



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



PEO kaplamalara CeO₂ nanopartikül ilavesinin korozyon davranışına etkisi

The effect of CeO₂ nanoparticles addition to PEO coatings on corrosion behavior

Yazar(lar) (Author(s)): Ahmet Melik YILMAZ¹, Fatma SONGUR², Ersin ARSLAN³, Burak DİKİCİ⁴

ORCID¹: 0000-0003-2939-3592

ORCID²: 0000-0002-5730-0085

ORCID³: 0000-0002-7071-9497

ORCID⁴: 0000-0002-7249-923X

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Yılmaz A. M., Songur F., Arslan E. ve Dikici B., "PEO kaplamalara CeO₂ nanopartikül ilavesinin korozyon davranışına etkisi", *Politeknik Dergisi*, 23(4): 1285-1295, (2020).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.665497

PEO Kaplamalara CeO₂ Nanopartikül İlavesinin Korozyon Davranışına Etkisi

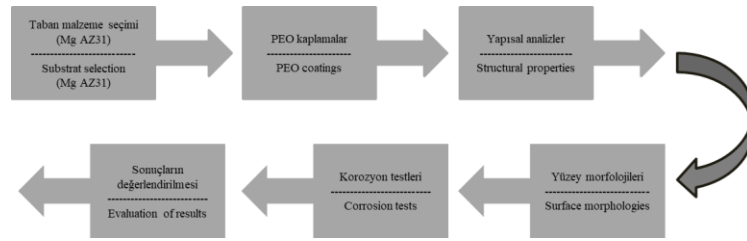
The Effect of CeO₂ Nanoparticles Addition to PEO Coatings on Corrosion Behavior

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Mg AZ31 alaşımları üzerine nano CeO₂ ilaveli PEO kaplamalar büyütülmüştür. / Nano CeO₂ added PEO coatings were grown on Mg AZ31 alloys.
- ❖ Artan nano CeO₂ ilavesi ile birlikte kaplama kalınlığı değerinin düştüğü gözlenmiştir. / It has been observed that the coating thickness value decreases with increasing nano CeO₂ addition.
- ❖ Tüm kaplamaların korozyon oranlarının AZ31 Mg alaşımından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. / It was found that the corrosion rates of the coatings were higher than AZ31 Mg alloy.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Değişken miktarlarda CeO₂ nanopartikül ihtiva eden elektrolitlerde Mg AZ31 alaşımları üzerine PEO kaplamalar büyütülmüştür. Kaplamaların yapısal özellikleri, yüzey morfolojileri ve korozyon özellikleri değerlendirilmiştir. / PEO coatings were grown on Mg AZ31 alloys in electrolytes containing variable amounts of CeO₂ nanoparticles. Structural properties, surface morphologies and corrosion properties of coatings were evaluated.



Şekil. Deney akış diyagramı /Figure. Flow chart of experiment

Amaç (Aim)

PEO kaplamalara CeO₂ nanopartikül ilavesi ile Mg AZ31 alaşımlarının korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. / It was aimed to improve the corrosion properties of Mg AZ31 alloys by adding CeO₂ nanoparticles to PEO coatings.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Değişken miktarlarda CeO₂ nanopartikül içeren elektrolitlerde PEO kaplamalar büyütülmüş ve kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılmıştır. / PEO coatings were grown on electrolytes containing variable amounts of CeO₂ nanoparticles and potentiodynamic polarization tests of the coatings were performed.

Özgünlük (Originality)

Farklı miktarlarda nanopartikül ilavesinin PEO kaplamaların korozyon direnci üzerine etkisi araştırılmıştır. / The effect of adding different amounts of nanoparticles on the corrosion resistance of the PEO coatings has been investigated.

Bulgular (Findings)

En iyi korozyon direnci 1g/l nano CeO₂ kullanılarak büyütülen kaplamada elde edilmiştir. / The best corrosion resistance was obtained in the coating grown using 1g/l nano CeO₂.

Sonuç (Conclusion)

Kaplamaların korozyon direncindeki değişim, nanopartikül ilave miktarının yapısal ve fiziksel özellikler üzerindeki etkisi ile ilişkilendirilmiştir. / The change in corrosion resistance of the coatings has been associated with the effect of the amount of nanoparticle addition on structural and physical properties.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

PEO Kaplamalara CeO₂ Nanopartikül İlavesinin Korozyon Davranışına Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Ahmet Melik YILMAZ, Fatma SONGUR*, Ersin ARSLAN, Burak DİKİCİ

Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Atatürk Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 26.12.2019 ; Kabul/Accepted : 06.01.2020)

ÖZ

Endüstriyel bir yüzey modifikasyon işlemi olarak bilinen Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) yöntemi; Mg ve alaşımlarının korozyon ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesinde çoğunlukla tercih edilen bir kaplama tekniğidir. Bununla birlikte, PEO kaplama tabakasının sınırlı faz kompozisyonu ve gözenekli yapısı uzun vadede korozyondan koruma hedefini olumsuz yönde etkilemektedir. Oksit tabakasının büyümesi esnasında oluşan gözeneklerin mikro veya nano boyutlu partiküllerle doldurulması tekniği son yıllarda PEO işlemine yeni bir yaklaşım kazandırmıştır. Bu sayede partiküller yardımıyla kusurların kapatılabileceği ve üretilen kaplamaların kompozisyon aralığı ve işlevselliğinin artırılabilceği düşünülmektedir. Bu çalışma; magnezyum alaşımı üzerine büyütülen PEO kaplamalara partikül ilavesinin yüzey morfolojisine, mikro yapıya, faz kompozisyonuna ve korozyon davranışına nasıl etki edeceği araştırması üzerine odaklanmıştır. Bu amaç doğrultusunda çalışma MgAZ31 taban malzemesi üzerine PEO yöntemi ile nano boyutlu seryum oksit (CeO₂) partikülleri içeren MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların büyütülmesini hedeflemiştir. Farklı miktarlarda CeO₂ nano partikül içeren elektrolit içerisinde büyütülen kaplamaların yapısal özellikleri, yüzey morfolojisi, kaplama kalınlıkları ve korozyon davranışı partikülsüz PEO kaplaması ile karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçları nano partiküllerin PEO kaplamaların yoğun gözenekli yapısını tamamen doldurmadığını, kaplama büyüme hızını azalttığını ve CeO₂ nano partiküllerin yapı içerisinde inert olarak dâhil olduğunu gösterdi. Ayrıca partikül miktarına bağlı olarak MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların korozyon direncinin partikülsüz MgO kaplamalara göre daha yüksek olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Mg AZ31, plazma elektrolitik oksidasyon, CeO₂, korozyon.

