakırın mol ağırlığı olan $63,54 \text{ g.mol}^{-1}$ değerleriyle birim dönüştürmesi ile $0,391 \mu\text{g}$ indirgenmede kazanılan ve $0,482 \mu\text{g}$ yükseltgenme de kaybedilen kütle miktarları olarak hesaplanır (Cu indirgenme/yükseltgenme adımları $2e^-$ transferi gerektirmektedir, $1F=96485 \text{ C}$ olduğundan $1465 \mu\text{C}$ değeri 96485 C değerine bölünerek $1,51837 \cdot 10^{-8} \text{ F}$ değeri elde 1240

edilir ve $1F = 1 \text{ mol.e}^-$ olduğundan aynı zamanda $1,51837 \cdot 10^{-8} \text{ mol.e}^-$ olarak yazılabilir. 1 mol Cu , 2 mol.e^- gerektirdiğinden $1,51837 \cdot 10^{-8} \text{ mol.e}^- \times 1 \text{ mol Cu} / 2 \text{ mol.e}^- = 4,82386 \cdot 10^{-7} \text{ mol Cu}$ yükseltgenme de işleme katılmış olup bu değeri Cu molar kütlesi $63,54 \text{ g.mol}^{-1}$ ile çarparsak $0,482 \mu\text{g}$ bulunur).

Bakır durumu için yükseltgenme sırasında harcanan yük dolayısı ile çıkan kütlelerin fazla olmasının nedeni voltametri taramasının 0V değerinden başlaması olup nihai sistemdeki kayıpların ihmal edildiği durum için (örneğin çalışma elektrotundan negatif potansiyellerde herhangi bir hidrojen çıkışı gibi) indirgenmede kazandığı tüm kütlelerin tamamını tekrar yükseltgenme basamaklarında kaybetme yeteneğini gösterir. Ancak Nernst tersinir sisteme tam olarak uymaması sebebi ile (Nernst ayrıca genel olarak sulu çözelti sistemlerinde kullanılmaktadır) yarı-terstinir elektrokimyasal bir reaksiyon örneği ortaya çıkmıştır.

Bir sonraki voltametri çalışmasının $0,2 \text{ M CuCl}_2$ içeren $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisi ile $0,1 \text{ M AgCl}$ içeren $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisinin karışımı içerisinde yapılmasına karar verilmiştir. Bu noktada her iki çözeltinin de aynı olması sebebiyle neden doğrudan bakır ve gümüş tuzunun $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisi içinde çözünmediği sorulabilir. Aslında hem bakır hem de gümüş aynı anda $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisinde çözünmekte ancak çözünme süresi 48 saat değerlerine ulaşabilmektedir, ancak her biri ayrı ayrı çözünme süreleri 6 saat kadar sürmektedir. Hem çözünme süresini kısaltmak hem de katılacak gümüş oranını daha kolay belirlemek için gümüş iyonu içeren sistem ayrı beherde bakır iyonu içeren sistem ayrı beherde hazırlanmıştır. Yapılan denemelerde $0,02 \text{ M}$, $0,05 \text{ M}$, $0,1 \text{ M}$ AgCl katkılı değerler çalışılmış en makul bileşim değerinin 1 ml $0,1 \text{ M}$ AgCl çözünmüş $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisi ile 99 ml $0,2 \text{ M CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ çözünmüş $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisi olduğuna karar verilmiştir. Gümüş molaritesi arttırıldığında elektrokimyasal indirgenme potansiyeli bakır iyonuna göre çok daha pozitif olduğundan ($\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^0: 0,80 \text{ V}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0: 0,34 \text{ V}$) çok daha hızlı indirgenerek bakır kaplanmasının önüne geçmekte olup bununla birlikte bakır molaritesi arttırıldığında ise bakır gümüş indirgenmesini ciddi oranda baskılamaktadır. Gümüşün daha önce $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisi içinde çalışıldığı ve Ag^+ durumundan Ag^0 durumuna indirgenme potansiyeli -600 mV olup Ag^0 durumundan Ag^+ durumuna yükseltgenme potansiyeli 50 mV dolaylarında bulunduğu rapor edilmiştir (240). 1 ml $0,1 \text{ M}$ AgCl çözünmüş $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisi ile 99 ml $0,2 \text{ M CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ çözünmüş $1 \text{ ChCl}:2 \text{ EG DES}$ çözeltisi içinde döngümlü voltametri çalışması gerçekleştirdiğimizde Şekil 4'de verilen sonuç elde edilmiştir.



Şekil 4. Dönüşümlü voltametre çalışması ağırlıkça %1 oranında 0,1M AgCl içeren 1ChCl: 2EG DES ile ağırlıkça %99 0,2M CuCl₂.2H₂O içeren 1ChCl: 2EG DES çözeltisinin karışımı ile elde edilen çözeltide 45±5°C sıcaklıkta 20 mV.s⁻¹ tarama hızında 0,0176 cm² Pt çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrotu ve 4 cm² Pt karşıt elektrotu ile gerçekleştirilmiştir

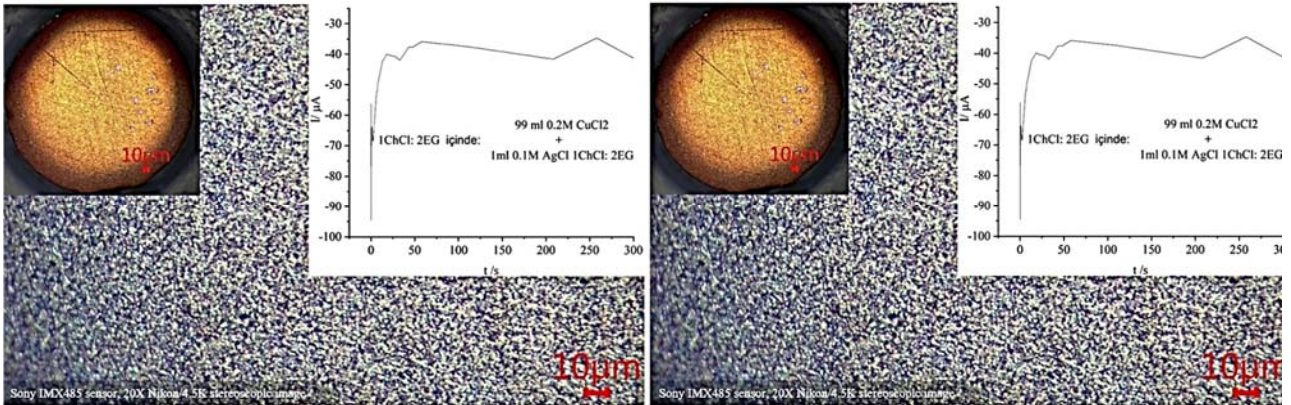
(Cyclic voltammetry study was performed in the solution obtained by mixing 1ChCl: 2EG DES containing 0,1M AgCl at 1% by weight and 1ChCl: 2EG DES solution containing 0,2M CuCl₂.2H₂O at 99% by weight. Study was carried at 45±5°C temperature at 20 mV s⁻¹ scan rate. The area of Pt working electrode, and counter electrode were 0,0176 cm² and 4 cm², respectively. Used reference electrode was Ag/AgCl)

Ag ve Cu iyonlarını içeren çözelti için yapılan Şekil 4'de verilen dönüşümlü voltametri taraması grafiği incelendiğinde Ag⁺/Ag⁰ indirgenme pik varlığı tespit edilememiştir. Ag⁺/Ag⁰ indirgenme pik varlığı tespit edilememesi durumu arzu edilen bir durumdur, çünkü Cu⁺/Cu⁰ ve Ag⁺/Ag⁰ indirgenmesi aynı anda -435 mV değerinde meydana gelmektedir ki bu alaşım türü kaplamanın meydana geldiğinin bir kanıtıdır. Yükseltgenme bölgesi de incelendiğinde Ag ve Cu kaplamanın tam olarak spontane gerçekleştiği görülmektedir. İndirgenme değerini yani Cu⁺ /Cu⁰ pik değerini (-450 mV) sadece bakır içeren Şekil 2'de verilen değerler ile karşılaştırdığımız da (-435 mV) 15 mV daha pozitif değerlere kaydığını dolayısı ile alaşım kaplamanın meydana geldiği potansiyel değerinin daha az negatif olduğu görülmektedir. Her ne kadar indirgenme kısmında Ag⁺/Ag⁰

pik noktasının ortaya çıkmaması spontane alaşım kaplaması işaretini gösterse de yükseltgenme pik noktalarını incelersek yoğun bakır içeren Cu-Ag alaşımı Cu⁰ değerinden Cu⁺ değerine -175mV değerinde yükseltgenirken (sadece Cu içeren çözeltide bu değer yukarıda belirtildiği gibi -180mV değerindeydi) hemen ardından yüzeyde kalan Ag⁰ dan Ag⁺ değerine -56 mV değerinde yükselttiğini görebiliriz ve bu durum hem bakır hem de gümüş iyonlarının indirgenme bölgesinde yüzeyde spontane şekilde oluştuğunun bir diğer kanıtıdır. Çalışmanın amacı yüzeyde gümüş ile birlikte bakır kaplamasını hedeflediğinden elde edilen bu ilk teorik deneyler sonucu aslında ana kaplama metali üzerinde de benzer şekilde eş zamanlı Cu ve Ag kaplamanın gerçekleştirilebileceğinin işaretidir.