The Effect of CeO₂ Nanoparticles Addition to PEO Coatings on Corrosion Behavior

ABSTRACT

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is a coating technique commonly chosen to improve the corrosion and wear properties of Mg and its alloys. Besides, the limited phase composition and porous structure of the PEO coating layer influence negatively the long-term objective of corrosion protection. In recent years, the technique filing the micro or nano-sized particles into porous oxide layer during coating process is a novel approach for PEO. This investigation focuses on how surface morphology, microstructure, phase composition and corrosion behavior of incorporation of particles into PEO coatings on AZ31 magnesium alloy. This study aims at growth MgO/CeO₂ nanocomposite coatings by using PEO technique in the electrolyte containing nano-sized cerium oxide (CeO₂) particles on MgAZ31 substrate. The structural properties, surface morphology, coating thickness and corrosion behavior of the coatings grown in electrolyte containing different amounts of CeO₂ nanoparticles were compared with the particle-free PEO coating. The research results showed that the nanoparticles could not completely fill the dense porous structure of the PEO coatings, reduced the coating growth rate and that the CeO₂ nanoparticles are incorporated into the structure as inert. In addition, it is determined that the corrosion resistance of MgO/CeO₂ nanocomposite coatings is higher than MgO coatings without particle.

Keywords: Mg AZ31, plasma electrolytic oxidation, CeO₂, corrosion.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) yöntemi; geleneksel anotlama işlemine benzer, hafif metal ve alaşımlarının (Al, Mg, Ti, Zr gibi) yüzeyleri üzerine koruyucu oksit tabakasının büyütülmesi esasına dayanan bir yüzey kaplama tekniğidir [1-7]. PEO kaplamalarının oluşum mekanizması, metal/elektrolit ara yüzeyinde elektro, termal ve plazma-kimyasal reaksiyonlarının gerçekleşmesi nedeniyle oldukça karmaşıktır [5]. PEO yöntemi ile büyütülen kaplamaların yüzey morfolojisi,

kompozisyonu ve mikroyapısal özellikleri elektriksel parametrelere ve elektrolitin kimyasal bileşimine bağlıdır. Elektriksel parametrelerin (Akım, Gerilim, Akım Modu, Frekans ve Görev Döngüsü) ve elektrolit kompozisyonun optimizasyonuna yönelik birçok çalışma yapılmakta ve bu sayede kaplamaların mikro yapısal özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. Bütün bunlara rağmen yine de yoğun gözenekli yüzey özellikleri, sınırlı kimyasal kompozisyonu ve yüksek enerji tüketimi, PEO kaplamalarının uygulama yelpazesini daraltmaktadır [8-11]. Son yıllarda yapılan çalışmaların birçoğu, gözenekli PEO kaplamalarının işlevselliğini artırmak amacıyla elektrolit içerisinde

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : fsongur@atauni.edu.tr

partikül ilave edilmesine yönelmiştir. Literatürde elektrolit içerisinde partikül ilavesinin PEO prosesinin elektriksel davranışını etkilediği [12-15] partiküllerin özellikle voltaj çıkış hızını yavaşlattığı [14] ve son voltaj değerini düşürdüğü rapor edilmektedir [15]. Diğer taraftan partiküllerin PEO kaplama tabakası içerisine dâhil olma mekanizması da araştırmacıların ayrı bir tartışılma konusu olmuştur. PEO işlemi sırasında partiküllerin çoğunluğunun gözeneklerin içerisine biriktiği, gözeneklerin partiküllerin konuşlanma bölgeleri olduğu [13], ayrıca partiküllerin reaktif veya inert olarak kaplama içerisine dâhil olduğu birkaç araştırmacı tarafından ifade edilmektedir [16].

Oksit partikül ilaveli PEO kaplamaların yüzey morfolojisi, kalınlığı ve mikro yapısı üzerine yapılan bazı çalışmalarda oksit partiküllerin elektrolite eklenmesi ile kaplama yüzeyindeki gözeneklerin sayısının ve/veya boyutunun azaldığı iddia edilmiştir [13,17-23]. Bununla birlikte, bazılarında da partikül ilavesinin kaplama yüzeyini çok fazla etkilemediğini hatta gözenek sayısının arttığını ifade etmişlerdir [15,24]. Kaplama yoğunluğu ile ilgili yapılan araştırmalarda ise oksit partikül ilavesinin yoğunluğunu arttırdığı belirtilmiştir [15,16-18,19,24,25]. Diğer taraftan oksit partikül ilavesinin kalınlığa olan etkisi çok açık değil ve çelişkilidir. Yapılan bazı çalışmalarda, kullanılan partiküllerin kalınlık artışına doğrudan bir etkisi bulunmadığı ve partikülsüz büyütülen kaplamalarla aynı kaplama kalınlığı elde edildiği ifade edilirken [13,15,26] bazı araştırmalarda da partikülün kaplama kalınlığını bir miktar arttırdığı belirtilmiştir [21,25,27,28].