Dönüşümlü voltametri çalışması ile pik değerlendirmeleri, mikro çalışma elektrotu olan 0,0176 cm² yüzey alanlı Pt elektrot yüzeyi kronoamperometri çalışması olarak yapılmış ve kaplanan elektrotlar SEM/EDS odasına yerleştirilemediğinden yüksek büyütme ve çözünürlüklü optik konfokal mikroskop altına alınarak incelenmiş ve Şekil 5'de sunulan veriler elde edilmiştir.

Kronoamperometri uygulamasında -425 mV potansiyel farkının seçilmesinin sebebi bu potansiyel değerinde hem bakır kationlarını içeren sistem için hem de bakır-gümüş kationlarını içeren sistem için indirgenme reaksiyonunun dönüşümlü voltametri grafiklerinde başlamış olduğunun tespit edilmesidir. Şekil 2 ve Şekil 4 incelendiğinde -425mV değerlerinde Ag⁺ daha zor indirgenen Cu⁺ nın indirgenmeye yani Cu⁰ 'a dönüştüğü görülmektedir ve bu nedenle bu değer seçilerek Cu⁺ ve Ag⁺ eş zamanlı elektrot yüzeyinde indirgenmesi amaçlanmıştır. Bu noktada en yüksek pik değerinin oluştuğu -450mV değerinin seçilmeme sebebi hem elektrot etrafında hızlı Cu⁺ tükenmesinin önüne geçmek hem de indirgenmesi daha az enerji gerektiren Cu⁺ 'nın, indirgenmesi nispeten daha zor olan Ag⁺ iyonlarını bastırmasını önlemektir. Kronoamperometri deneyinden elde edilen veri incelendiğinde sadece bakır içeren çözelti için pik akım değerinin -20 µA değerlerine ancak bakır ve gümüş birlikte içeren çözelti için pik akım değerinin -80 µA değerlerine ulaştığı görülmüştür. Bu artışın olası sebeplerinden kuvvetle muhtemel olanı Ag⁺ iyonunun çözelti iletkenliğini kısmen artırması ile elektrot etrafında ulaşılabilir iyon sayısının alaşım durumu için daha da yüksek olmasıdır. Çözeltideki metal iyonlarının ölçülmüş iyonik yarıçapları, Cu⁺: 96 pm, Cu²⁺:72 pm ve Ag⁺:115 pm olarak literatürde belirtilmiştir [51]. Her ne kadar DES moleküler koordinasyonu hakkında tam bir bilgi bulunmasa da sulu çözeltileri baz aldığımızda



Şekil 5. Kronoamperometri deneyleri, Cu (Şekil 2'deki dönüşümlü voltametri çalışması) ve CuAg (Şekil 4'de verilen dönüşümlü voltametri çalışması) kaplama deneylerinde kullanılan aynı fiziksel koşullar ve çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Uygulanan kronoamperometri testinde, Cu ve Cu(Ag) kaplamaları için çalışma elektrotuna -425 mV potansiyel uygulanmıştır (Chronoamperometry experiments were carried out in the same solutions with identical physical conditions applied in the cyclic voltammetry studies of Cu, given in Figure 2, and CuAg, shown in Figure 4. In the performed chronoamperometry tests, A potential of -425 mV was applied to the working electrode to obtain both Cu and CuAg Coatings)

gümüş Ag^+ iyonu, bakır Cu^{2+} iyonuna kıyasla daha büyük bir iyon yarıçapına sahip olduğundan, çözelti içindeki etkinliği fark oluşturmaktadır. Daha küçük ve yüksek yüklü bir iyon olan Cu^{2+} , daha yoğun bir hidrasyon kabuğuna sahip olma eğilimi gösterecek ve bu durum onun etkinliğini (çözeltideki “gerçek” konsantrasyonuna kıyasla) azaltma yoluna gidecektir. DES’ler açısında değerlendirildiğinde ise hidrasyon kabuğu yerine asimetrik anyon grupları katyonların etrafını saracak olup bu grupların gümüş için daha az olması aşikâr olup bu durumda iyon etkinliği hareket kolaylığı ile beraber iletkenlik artışına da neden olacak ve elektrot yüzeyine birim zamanda difüze olan iyon miktarı da artış gösterecektir. Optik resimler incelendiğinde sadece bakır içeren yüzeyin alaşım sisteminde elde edilen morfolojiye göre nispeten daha iri taneciklendiği görülmektedir. Bir başka deyişle alaşım çözeltisi daha küçük ve daha sık çekirdeklenme eğilimine gitmiştir. Birim alanda daha küçük boyut da tanecik aynı zamanda yüzey alanı artması anlamına gelmekte olup bu durum bakteri temasını artmasına pozitif katkıda bulunacaktır ve bu değişim aynı şekilde SEM/EDS analizinde de AISI 430 çeliği üzerine yapılan yığın elektrokimyasal kaplama sırasında ayrıca incelenmeye alınacaktır.

3.3. Yüzey Optimizasyonu ve Makro Boyut Kaplamalar (Surface Optimization and Macro Scale Coatings)

Tablo 2’de AISI 430, 304 ve 316 çeliklerinin elemental analizi gösterilmiştir. Bu çeliklerden yapısında nikel içermeyen tek metal 430 serisi olup sertlik olarak diğer gruplar ile benzer özellikler sergilerken fiyat olarak da diğer çelik türlerine göre oldukça ucuzdur. AISI 430 çelik elemental analizi literatürde yaygın olarak Tablo 2’de gösterildiği gibi bulunmaktadır [52].

Tablo 2. Tablo 2 AISI 430, 304 ve 316 çelik türlerinin elemental analiz tablosu (Elemental analysis table of AISI 430, 304 and 316 steel types)

Element	AISI 430	AISI 304	AISI 316
Fe	81,7 – 82,7	68,4 – 72,1	62,8 – 69,6
Cr	16,3 – 17,3	18,4 – 20,2	17,7 – 19,5
Ni	-	7,4 – 9,4	9,5 – 12,1
Mo	-	-	1,2 – 1,4
Mn	1,0	<2,0	2,0

AISI430 çeliği gerek yüzeyindeki birbirinden farklı faz bölgesi büyüklükleri gerek içeriğinde hiç nikel metali bulunmaması sebebi ile kaplanması problemlili metal grubu içindedir. Kaplanmasının problemlili olmasının temel sebebi içeriğindeki metallere standart indirgenme potansiyeli değerlerinden gelmektedir. Aşağıda Tablo 3’te AISI304 ve AISI316 çeliklerinin içinde yoğun olarak bulunan

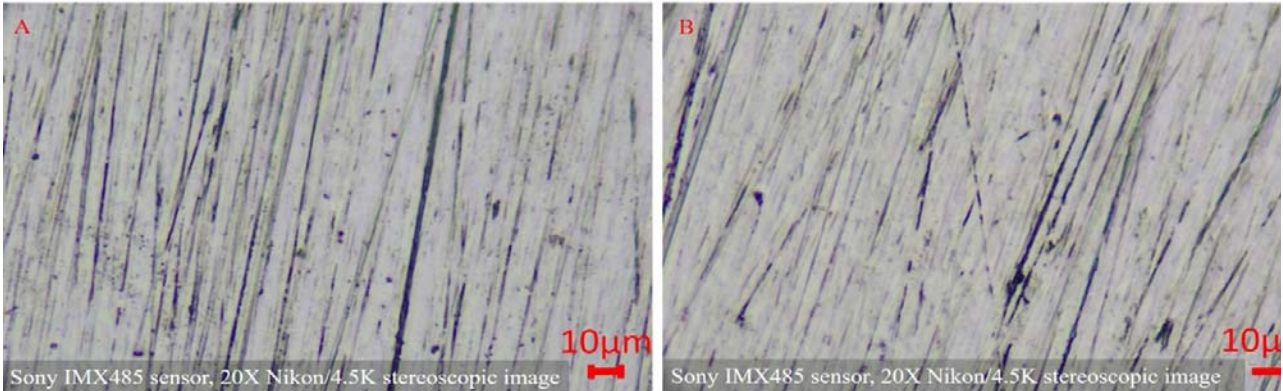
elementler için verilen standart indirgenme potansiyeli değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 3. AISI304 ve AISI316 içinde yoğun bulunan elementlerin standart hücre indirgenme potansiyelleri (Standard cell reduction potentials of the elements found in AISI304 and AISI316)

$Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr$	$E_0 = -0,740 V_{SHE}$
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	$E_0 = -0,440 V_{SHE}$
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	$E_0 = -0,250 V_{SHE}$

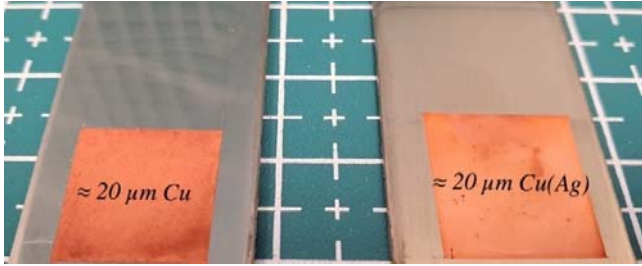
Tablo 3’te görüldüğü gibi nikel elementinin standart indirgenme potansiyeli krom ve demirden daha pozitif ve bu nedenle oksitlenerek yüzey de pasif tabaka oluşturma eğilimi de daha düşüktür. Bir diğer deyişle, standart indirgenme potansiyeli en düşük olan krom, elektronlarını daha kolay kaybeder ve oksitlenmeye en yatkın elementtir. Demir, kromdan daha az, ancak nikelden daha fazla oksitlenir. Standart indirgenme potansiyeli en yüksek olan nikel, bu üç element arasında en zor oksitlenen elementtir. Yüzeyde pasif tabaka oluşmaması kısaca kaplama sırasında kaplanması hedeflenen metalin yüzeye daha kolay yapışmasını sağlayacaktır. Yüzey hazırlama işlemlerinin iyi yapılarak oksit tabakasını temizlenmesi şartlarında AISI304 ve AISI316 çelikleri içerdikleri nikel fazı dolayısı ile nikel içermeyen AISI430 çeliğine göre daha kolay kaplanabileceklerdir, yüzeyin iyi hazırlanmadığı durumlarda nispeten yüksek krom nedeni ile oluşan oksit tabakasının kararlılığı ön plana çıkar ve AISI304 ve AISI316 çelikleri AISI430 grubuna göre daha zor kaplanabilir. Kaplama öncesi yüzey proseslerinden ilki parlatma işlemi olup AISI 430 çeliği 3000 ve 5000 grit zımpara ile 1 dk kadar parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatılmış yüzeyin optik mikroskop görüntüsü Şekil 6/A’da verilmiştir.

AISI430 çeliğin kaplanma sorununun çözmek bir diğer deyiş ile yüzey pasivasyonunu kırarak tekdüze/düzenli bakır gümüş kaplamasını sağlamak için farklı yöntemler denenmiştir. İlk olarak katot yüzeyi 0,6V potansiyel değerine maruz bırakılarak yüzeydeki oksijenin yükseltgenmesi hedeflenmiş ve sonra kaplama başlatılmıştır. Ancak yine bakır yüzeye tutunamamıştır. Daha sonra yüzey kaplama öncesi argon gazına maruz bırakılmış böylelikle yine pasivasyona sebep olan oksijenin süpürülmesi amaçlanmış, ancak yine bakır tekdüze/düzenli kaplanmamış ve yüzeyde belli noktalarda parça parça bakır kaplaması gerçekleşmiştir. Son olarak yüzey nano boyut da nikel ile modifiye edilmiştir. Çünkü nikel, yapısında demir ve krom bulunan paslanmaz çelik türleriyle nispeten daha uyumlu bir yüzey etkileşimine sahiptir. Nikel, paslanmaz çelik yüzeyine iyi bir yapışma sağlayan bir ara tabaka oluşturarak kaplamanın daha güçlü ve dayanıklı olmasına katkıda bulunur. Bakır ise yapısında demir ve krom bulunan paslanmaz çelik türleri üzerinde daha düşük yapışma gösterir ve bu da kaplamanın zayıf veya düzensiz olmasına neden olabilir [53, 54].



Şekil 6. A, yalın AISI430 çelik yüzeyini göstermektedir. B, yalın AISI430 çeliğin 600 sn. boyunca 0,5M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözümü 1ChCl:2EG içeren DES çözeltisinde kaplanmış durumunun yüzeyini gösterir (A shows the untreated AISI430 steel surface. B shows the surface of treated AISI430 steel with sub-micron nickel coating in 0,5M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dissolved 1ChCl:2EG DES for 600 sec)

Nikel kaplamanın bir diğer avantajı pasivasyon tabakasını aşabilme yeteneği olup demir ve krom içeren paslanmaz çelik yüzeylerde doğal olarak oluşan krom oksit tabakası [55], bakırın yüzeye yapışmasını zorlaştırır. Bu pasivasyon tabakası aşında yüzeyin paslanmasını önler fakat aynı zamanda bakırın yüzeye iyi bir şekilde kaplanmasını da engeller. Nikel, oluşan bu pasivasyon tabakasını bakıra göre daha iyi aşar ve yapısında demir ve krom bulunan çelik yüzeylere daha iyi tutunur ve bu nedenle endüstride de çelik türlerinin üzerine ek bir pasivasyon ve koruma tabakası oluşturması için sıklıkla nikel kaplanmaktadır [56]. Ayrıca nano boyut da taneciklenen bir nikel kaplaması bakırın ve bakır gümüş kaplamasının çok daha homojen olmasına katkıda bulunur. 0,6M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzu çözünmüş 1ChCl:2EG DES çözeltisi içinde AISI 430 çeliğin elektrokimyasal kaplamalarda sıklıkla karşılaşılan hidrojen gaz çıkışının gözlemlenmediği potansiyel değeri -0,8V ile -1,2V arasında 100mV artışlar ile çalışılmış ve -1,1V değerinde kaplamanın 20 dk boyunca yüzeyde hidrojen gaz kabarcıkları oluşturmadan stabil bir şekilde kaplandığı tespit edilmiştir. Daha sonra 1dk, 2dk, 3dk, 4dk, 5dk olmak üzere farklı süreler seçilerek -1,1V (AISI 430 katot, iridyum kaplı titanyum anot) potansiyel uygulanmış ve yüzey incelemesi sonucu sadece 300 saniye uygulanan kaplama süresi sonucunda yüzeyde belli belirsiz renk değişimi ile beraber yüzeyde bulunan mikron boyutunda çiziklerin bile kaybolmadığı ve böylece Şekil 6/B'de gösterildiği gibi ile 300 saniye gibi kısa bir süre mikron altı nikel kaplanan AISI430 yüzey daha sonra farklı akım yoğunlukları ve zaman periyotları için Şekil 7'de gösterildiği gibi 0,2M $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu çözünmüş 1ChCl:2EG DES çözeltisinde (A çözeltisi) saf Cu ve hacimce % 1 oranında 0,1M AgCl çözünmüş 1ChCl: 2EG DES (B Çözeltisi) ile A çözeltisinin karışımı ile elde edilen çözeltiden Cu(Ag) ile kaplanmıştır.



Şekil 7. AISI430 çeliği 20 µm kalınlığında Cu ve Cu(Ag) ile sırası ile A ve B çözeltileri içerisinde kaplanmıştır. (AISI430 steel is coated with 20 µm thick Cu and Cu(Ag) in solutions A and B, respectively)

Kaplama banyosu sıcaklığı $45 \pm 5^\circ C$ olarak uygulanmış ve karıştırma hızı 400 rpm olarak ayarlanmıştır. Uygulanan farklı akım

yoğunlukları sonucunda Şekil 8'de gösterildiği gibi SEM-EDS analizi yüzeye mikron altı boyutlarda eşit olarak dağılmış gümüş metalinin bulunduğu bölgeleri haritalandırmıştır. Elde edilen kaplamada bulunan %16 Ag olarak doğrulanmış ve kaplamaların kalınlığı, profilleri 5 nm hassasiyet ile ölçüm yapan yüzey pürüz profilometre cihazı ile taranmıştır. Kaplamaların genel yüzey pürüzlülük ve lokal yüzey pürüzlülük verileri Şekil 9'da sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Cu kaplamanın ortalama 50 µm (2,75mm – 2,70mm: 0,05 mm) birim uzunlukta ortalama 300 nm yüzey pürüzlülüğü gösterirken; Cu(Ag) kaplamanın 50 µm birim uzunlukta ortalama 100 nm yüzey pürüzlülük değişkenliği gösterdiği tespit edilmiştir.