Magnezyum ve alaşımları üzerine büyütülen PEO kaplamaları modifiye etmek amacıyla çeşitli oksit partiküller kullanılmaktadır. Genellikle, bu oksit partiküller içerisinde düşük ergime noktasına sahip olanlar, yüksek ergime noktasına sahip olanlara göre daha kolay ve reaktif olarak kaplama içerisine dâhil olabilmektedirler. Örneğin literatürde; kil partikülleri (<1200 °C) AM50 Mg alaşımı üzerine büyütülen PEO kaplama içerisine tam reaktif olarak dâhil olduğu [20,29] bunun yansısı daha yüksek ergime noktasına sahip olan diğer oksit partiküllerin ise (ZrO₂, TiO₂ ve Al₂O₃) genellikle inert olarak [13,15,17,21,22,24,26,30,31] veya Mg₂Zr₅O₁₂, Mg₂TiO₄ ve MgAl₂O₄ fazlarının oluşumu ile kısmen reaktif olarak dâhil oldukları belirtilmiştir [14,16,19,25,26,28,32,33,34]. Uygulanan elektriksel ve elektrolit koşulları, kaplama kompozisyonunun yanı sıra partiküllerin kaplama içerisine dâhil olma modunu da ifade edilmektedir. Kaplama şartlarına bağlı olarak, ZrO₂ partiküllerinin, hem inert [13,26] hem de kısmen reaktif olarak kaplama içerisine dâhil olabildiği iddia

edilmektedir [16,25,34]. Örneğin Mg₂Zr₅O₁₂ reaksiyon fazı sadece fosfat elektrolit içerisinde büyütülen kaplamalarda elde edilirken silikatlı elektrolitte gözlenmemiştir [16]. Buna karşın ZrO₂ partikülleri benzer silikatlı elektrolitte, Doğru Akım (DC) yerine Alternatif Akım (AC) modunda reaktif olarak kaplama içerisine dâhil olmuşlardır [34].

Bu çalışma, MgAZ31 alaşımlarının zayıf korozyon özelliklerinin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bu amaçla, Mg AZ31 taban malzemesi üzerine PEO yöntemi ile magnezyum oksit (MgO) ve nano boyutta seryum oksit (CeO₂) partikülleri içeren MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamalar büyütülmüştür. Farklı konsantrasyonda nanopartikül içeren elektrolitlerde büyütülen kaplamaların yapısal özellikleri XRD, yüzey morfolojisi ve elementel analizleri SEM-EDS, kaplama kalınlıkları ise EBAN 5006 eddy akımı kalınlık ölçüm cihazları ile belirlenmiştir. Ayrıca, Mg AZ31 alaşımlarının üzerine büyütülen MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların korozyon deneyleri %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Taban malzeme olarak kimyasal kompozisyonu Çizelge 1’ de verilen boyutları 25x25x3 mm boyutlarında Mg AZ31 alaşımı seçilmiştir. Taban malzeme yüzeyi önce sırasıyla 180, 240, 400, 600, 800, 1200 mesh boyutunda SiC aşındırıcı kâğıtlar kullanılarak zımparalanmış daha sonra elmas süspansiyon ile parlatılarak Ra≈0,15 µm pürüzlülük değerine ulaşılmıştır. Taban malzemelerin pürüzlülük değerleri kaplama öncesi ve sonrası Mahr M2 marka profilometre ile ölçülmüştür.

Mg AZ31 taban malzeme üzerine MgO/CeO₂ nanokompozit kaplama işlemi Faraday Elektrik Elektronik San ve Tic. Ltd. Şti. tarafından dizayn edilen AC güç kaynağı ve paslanmaz çelik kaplama banyosu ikilisinden oluşan PEO sistem ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi için bipolar akım modu seçilmiştir. Kaplama işleminde elektrolit kompozisyonunu oluşturmak için Sigma-Aldrich menşei sodyum fosfat (Na₃PO₄), potasyum hidroksit (KOH) ve potasyum florür (KF) kimyasalları ve Nanografi Nano Technology menşei 8-28 nm boyutu aralığında CeO₂ nanopartikül kullanılmıştır. Çizelge 2’de her bir deney için kullanılan kimyasalların miktarları verilmiştir. Nano partikülsüz, 1 g/l CeO₂, 2 g/l CeO₂ ve 4 g/l CeO nano partikül içeren deneyler sırasıyla MO, MC1, MC2, MC4 olarak kodlanmıştır. PEO kaplama şartları Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 1. Mg AZ31 taban malzemesinin kimyasal kompozisyonu (Chemical composition of Mg AZ31 substrate)

| Element | Al | Zn | Fe | Cu | Si | Mn | Mg |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Ağırlık | 3,069 | 1,133 | 0,019 | 0,001 | 0,131 | 0,486 | Kalan |

Çizelge 2. PEO işleminde kullanılan elektrolit kompozisyonları (Electrolyte compositions used in PEO process)

| Miktar (g/L) | | | | |
|--------------|---|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Kaplamalar | Sodyum fosfat (Na ₃ PO ₄) | Potasyum hidroksit (KOH) | Potasyum florür (KF) | Seryum oksit (CeO ₂) |
| MO | 4 | 1 | 1 | 0 |
| MC1 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| MC2 | 4 | 1 | 1 | 2 |
| MC4 | 4 | 1 | 1 | 4 |

Çizelge 3. PEO kaplama şartları (PEO coating conditions)

| PEO Kaplama Parametreleri | | | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| Frekans (Hz) | Pozitif Voltaj (V) | Negatif Voltaj (V) | Görev Döngüsü (%) | Zaman (dk) |
| 1000 | 600 | -150 | 10 | 10 |