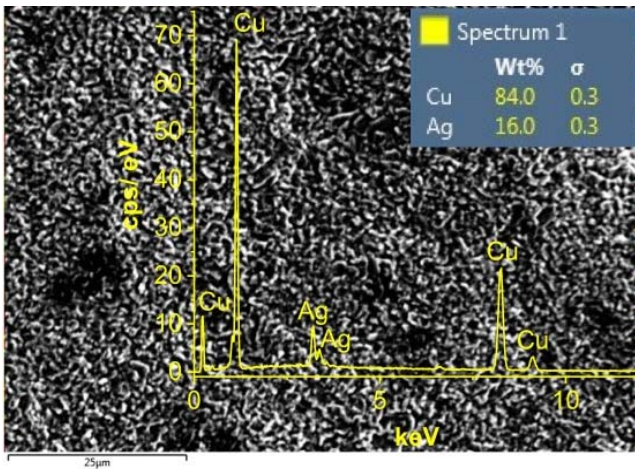
Yığın elektrokimyasal kaplama şartları Tablo 4'de verilmiş olup katot olarak AISI430 çeliği kullanılmış ve anot olarak iridyum kaplı titanyum metali kullanılmıştır.

Tablo 4. AISI430 katotlara yığın kaplama yapılan banyo bileşenleri (Bath components with bulk coating on AISI430 cathodes)

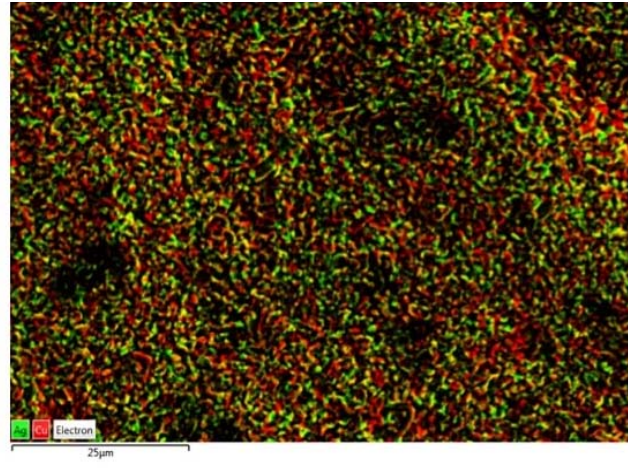
DES Çözeltisi	Örnek Kodu	Akım/ mA.cm ⁻²	Ag %w.t	Süre/ dk.
A DES çözeltisi	I (Cu)	6,7	-	240
%1 v/v B içeren A DES çözeltisi	II (CuAg)	6,5	16	240

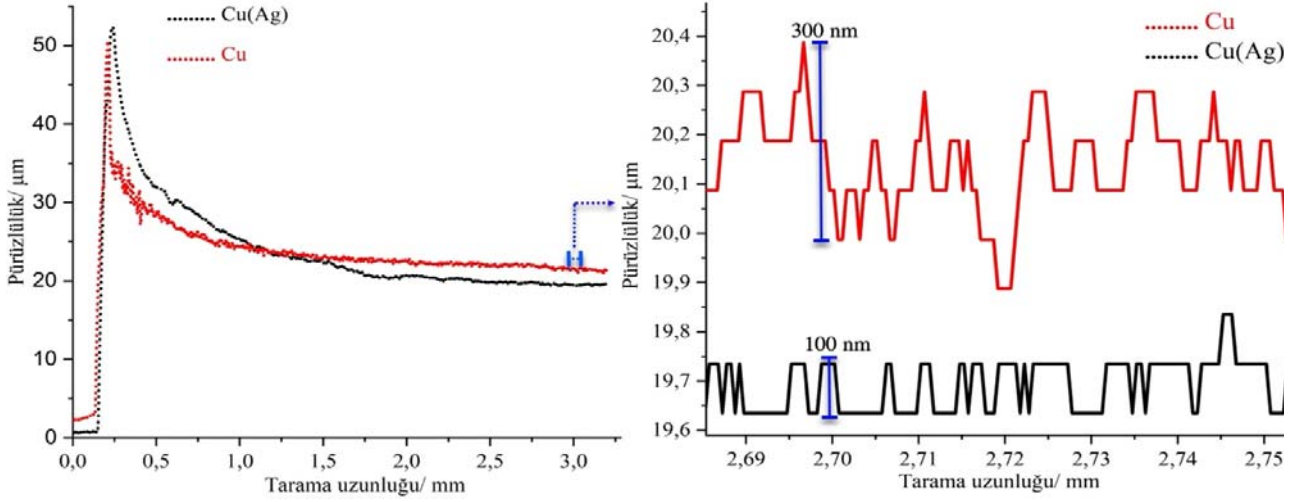
Özetle Ag^+ ile Cu^{2+} iyonlarının bulunduğu DES çözeltisinden elde edilen kompozit kaplamalar sadece Cu^{2+} iyonu bulunan kaplamaya kıyasla yavaş ilerleyen çekirdek büyümesi ile daha az pürüz oluşturmada olduğu çıkarımı yapılabilir. Zira hızlı çekirdeklenme sistemlerinde düzensiz ve ani çekirdek büyümeleri ile çok daha sıklıkla karşılaşılmaktadır [50]. Kaplama pürüzlülüğünün nano boyut da olması kaplama yüzey alanının geniş olmasını sağlar ve bakteri veya bakteri kolonisi başına temas eden CuAg miktarı artacaktır ve bu durum özellikle antibakteriyel sistemler açısından değerlendirildiğinde daha fazla yüzey alanı daha fazla hücrel oksidatif stres oluşturacak lokal bölgeler oluşturacaktır. Bu durum antibakteriyel yüzey özellikleri açısından istenilen bir sonuçtur.

Elde edilen kaplamaların bir diğer önemli fiziksel özelliği sertlik değeri olacaktır. Çünkü malzeme her ne kadar antibakteriyel olarak üstün performansla ulaştırılabilir de yüzey modifikasyonu sonrası sertlik değeri çok daha düşük seviyelere düşebilir. Bakırın sertliği 70Hv ile 85Hv arasında değişmekte olup [57] AISI340 metal sertliği 90-100 Hv arasında değişmektedir. Şekil 10'da gösterildiği gibi %16 Ag içeren Cu(Ag) filmlerinin ortalama sertlik değeri 150 Hv olarak bulunmuştur ve Cu-0,01Ag alaşımının sertliğini 170 Hv olarak bildiren yakın tarihli bir çalışma ile karşılaştırıldığında bulunan değer mantıklıdır [58].

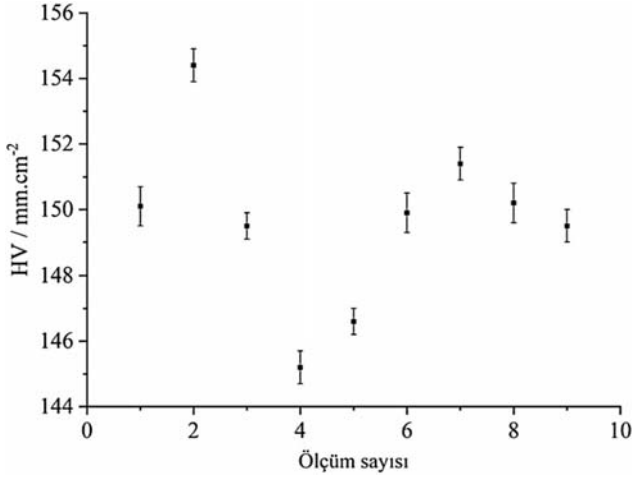


Şekil 8 Yığın Cu(Ag) kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi verilmiştir (SEM-EDS analysis of bulk Cu(Ag) coated sample is given)





Şekil 9 Yığın olarak AISI430 üzerine kaplanmış bakır metalinin ve bakır-gümüş alaşımının yüzey pürüzlülük profili (Surface roughness profile of bulk coated copper and copper-silver alloy coated on AISI430 cathode)