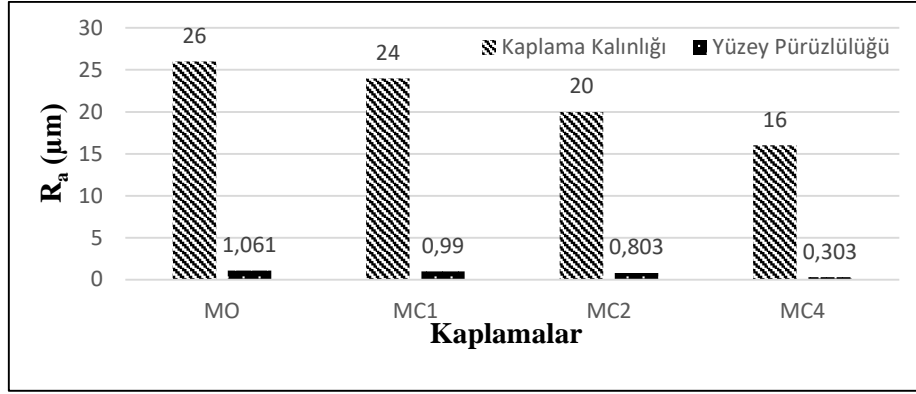
PEO kaplama işlemi öncesi parlatma işlemi gerçekleştirilen Mg AZ31 taban malzemeler ultrasonik olarak alkolle temizlenip kurutulduktan sonra PEO ünitesi banyosuna bağlandı. MO kaplamaları için potasyum hidroksit (KOH), potasyum florür (KF) ve sodyum fosfat (Na₃PO₄) kimyasallarından oluşan elektrolit, MC1, MC2 ve MC4 kaplamaları için ise MO kaplaması için kullanılan kimyasallara ilaveten litrede 1, 2 ve 4 gr CeO₂ nanopartikül içeren elektrolitler kullanıldı. PEO işlemi esas gereği anot olarak taban malzeme (Mg AZ31) katot olarak ise paslanmaz çelik banyo duvarları seçildi. MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamalar 600 V/ -150 V gerilim, 1000 Hz frekans, %10 görev döngüsü ve 10 dakika kaplama süresi parametrelerinde gerçekleştirildi. Proses süresince homojen dağılımın sağlanması amacıyla elektrolit bir karıştırıcı ile karıştırıldı. Banyo cidarlarından geçirilen soğuk su vasıtasıyla elektrolitin sıcaklığı ~25°C'de tutuldu. Kaplama işlemi sonrası numuneler saf su ve alkolle temizlenerek kurutuldu. Kaplama işlemi öncesi ve sonrası numunelerin yapısal analizleri Panalytical Empyrean X-Ray Difraktometresi ile yapıldı. XRD ölçümleri $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda, Cu-K α radyasyon kaynağı kullanılarak 10-90° tarama açısında, 2 derece/dk tarama hızında ve 0,1° tarama adımında gerçekleştirildi. XRD sonuçları JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dosyaları kullanılarak mukayese edildi. PEO metodu ile büyütülen MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların yüzey topografyası Zeiss Gemini Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM-Scanning Electron Microscope) ile elementel analizler ise enerji dağılımlı spektroskopi (EDS-Energy

Dispersive Spectroscopy) ile belirlendi. Ayrıca MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların kalınlıkları EBAN 5006 Paint Tester Equipment cihazıyla Non-Ferrous prob ile 5 farklı noktadan ölçüm alınarak tespit edildi. Mg AZ31 taban malzemesi, MgO ve nanokompozit MgO/CeO₂ kaplamaların korozyon deneyleri %3.5'lük NaCl çözeltisi içerisinde, Gamry PCI14/750 potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl (RE-referans elektrot), platin tel (CE-karşı elektrot) ve deney numunesi (WE-çalışma elektrotu) kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapıldı. Numune açık devre potansiyeline erişmesi için 30 dakika beklendi. Numuneler -0.3/2 V potansiyel aralığı içinde 1 mVs⁻¹'lik tarama hızında potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerine tabi tutuldu. Kaplamaların korozyon dirençleri, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucu elde edilen Ekor ve Ikor değerleri karşılaştırılarak incelendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Kaplama Kalınlığı ve Yüzey Pürüzlülüğü (Coating Thickness and Surface Roughness)

Mg AZ31 taban malzemesi üzerine PEO yöntemiyle büyütülen MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların kaplama kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri (Ra) grafiksel olarak Şekil 1'de verilmiştir.



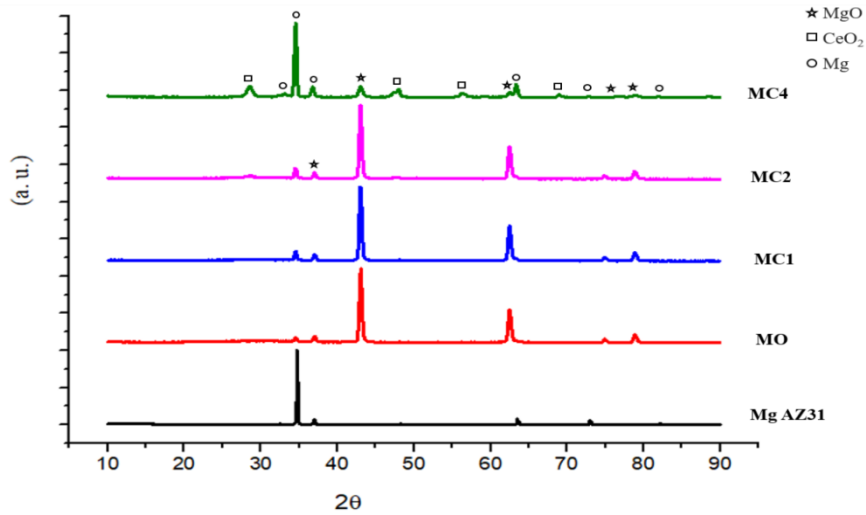
Şekil 1. Kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü (Coating thickness and surface roughness)

Şekil 1’de görüldüğü gibi Mg AZ31 taban malzemesi üzerine büyütülen MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların pürüzlülük değerleri CeO₂ nanopartikül miktarının artışı ile azalmıştır. En düşük pürüzlülük değeri Ra = 0,303 µm ile MC4 numunesinde (4 gr/l CeO₂ ilaveli elektrolit içerisinde büyütülen kaplama), en yüksek pürüzlülük değeri ise Ra = 1,061 µm ile MO numunesinde (partikülsüz MgO kaplama) elde edilmiştir. CeO₂ nanopartikül miktarındaki artışla birlikte pürüzlülük değerindeki azalma porlar içerisinde bu partiküllerin daha fazla dolması ile açıklanabilir. Bu durum özellikle Şekil 3 (d)’de verilen SEM görüntüsüyle doğrulanmakta ve literatürle de paralellik arz etmektedir [11]. Partikülsüz ve farklı miktarlarda nanopartikül içeren elektrolit içerisinde büyütülen MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların kalınlık değerleri incelendiğinde MO kaplaması için 26 µm ile en yüksek kaplama kalınlığı, MC4 (4 g/l CeO₂ ilaveli) kaplaması için ise 16 µm ile en düşük kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Artan partikül miktarı ile kalınlıktaki azalma CeO₂ nanopartiküllerin PEO işlemi esnasında oluşan deşarj kanallarını etkilemesi ile açıklanabilir. Bu durum literatürle paralellik arz edip benzer şekilde açıklanmıştır [35].