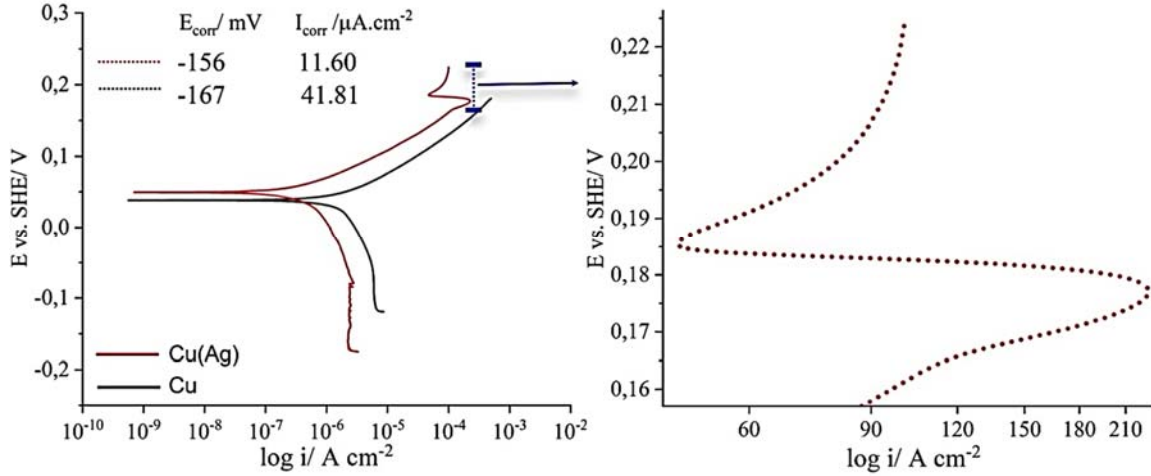
Şekil 10. AISI430 yüzeye 20µm Cu(Ag) kaplanmış ve sertlik ölçüm prosedürü gerçekleştirilmiştir (AISI430 surface was coated with 20µm Cu(Ag), and then the hardness measurement was performed)

Cu(Ag) film için ölçülen sertlik, saf bakırın sertliğinin (yaklaşık 85 Hv) neredeyse iki katı kadar olup en basit anlamda artan değeri sertlik ölçümü sırasında prob ucunun girintisine karşı daha yüksek direnç daha fazla mekanik mukavemet anlamına gelmektedir. Burada elde edilen sertleşme türü çözelti sertleşmesi olup elementlerin alaşıma katılması, atomlar arasındaki mesafeleri ve bağ kuvvetlerini değiştirmekte olup, böylece dislokasyon hareketlerine gösterilen direnç artar ve sertlik artışı ortaya çıkar. Bir diğer ifade ile sertlikteki artış yapı içerisinde bulunan hareketli atom katmanları ile doğrudan ilişkilidir. Gümüş elementinin atom boyutu bakırdan yaklaşık iki kat daha büyüktür. Bu boyut farkı dolayısı ile Cu(Ag)' den oluşan sistemde birincil kristal yapıda dikkate değer bir bozulma meydana gelir ve sertlik ölçümü sırasında yapıda bozulmuş olan atomik katmanlar hareket etmek/ konum değiştirmek için daha fazla enerji gerektirecek ve ilk fiziksel durumlarını korumak için daha fazla direnç gösterecek olup bu durum sertlik artışının temel sebebini oluşturmaktadır [59].

3.4. Korozyon Testi (Corrosion Test)

Korozyon dayanımı testleri için Cu ve Cu(Ag) kaplı örneklerin yüzeylerinde 16 mm² alan açık bırakılmış ve ağırlıkça %3,5 NaCl

içeren çözelti içinde TAFEL prosedürü uygulanarak korozyona maruz bırakılmıştır. Yüzey alanının 16 mm² seçilmesinin temel sebebi hem yüzeyin genel kaplama karakteristiklerini yansıtacak boyut da olması hem de lokal elektriksel akım toplanmalarının önüne geçmektir. Büyük yüzey alanı seçilen durumlarda akımın daha çok korozyona uğratan bölgenin köşe kısımlarında toplandığı tespit edilmiştir [60]. Korozyon prosedürü sonrası logaritmik akımın potansiyel ile anodik ve katodik bölge içinde değişim eğrileri Şekil 11'de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Geniş aralıklı potansiyodinamik polarizasyon testlerinden ziyade potansiyel tarama aralığı nispeten dar pencerede gerçekleştirilen TAFEL deneyi yapıldı. Bunun nedeni NaCl tuzu çözülmüş çözelti koşulları altında geniş bir potansiyel tarama uygulandığında ciddi Cl⁻ atakları nedeniyle yüzeyde ciddi bozulma olma olasılığı olup böyle bir durumda güvenilir veriler toplanması olanaksız hale gelecektir. Geniş aralıklı testler TAFEL prosedüründen daha çok potansiyodinamik tarama testleri olarak bilinmekte ve genellikle yüzeyde güçlü oksit pasivasyon tabakası oluşturan içeriğinde ciddi miktarda demir ve krom olan örnekler için uygulanmakta olup bakır gibi nispeten düşük korozyon dayanımı gösteren yüzey testleri için çoğunlukla tercih edilmez. TAFEL deney prosedürü şartları ASTM G59 (ASTM: Amerikan Malzeme ve Test Derneği) tarafından belirlenmiş olup bu şartlara göre eğer gerçekleştirilen TAFEL prosedürü ise $\pm 250/300$ mV aralığındadır. Eğer doğrudan TAFEL fit verileri incelenirse E_{corr} değerlerinden Cu ve Cu(Ag) yüzeylerinden Cu' nun çok az miktarda daha asil davrandığı görülmektedir ancak E_{corr} değerleri arasında nispeten küçük varyasyonların tespit edilmesi durumunda (Cu ve CuAg durumunda olduğu gibi), korozyon reaksiyonu kinetiği ile doğrudan ilişkili olan I_{corr} değerini kullanmak termodinamik veri sunan E_{corr} dan çok daha güvenilir olacaktır. I_{corr} değeri doğrudan TAFEL grafiğinden hesaplanır ve tam olarak üstteki anodik eğrinin ve alttaki katodik eğrinin, eğimlerinin x-ekseninde kesiştiği nokta olarak ölçülmekte olup detaylı açıklama literatürde mevcuttur [60]. I_{corr} ölçümü özellikle eğim alması kısmen zor olan eğri türlerinde sapmalara neden olmaktadır. Yapılan TAFEL korozyon testinde Cu(Ag) kaplı yüzey Cu kaplı yüzeyden yaklaşık 4 kat daha yavaş korozyona uğrayarak korozyon ortamlarına daha dirençli bir davranış sergileyecektir. Bununla birlikte hem anodik bölgede hem de katodik bölgede Cu(Ag) kaplı yüzey nispeten farklı davranış sergilemiş olup katodik bölgede daha uzun süre pasivasyon konumunu korumuş ve anodik bölgede 175 mV potansiyellerinde ikincil pasivasyon korumasına geçmiştir. Burada karşılaşıldığı gibi ikincil pasivasyon durumu benzer tepkiler genellikle yüzeyden ayrılan türlerin ayrıldıkları yüzeyin üstünde stabil ya da yarı-stabil genellikle porozlu yapıda oksit ve/veya tuzlar



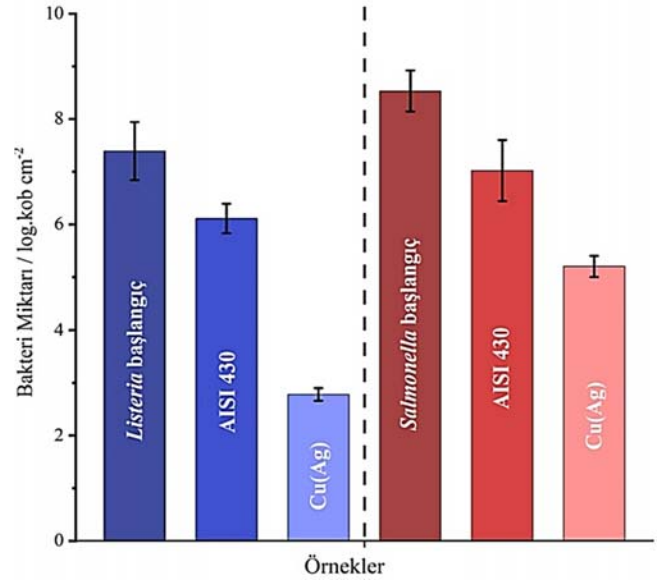
Şekil 11. Cu ve Cu(Ag) kaplı yüzeyler oda sıcaklığında 3.5 wt.% NaCl çözeltisinde TAFEL olarak adlandırılan potansiyodinamik polarizasyon ile korozyon testine tabi tutulmuştur. (Cu and Cu(Ag) coated surfaces were subjected to corrosion test at room temperature with potentiodynamic polarization known as TAFEL in a 3.5 wt.% NaCl solution)

oluşturması sonucu meydana gelmekte olup bu durum yüksek entropi alaşımlar için yaptığımız bir önceki çalışmamızda detaylıca çalışılmıştır [61]. Cu(Ag) durumu için yüzeyden ayrılan Ag^+ iyonlarının AgCl oluşturma olasılığı kuvvetle muhtemel olduğundan oluşan ikincil pasivasyon bu noktaya bağlanabilir. SEM ve EDS probu ile yapılan analizler incelendiğinde kaplamanın oldukça yoğun, yüzeyde boşluk kalmayacak şekilde gerçekleşmesinin yanında gümüş atomlarının homojen dağılımı Cu(Ag) korozyon dayanımı açısından Cu'dan daha iyi sonuçlar sunmasının temel nedenlerindedir. Homojen dağılan sistemlerin genel özelliklerinden biri korozyon mekanizması anodik bölge içinde iken yüzeyde eşzamanlı koruma sağlaması olup bu durum Cu(Ag) alaşımının daha iyi korozyon sağlamasının temel nedenlerindedir.