3.2. XRD Analizi (XRD Analysis)

Mg AZ31 taban malzemesinin ve farklı miktarlarda CeO₂ nanopartikül içeren elektrolitler içerisinde PEO yöntemi kullanılarak büyütülen MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların XRD multi-plot spektraları Şekil 2’de verilmiştir. Mg AZ31 alaşımı taban

malzemesine ait XRD spektrumu incelendiğinde 2θ=20-90° saçılma aralığında magnezyumca zengin hegzagonal sıkı paket fazlardan oluştuğu tespit edilmiştir. Magnezyumu karakterize eden %100 yoğunluktaki (002) pik 2θ=34,385° de yansıma vermiştir. Bu pikin varlığına her bir kaplamaya ait XRD spektrumlarında rastlanmıştır. XRD analizlerinde Mg pikinin gözlenme nedeni, diğer araştırmacılarında ifade ettikleri gibi kaplamanın gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır [32]. Partikül ilavesiz MO kaplamasına ait XRD spektrumu incelendiğinde MgO’yu karakterize eden 2θ=43,038°’de en yüksek yoğunlukta (200) ve 2θ=62,497° de ise ikinci yüksek yoğunlukta (220) pikler gözlenmiştir. Ayrıca taban malzemedenden gelen düşük yoğunluktaki bir yansıma da belirlenmiştir. CeO₂ nanopartikül ilaveli MC1, MC2 ve MC4 kaplamalarına ait XRD spektrumu incelendiğinde ise MO kaplamasına benzer şekilde taban malzemeye ve MgO’ya ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca 2θ = 28,550°’de en yüksek yoğunlukta ve 2θ =47,490° de ise ikinci yüksek yoğunlukta sırasıyla CeO₂’ye ait (111) ve (220) yansımaları tespit edilmiştir. Diğer taraftan MC4 kaplamasında CeO₂’yi karakterize eden piklerin yoğunluğu artarken bunun yanı sıra iki farklı yansıma açısında da yeni CeO₂ pikleri belirlenmiştir. MC4 kaplaması için CeO₂ piklerinin yoğunluklarındaki bu artış elektrolite ilave edilen nanopartikül miktarı ile ilişkilendirilmiştir [36]. Ayrıca herhangi bir Ce bileşiğine rastlanmaması CeO₂ nanopartikül ilavesinin yapı içerisinde inert olarak dâhil olduğunu göstermektedir.

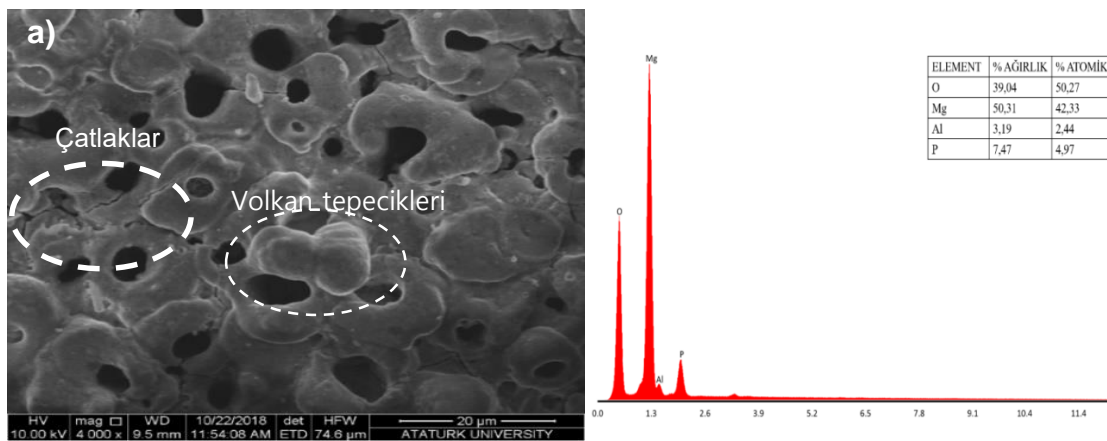


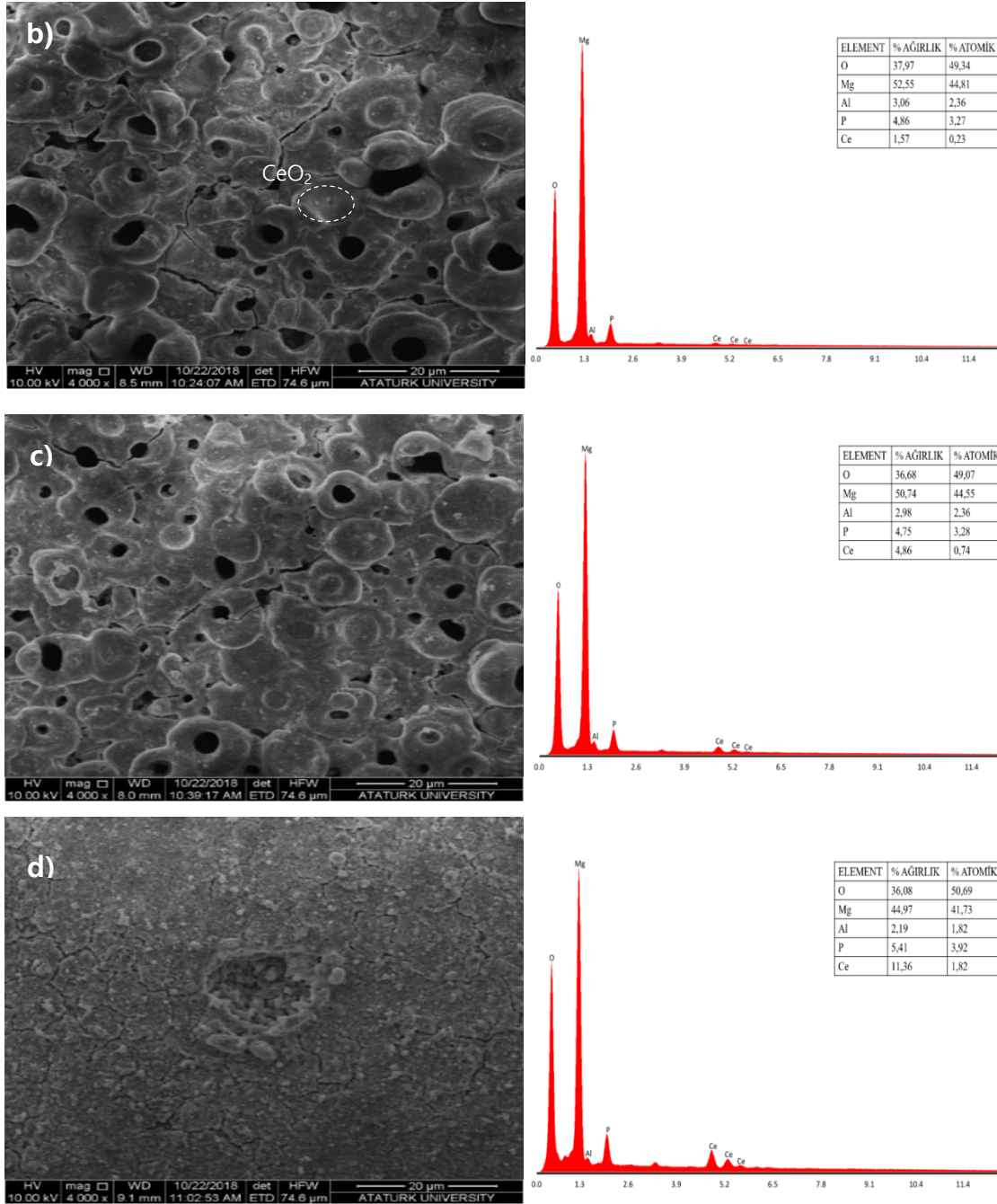
Şekil 2. Mg AZ31 taban malzemesi, MO, MC1, MC2 ve MC4 kaplamalarının XRD multi-plot spektraları (XRD multi-plot spectra of Mg AZ31 substrate, MO, MC1, MC2 and MC4 coatings)

3.3. SEM-EDS Analizi (SEM-EDS Analysis)

Mg AZ31 taban malzemesi üzerine PEO yöntemi kullanılarak partikülsüz ve farklı miktarlarda nanopartikül içeren elektrolitler içerisinde büyütülen MgO ve MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların yüzey morfolojileri, EDS spektrumları ve kantitatif sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2a'da gösterilen partikülsüz MO kaplamasının yüzey morfoljisi incelendiğinde çok sayıda dairesel formda mikro gözeneklerin oluştuğu ve gözenekler arasında birbiri ile bağlantılı volkan tepeleri şeklinde oluşumların meydana geldiği tespit edilmiştir. PEO prosesi sonrası yüzeyde oluşan gözenekler prosenin

doğasında var olan plazma deşarjlar ile ilişkilendirilmiştir [1,37]. Ayrıca işlem esnasında meydana gelen mikro arklar sonucu ergimiş metalin elektrolitle teması ile hızlı katılaşmadan kaynaklanan mikro çatlakların oluştuğu gözlenmiştir. MO kaplamasının EDS analizinde ise ağırlıkça %39,04 oksijen ve %50,31 oranında magnezyum elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca düşük miktarlarda sırasıyla %7,47 ve %3,19 oranında fosfat ve alüminyuma da rastlanmıştır. Yapı içerisindeki fosfat mevcudiyeti elektrolit bileşimi (Na₃PO₄-Sodyum Fosfat) ile, alüminyum mevcudiyeti ise Mg AZ31 alaşımı ile ilişkilendirilmiştir.





Şekil 3. Kaplamaların yüzey morfolojisi ve EDS analizi a) MO b) MC1 c) MC2 d) MC4 (Surface morphology and EDS analysis of coatings a) MO b) MC1 c) MC2 d) MC4

Şekil 3b ve 3c’de gösterilen 1 ve 2 g/l CeO₂ nanopartikül içeren elektrolit içerisinde büyütülen MC1 ve MC2 kodlu MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde MO kaplamasına kısmen benzeyen bir morfoloji gözlenmiştir. Ancak hem MC1 hem de MC2 kaplamasında gözenek sayısı ve boyutunun yanı sıra volkan tepeliklerinin de azaldığı belirlenmiştir. Bu durum nanopartiküllerin mikro deşarjların oluşumunu engellemesi ile açıklanabilir. Bununla birlikte yüzeyin farklı bölgelerinde küçük miktarlarda nanopartiküllere rastlanmış ve CeO₂’in varlığı EDS analiziyle de doğrulanmıştır. Ayrıca EDS analizlerinde CeO₂

ilavesinin miktarına bağlı olarak MC1 ve MC2 kaplamalarında sırasıyla %1,57 ve %4,86 oranında Ce elementi tespit edilmiştir.