3.5. Antibakteriyel Testi (Antibacterial Test)

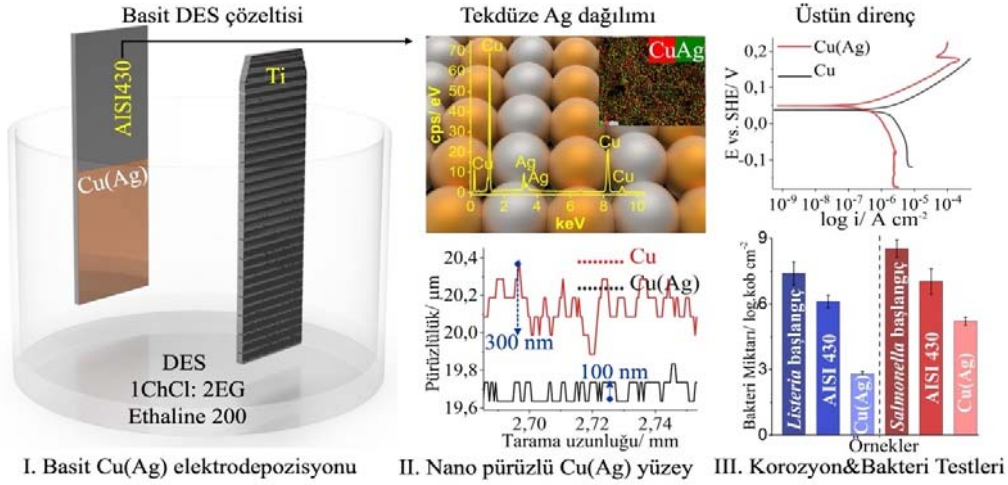
Şekil 12'de grafiksel olarak gösterildiği gibi kontrol örneklerinin sonuçlarına göre *Listeria monocytogenes* ve *Salmonella* bakterilerinin başlangıç miktarları sırasıyla $7,39 \pm 0,55$ ve $8,53 \pm 0,39$ log kob/cm² olarak sayıldı. İki saat sonunda *Listeria monocytogenes* AISI430 yüzeyindeki antimikrobiyal etki sonucu azalma miktarı $1,02 \pm 0,28$ log kob/cm² ve AISI430 yüzeyinin CuAg ile modifikasyonu ile bu bakterideki azalma miktarı $4,61 \pm 0,12$ log kob/cm² olarak bulunmuştur. *Salmonella* bakterisi ise AISI430 ve AISI430 yüzeyinin CuAg ile modifiye edilmiş yüzeylerdeki azalması sırasıyla $1,51 \pm 0,58$ ve $3,33 \pm 0,20$ log kob/cm² olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre geliştirilen yüzeyin antimikrobiyal etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Başka bir çalışmada Ag/Cu nanopartikül-grafen kompozit malzemesinin 12 saat boyunca *Escherichia coli* bakterisine karşı bakterisidal etki göstererek çoğalmasını engellediği ve bakteri konsantrasyonunda az bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir [62]. Diğer bir çalışmada ise AISI 316L paslanmaz çeliğe kıyasla, bakır-gümüş (59±2 % Cu ve 39±2 % Ag) kaplamalı AISI 316L paslanmaz çelik yüzeyin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkisinin olduğu ancak Brain Heart Infusion (BHI) sıvı besiyeri içerisindeki bakteri konsantrasyonundaki azalmanın istatistiksel olarak farklı olmadığı rapor edilmiştir [63]. Geliştirilen yüzeylerin gram pozitif bakteriye karşı antimikrobiyal etkisi gram negatif bakteriye karşı daha fazladır ($P < 0,05$). Benzer şekilde CuAg alaşım nanopartiküllerin gram pozitif bakteri olan *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı antimikrobiyal etkisinin gram negatif bir bakteri olan *E. coli* 'den daha yüksek olduğu belirtilmiştir [64]. Ancak, çalışmada Ag nanopartiküllerin antibakteriyel etkisinin gram-pozitif bakteri olan

Staphylococcus aureus bakterisinin üzerine daha az olduğunu rapor etmişlerdir [65]. İki çalışma arasındaki bu farklılık, antimikrobiyal etkinin testi için kullanılan bakterinin farklılığından kaynaklanmış olabilir. Çünkü iki bakteri için Ag nanopartiküllerin minimum inhibisyon konsantrasyonu değerleri farklılık göstermektedir. Bu farklılıkta, sonuçlardaki bu farklılığa yol açmış olabilir. Örneğin, bir çalışmada *L. monocytogenes* ve *Salmonella* için Ag nanopartiküllerin minimum inhibisyon konsantrasyon değerleri 6,25 ve 3,12 $\mu g/ml$ olarak rapor edilmiştir [66].



Şekil 12. Bakteri miktarları *Listeria monocytogenes* için A: başlangıç, B: AISI 430 yüzey, C: Cu(Ag) kaplı yüzey ve *Salmonella* için D: başlangıç, E: AISI 430 yüzey, F: Cu(Ag) kaplı yüzey değerleri (Bacterial amounts for *Listeria monocytogenes* A: initial, B: AISI 430 surface, C: Cu(Ag) coated surface and for *Salmonella* D: initial, E: AISI 430 surface, F: Cu(Ag) coated surface values)

Birçok çalışmada, Ag yüzeyin hücre ile temas etmesi sonucu hücre zararına büyük zarar verdiği ve hücrelerin bu zarardan sonra Ag iyonlarının karşı daha duyarlı hale geldikleri rapor edilmiştir [26].



Şekil 13. Yapılan çalışmanın genel bir özet grafiği (a general summary graph of the study conducted)

Ayrıca Ag yüzeylerin antibakteriyel etkisi inkübasyon zamanı ve hücre içerisine Ag iyonlarının geçişi ile doğrudan ilişkilidir [44]. Ag nanopartiküllerin antibakteriyel etkisi nanopartiküllerin boyutu, şekli ve yüzey yükü ile de ilgilidir [64]. Yapılan bir çalışmada Ag nanopartiküllerin boyutu 1-10 nm arasında olduğunda, bakteri hücre duvarına yapışmasının daha kolay olduğu bulunmuştur [68]. Bu çalışmada kullanılan yüzeylerdeki nanopartiküller boyutları daha yüksek olmasından kaynaklı olarak daha az antibakteriyel etki göstermiş olabilir. Başka bir çalışmada düz tabaka şeklindeki Cu nanopartiküller *Bacillus subtilis* (gram-pozitif) hücre membranına daha fazla zarar verirken, küre şeklindeki Cu nanopartiküllerin de *E. coli* (gram-negatif) hücresinin membranına daha fazla zarar verdiği rapor edilmiştir [45]. Ayrıca bu çalışmada her bir bakterinin suşlarının karışımı kullanıldığı için, bu kullanılan suşlardan herhangi biri daha fazla direnç göstermiş olabilir. Zhu vd. yılında yaptıkları çalışmada bakırın 4 farklı *Salmonella* suşu için minimum inhibisyon konsantrasyonunu farklı olduğunu rapor etmişlerdir [69]. Bu çalışmanın aksine, literatürdeki birçok çalışmada antimikrobiyal testler bir bakteri suşu kullanılarak yapıldığından, rapor edilen sonuçlar çok yüksek olabilmektedir.

5. Sonuçlar (Conclusions)

Yürütülen çalışmanın sonuçları en makul olarak Şekil 13'de özetlenmiş olup çalışmanın amacı korozyon ve bakteri direnci gösteren çelik yüzey modifikasyonu olarak belirlenmişti.