Şekil 3d’de verilen MC4 kaplamasının yüzey morfolojisi MC1 ve MC2 kaplamalarına ait SEM görüntülerinden oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. 4 g/l CeO₂ ilaveli elektrolit içerisinde büyütülen MC4 kaplama yüzeyinin nanopartiküllerle dolduğu belirlenmiştir. Partiküllerin yüzeye sıvanmış bir şekilde biriktiği ve bazı bölgelerde bu partiküllerin çukurcuklar oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca partiküllü yüzeyde

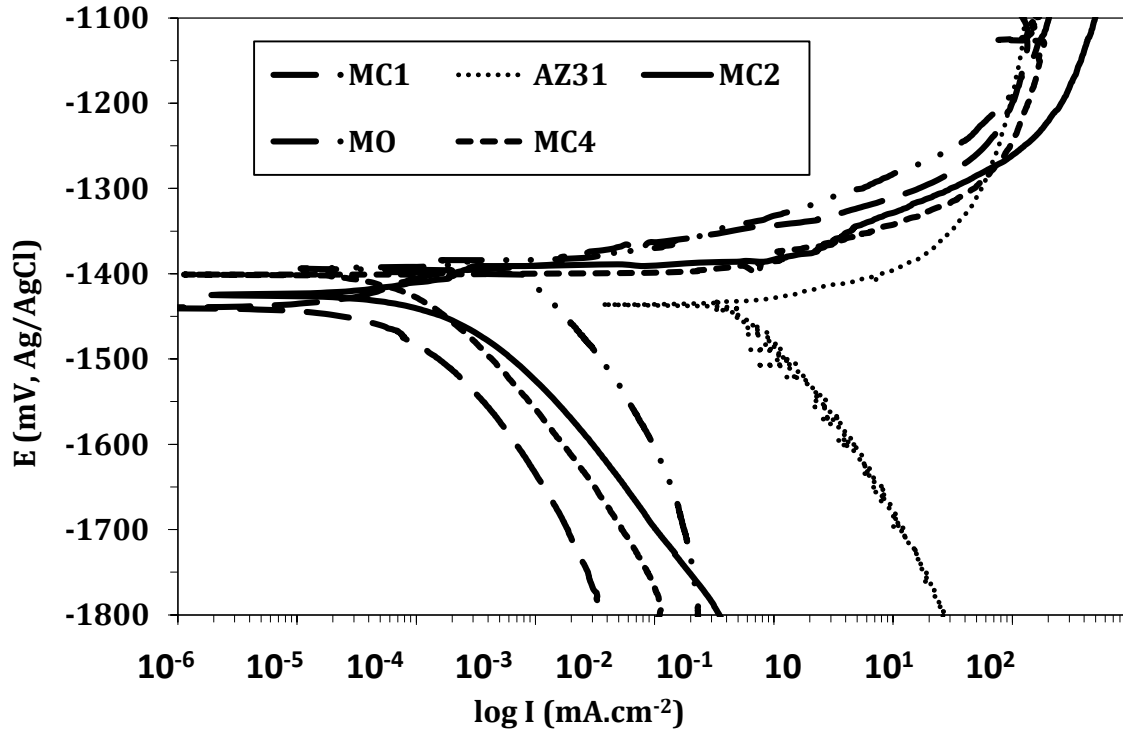
birbirleriyle bağlantılı birçok çatlığa rastlanmıştır. Bu duruma ek olarak, EDS analiz sonuçlarında ağırlıkça %11,36 oranında Ce elementinin varlığı tespit edilmiştir. PEO kaplamaların CeO₂ konsantrasyonun, elektrolit içeriğinde bulunan CeO₂ nanopartikül miktarı ile doğru orantılı olduğu sonucuna varılmıştır ve bu durum literatürle paralellik arz etmektedir [15]. CeO₂ nanopartiküllerin yapıya dâhil olması ile PEO kaplamaların yapısal kusurlarının kısmen iyileştiği, daha düşük çapta gözeneklerin oluştuğu ve mikro çatlak sayısının azaldığını söylemek mümkündür. Elde edilen sonuçlar kaplamaların pürüzlülük değerleri ile benzerlik göstermektedir.

3.4. Korozyon Testleri (Corrosion Tests)

PEO işleminin sonrası yüzeyde oluşan gözenekli yapılar, çatlaklar ve kaplama kalınlığının malzemenin korozyon direncine doğrudan etki ettiği söylenebilir. PEO

kaplamaların gözenekli yapısı ve yüzeydeki kusurlar (çatlaklar) elektrolitin nüfuziyetini artırır ve bu durum korozyonun hızlanmasına sebep olur. Daha genel bir ifade ile malzemenin polarizasyon davranışı, yüzeydeki aktif noktaların bir fonksiyonu durumunda olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [35].

AZ31 magnezyum alaşımı üzerine PEO yöntemiyle büyütülen MgO ve CeO₂ nanopartikül ilaveli MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki potansiyodinamik (PDS) eğrileri Şekil 4'te karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu eğrilerden Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan bazı önemli korozyon parametreleri ve kaplamaların korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}), korozyon hızı ve polarizasyon direnci (R_p) gibi korozyon karakteristikleri ile ilgili parametreler Çizelge 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Mg AZ31 taban malzemesi ve PEO kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (Potentiodynamic polarization curves of Mg AZ31 substrate and PEO coatings)