Giriş kısmında detaylı tartışıldığı gibi yüzey modifikasyonu, hem alaşım faz diyagramlarının belirlediği sınır karışım/yüzde değerlerine takılmamak (örneğin çelik metaline %1,5 üzerinde Ag eklenmesi ile çelik özellikleri bozulmakta sertlik vb. özellikleri düşmektedir) hem de malzemenin ana karakteristik/ iskelet özelliklerini korumaktır. Örneğin hastanede kullanılan metal bir malzemeyi ucuz ve sağlam AISI430 çeliği üretebilirsiniz, fakat bu çelik bakır metali kadar antibakteriyel özellik göstermeyecektir. Ancak AISI340 çeliğin yüzeyini modifiye ederek örneğin bakır ile kapladığımızda oldukça iyi antibakteriyel özellik gösterirken (CuAg ile kıyasla) yüzey dayanım özellikleri (bakırın sertliği 85 Hv, Çelik 140 Hv) düşecektir. Bununla birlikte %16 gümüş içeren bakır ile modifiye edilmiş yüzey (150 Hv) hem AISI 430'dan daha sert ve dayanıklı olurken hem de

AISI430 yüzeye kıyasla çok daha iyi antibakteriyel özellik göstermiştir. Sonuç olarak malzemenin fiziksel dayanım özellikleri korunurken malzemeye antibakteriyel özellik kazandırma amacı

gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yöntem literatür özetinde tartışıldığı gibi diğer kaplama yöntemlerine ve/veya yüzey modifikasyon işlemlerine, proseslerine göre daha uygun maliyetli ve kolaydır, ancak kaplama yapılan yüzeyin iyi hazırlanmaması durumunda diğer uygulama metodlarına nispeten daha az yapılaşma ile karşılaşılması bir dezavantaj olarak karşımıza çıkabilecek bir sonuçtur. Yüzey ön hazırlığı iyi yapılmış hemen her malzeme için uygulanabilecek Cu(Ag) kaplama şüphesiz öngörülen medikal iş ve işlemlerin yürütüldüğü ortamlarda ciddi katkı sunacaktır. Yürütülen çalışma içinde uygulanan teknikler gelecekte farklı medikal alaşım ve çelik türleri üzerinde kullanılabilir. Ayrıca literatüre giren elektrokimyasal kaplama için kullanılan DES sistemleri her geçen gün artmaktadır, bu nedenle kullanılan DES sistemine alternatif olarak benzer maliyetler sunarken; daha stabil sonuçlar ortaya çıkarabilecek özellikle pasivasyon engelleme özellikleri de olan karboksilik asit grupları ile tasarlanmış DES sistemleri için kaplama ve optimizasyon çalışması gelecek planları içine dahil edilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Doç. Dr. Salih CİHANGİR 'in I. danışmanlığı ve Dr. Öğretim Üyesi Basri OMAÇ' ın II. danışmanlığı altında yürütülmüş ve 2022 yılında sunduğumuz/tamamladığımız "Susuz Ortamda Elektrokimyasal Olarak Antibakteriyel Cu-Ag Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı yüksek lisans tezi esas alınarak hazırlanmıştır. Ayrıca sunulan çalışmada elde edilen veriler için gerekli sarf malzeme ve cihaz kaynağı 120Z733 numaralı TÜBİTAK projesi üzerinden temin edilmiş olup desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu 'na teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

1. Almagor, J., Temkin, E., Benenson, I., Fallach, N., Carmeli, Y., & DRIVE-AB consortium., The impact of antibiotic use on transmission of resistant bacteria in hospitals: Insights from an agent-based model. *PloS one*, 13(5), e0197111, 2018.
2. Bharadishettar, N., Bhat K, U., Bhat Panemangalore, D., Coating Technologies for Copper Based Antimicrobial Active Surfaces: A Perspective Review, *Metals*, 11 (5), 711, 2021.
3. Wahab, S., Salman, A., Khan, Z., Khan, S., Krishnaraj, C., Yun, S.-I., Metallic Nanoparticles: A Promising Arsenal against Antimicrobial Resistance-Unraveling Mechanisms and Enhancing Medication Efficacy, *International Journal of Molecular Sciences*, 24 (19), 14897, 2023.

4. Li, B., Webster, T. J., Bacteria antibiotic resistance: New challenges and opportunities for implant-associated orthopedic infections, *J Orthop Res*, 36 (1), 22-32, 2018.
5. Turner, R. J., Metal-based antimicrobial strategies, *Microb Biotechnol*, 10 (5), 1062-1065, 2017.
6. Zhang, X., Zhang, G., Chai, M., Yao, X., Chen, W., Chu, P. K., Synergistic antibacterial activity of physical-chemical multi-mechanism by TiO₂ nanorod arrays for safe biofilm eradication on implant, *Bioact Mater*, 6 (1), 12-25, 2021.
7. Liao, Y., Yao, Y., Yu, Y., Zeng, Y., Enhanced Antibacterial Activity of Curcumin by Combination With Metal Ions, *Colloid and Interface Science Communications*, 25, 1-6, 2018.
8. Zhang, E., Zhao, X., Hu, J., Wang, R., Fu, S., Qin, G., Antibacterial metals and alloys for potential biomedical implants, *Bioactive materials*, 6 (8), 2569-2612, 2021.
9. Şüküröğlu E.E., Çelik A., Investigation of biodegradability of doped composite oxide coated AZ91 alloy in blood plasma, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (3), 1673-1687, 2022.
10. Naoto O, S. N., Morihiro H., High strength martensitic stainless steel excellent in antibacterial characteristic, Japanese, 1996.
11. Morihiro H, K. M., Naoto O, Sadaoyuki N., Stainless steel excellent in antibacterial property and designing property, Japan, 1996.
12. Bekmurzayeva, A., Duncanson, W. J., Azevedo, H. S., Kanayeva, D., Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 93, 1073-1089, 2018.
13. Chen, S., Lu, M., Zhang, J., Dong, J., Yang, K., Microstructure and antibacterial properties of Cu-contained antibacterial stainless steel, 2004.
14. Yang, K., Lu, M. Q., Antibacterial Properties of an Austenitic Antibacterial Stainless Steel and Its Security for Human Body, *Journal of Materials Science & Technology*, 23, 333-336, 2007.
15. Mindivan H., High-temperature wear and oxidation behavior of electrochemically borided low carbon steel, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (2), 937-945, 2023.
16. Aygül E., Yalçınkaya S., Şahin Y., Characterization of Co-24, 7Cr-5, 4W-5 Mo-Si alloy used dental applications produced by additive manufacturing method, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (2), 571-580, 2022.
17. Norowski Jr, P. A., Bumgardner, J. D., Biomaterial and antibiotic strategies for peri-implantitis: A review, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 88 (2), 530-543, 2009.
18. Selvamani, V., Zareei, A., Elakashif, A., Maruthamuthu, M. K., Chittiboyina, S., Delisi, D., Li, Z., Cai, L., Pol, V. G., Seleem, M. N., et al. Hierarchical Micro/Mesoporous Copper Structure with Enhanced Antimicrobial Property via Laser Surface Texturing, *Advanced Materials Interfaces*, 7 (7), 1901890, 2020.
19. Zhang, D., Ren, L., Zhang, Y., Xue, N., Yang, K., Zhong, M., Antibacterial activity against *Porphyromonas gingivalis* and biological characteristics of antibacterial stainless steel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 51-57, 2013.
20. Casey, A., Adams, D., Karpanen, T., Lambert, P., Cookson, B., Nightingale, P., Miruszenko, L., Shillam, R., Christian, P., Elliott, T., Role of copper in reducing hospital environment contamination, *Journal of Hospital Infection*, 74 (1), 72-77, 2010.
21. Lin, Y. E., Stout, J. E., Victor, L. Y., Controlling *Legionella* in hospital drinking water: an evidence-based review of disinfection methods, *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 32 (2), 166-173, 2011.
22. Mikolay, A., Huggett, S., Tikana, L., Grass, G., Braun, J., Nies, D. H., Survival of bacteria on metallic copper surfaces in a hospital trial, *Applied microbiology and biotechnology*, 87 (5), 1875-1879, 2010.
23. Zhao, G., Stevens, S. E., Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion, *Biomaterials*, 11 (1), 27-32, 1998.
24. Noyce, J., Michels, H., Keevil, C., Potential use of copper surfaces to reduce survival of epidemic methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* in the healthcare environment, *Journal of Hospital Infection*, 63 (3), 289-297, 2006.
25. Santo, C. E., Lam, E. W., Elowsky, C. G., Quaranta, D., Domaille, D. W., Chang, C. J., Grass, G., Bacterial killing by dry metallic copper surfaces, *Applied and environmental microbiology*, 77 (3), 794-802, 2011.
26. Mathews, S., Hans, M., Mücklich, F., Solioz, M., Contact Killing of Bacteria on Copper Is Suppressed if Bacterial-Metal Contact Is Prevented and Is Induced on Iron by Copper Ions, *Applied and Environmental Microbiology*, 79 (8), 2605-2611, 2013.
27. Festa, R. A., Thiele, D. J., Copper: an essential metal in biology, *Current Biology*, 21 (21), R877-R883, 2011.
28. Grass, G., Rensing, C., Solioz, M., Metallic copper as an antimicrobial surface, *Applied and environmental microbiology*, 77 (5), 1541-1547, 2011.
29. Hund-Rinke, K., Simon, M., Ecotoxic Effect of Photocatalytic Active Nanoparticles (TiO₂) on Algae and Daphnids (8 pp), *Environmental Science and Pollution Research*, 13 (4), 225-232, 2006.
30. Moore, M. N., Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? *Environment International*, 32 (8), 967-976, 2006.
31. Bormashenko, E., Stein, T., Whyman, G., Bormashenko, Y., Pogreb, R., Wetting Properties of the Multiscaled Nanostructured Polymer and Metallic Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 22 (24), 9982-9985, 2006.
32. Hansson, P. M., Swerin, A., Schoelkopf, J., Gane, P. A. C., Thormann, E., Influence of Surface Topography on the Interactions between Nanostructured Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 28 (21), 8026-8034, 2012.
33. Ahmad, D., van den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R., Jouhara, H., Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40 (22), 2686-2725, 2018.
34. Vorobyev, A. Y., Guo, C., Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses, *Journal of Applied Physics*, 117 (3), 2015.
35. Rukosuyev, M. V., Lee, J., Cho, S. J., Lim, G., Jun, M. B. G., One-step fabrication of superhydrophobic hierarchical structures by femtosecond laser ablation, *Applied Surface Science*, 313, 411-417, 2014.
36. Jagdheesh, R., Diaz, M., Ocaña, J. L., Bio inspired self-cleaning ultrahydrophobic aluminium surface by laser processing, *RSC Advances*, 6 (77), 72933-72941, 2016.
37. Abbott, A. P., Cihangir, S., Ryder, K. S., Redox fusion of metal particles using deep eutectic solvents, *Chemical Communications*, 54 (24), 3049-3052, 10.1039/C8CC00360B, 2018.
38. Cihangir, S., Replacement of Cu with One-Step Production of CuAg (Ag_{0.04}Cu_{3.96}): Superior Conductivity, Corrosion Resistance, and Hardness, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 76, 1403-1413, 2023.
39. Cihangir, S., Ryder, K. S., Unal, A., Detailed Investigation of Zinc Coating Behaviours in Various Deep Eutectic Solvents, *Electrochimica Acta*, 142708, 2023.
40. Cihangir, S., Greening Industrially Applied Toxic Cadmium Plating with γ -Ni₂Zn₁₁ Alloy in Deep Eutectic Solvents: Promising Electroplating Efficiency and Chemical Corrosion Resistance, *Advanced Engineering Materials*, 25 (20), 2300731, 2023.
41. Mu, L., Gao, J., Zhang, Q., Kong, F., Zhang, Y., Ma, Z., Sun, C., Lv, S., Research Progress on Deep Eutectic Solvents and Recent Applications, *Processes*, 11 (7), 1986, 2023.
42. Qader, I. B., Prasad, K., Recent Developments on Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents for Drug Delivery Applications, *Pharmaceutical Research*, 39 (10), 2367-2377, 2022.
43. Yuan, Z., Liu, H., Yong, W. F., She, Q., Esteban, J., Status and advances of deep eutectic solvents for metal separation and recovery, *Green Chemistry*, 24 (5), 1895-1929, 2022.
44. Tamayo, L. A., Zapata, P. A., Vejar, N. D., Azócar, M. I., Gulppi, M. A., Zhou, X., Thompson, G. E., Rabagliati, F. M., Páez, M. A., Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into *Listeria monocytogenes*, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 40, 24-31, 2014.
45. Laha, D., Pramanik, A., Laskar, A., Jana, M., Pramanik, P., Karmakar, P., Shape-dependent bactericidal activity of copper oxide nanoparticle mediated by DNA and membrane damage, *Materials Research Bulletin*, 185-191, 2014.
46. Ferreira, C., Sarraguça, M., A Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest, *Pharmaceuticals*, 17 (1), 124, 2024.

47. Ttaib, K. E., The Electrodeposition of Composite Materials using Deep Eutectic Solvents, Doctor of Philosophy, University of Leicester, Leicester, 2010.
48. J. Bockris, A. R., M.Aldeco, Modern Electrochemistry, Plenum Press, 1970.
49. Bird, R. B., Transport phenomena, Appl. Mech. Rev., 55 (1), R1-R4, 2002.
50. Cihangir, S., Powder Pulse Plating. Doctoral dissertation, University of Leicester, Leicester-UK, 2018.
51. Haynes, W. M., CRC handbook of chemistry and physics, CRC press, 2016.
52. Detriche, S., Vivegnis, S., Vanhumbecq, J.-F., Felten, A., Louette, P., Renner, F., Delhalle, J., Mekhalif, Z., XPS fast depth profile of the native oxide layers on AISI 304, 316 and 430 commercial stainless steels and their evolution with time, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 243, 146970, 2020.
53. Meyers, B., Lynn, S., Jang, E., Chromium Elimination in Surface Engineering, In Surface Engineering, ASM International, 925-929, 1994.
54. Di Bari, G. A., Electrodeposition of Nickel. In Modern Electroplating, 79-114, 2010.
55. Bhasker-Ranganath, S., Wick, C. D., Ramachandran, B. R., Computational insights into the molecular mechanisms for chromium passivation of stainless-steel surfaces, Materials Today Chemistry, 17, 100298, 2020.
56. Paunovic, M., M.Schlesinger., Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
57. Yu, J., Wang, G., Rong, Y. Experimental study on the surface integrity and chip formation in the micro cutting process, Procedia Manufacturing, 1, 655-662, 2015.
58. Felicia, D. M., Rochem, R., Laia, S. M., The effect of silver (Ag) addition to mechanical and electrical properties of copper alloy (Cu) casting product, In AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, 1945, 020075, 2018.
59. Benjamin, J., Mechanical alloying, Scientific American, 234 (5), 40-49, 1976.
60. Cihangir, S., Effect of Longer Waiting Time During OCP and Pre-Applied Cleaning Potential In Corrosion Analysis of Zinc Metal, Türk Doğa ve Fen Dergisi, 12 (3), 15-23, 2023.
61. Cihangir, S., Say, Y., Ozkul, İ., Guler, O., Guler, S. H., Microstructure and corrosion investigation of FeCoCrNiMo0, 5 (MnAl) 0, 3 high entropy alloy produced by 316 L stainless steel scrap, Materials Today Communications, 33, 104360, 2022.
62. Perdikaki, A., Galeou, A., Pilatos, G., Karatasios, I., Kanellopoulos, N. K., Prombona, A., Karanikolos, G. N., Ag and Cu monometallic and Ag/Cu bimetallic nanoparticle-graphene composites with enhanced antibacterial performance, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (41), 27498-27510, 2016.
63. Ciacotich, N., Din, R. U., Sloth, J. J., Møller, P., Gram, L., An electroplated copper-silver alloy as antibacterial coating on stainless steel, Surface and Coatings Technology, 345, 96-104, 2018.
64. Valodkar, M., Modi, S., Pal, A., Thakore, S., Synthesis and antibacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach, Materials Research Bulletin, 46 (3), 384-389, 2011.
65. Jafari, A., Pourakbar, L., Farhadi, K., gholizad, L. M., & Goosta, Y., (). Biological synthesis of silver nanoparticles and evaluation of antibacterial and antifungal properties of silver and copper nanoparticles, Turkish Journal of Biology, 39(4), 556-561, 2015.
66. Zarei, M., Jamnejad, A., Khajehali, E., Antibacterial effect of silver nanoparticles against four foodborne pathogens, Jundishapur J Microbiol, 7 (1), e8720, 2014.
67. Rtimi, S., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C., Kiwi, J., Advances in catalytic/photocatalytic bacterial inactivation by nano Ag and Cu coated surfaces and medical devices, Applied Catalysis B: Environmental, 240, 291-318, 2019.
68. Tang, S., Zheng, J., Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects. Advanced Healthcare Materials, 7 (13), 1701503, 2018.
69. Zhu, L., Elguindi, J., Rensing, C., Ravishankar, S., Antimicrobial activity of different copper alloy surfaces against copper resistant and sensitive Salmonella enterica, Food Microbiol, 30 (1), 303-310, 2012..