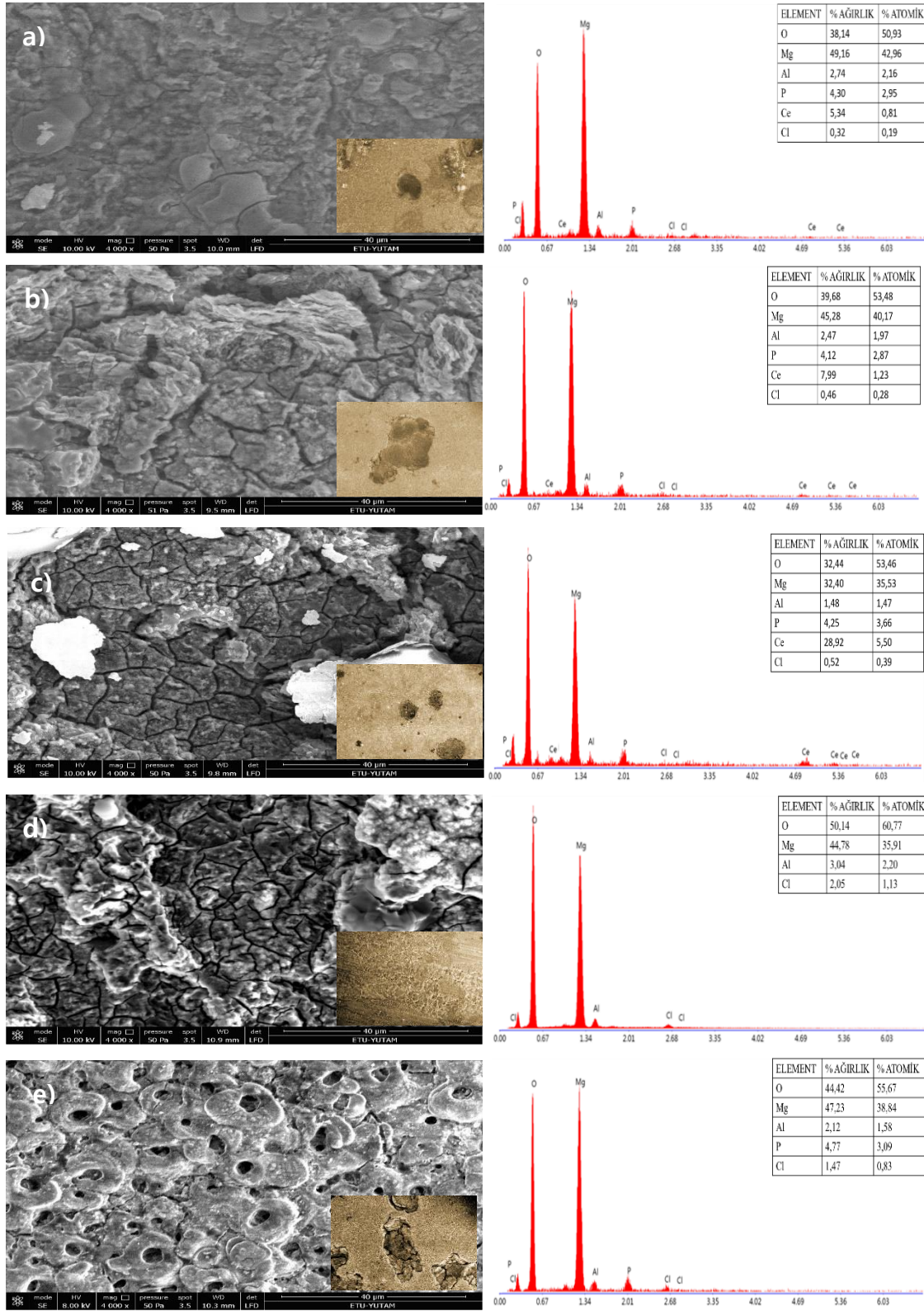
Çizelge 4. Mg AZ31 taban malzemesi, MO, MC1, MC2 ve MC4 kaplamalarının E_{kor} (korozyon potansiyeli), I_{kor} (korozyon akımı), korozyon hızı ve R_p (polarizasyon direnci) değerleri (Mg AZ31 substrate, MO, MC1, MC2 and MC4 coatings E_{cor} (corrosion potential), I_{cor} (corrosion current), corrosion rate and R_p (polarization resistance) values)

| T. Malzeme ve Kaplamalar | E_{kor} (mV) | I_{kor} ($\mu A/cm^2$) | Kor. Hızı (mpy) | R_p (ohm cm^2) |
|--------------------------|----------------|----------------------------|-----------------|---------------------|
| AZ31 | -1440 | 87,50 | 78,71 | 227 |
| MO | -1390 | 1,782 | 0,732 | 10897 |
| MC1 | -1440 | 0,093 | 0,021 | 120000 |
| MC2 | -1420 | 0,140 | 0,205 | 69193 |
| MC4 | -1400 | 0,189 | 0,187 | 32368 |

Şekil 4'deki polarizasyon eğrileri incelendiğinde, Mg AZ31 taban malzeme üzerine yapılan kaplamaların bu alaşımın korozyon direncini fark edilir derecede iyileştirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı miktarlarda CeO_2 nanopartikül takviyeli MgO/ CeO_2 nanokompozit kaplamaların korozyon duyarlılıkları karşılaştırıldığında $MC1 < MC2 < MC4$ olduğu belirlenmiştir. Diğer bir ifade ile en yüksek korozyon direncine sahip kaplama, en düşük miktarda CeO_2 içeren elektrolit içerisinde büyütülen MC1 kaplamasıdır. Bu durum Çizelge 4'te verilen polarizasyon direnci ve I_{kor} değerleri ile desteklemektedir. Çizelge 4'deki tüm kaplamaların korozyon hızları karşılaştırıldığında, CeO_2 nanopartikül ilaveli MC1, MC2 ve MC4 kaplamalarının MO kaplamasına göre yaklaşık 34, 9 ve 10 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç PEO işlemi esnasında CeO_2 ilavesinin kaplamaların korozyon direncini büyük ölçüde artırdığını, ancak CeO_2 oranının 1 g/l üzerinde olması durumunda korozyon direncinin çok fazla değişmediğini ve tekrar düştüğünü ortaya koymaktadır. Toorani ve arkadaşları [35] benzer şekilde Mg AZ31 alaşımı üzerine yaptıkları ve değişik oranlarda sadece Ce içeren PEO kaplamaların korozyon dirençlerini karşılaştırdıkları bir çalışmada, %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde Ce oranının ağırlıkça %1,6'yı aşması durumunda kaplamaların korozyon akım yoğunluğu değerlerinin tekrar arttığını ifade etmişler. Bununla birlikte, Lim ve arkadaşları [15] ise bu çalışma ile kıyaslanmayacak kadar yüksek oranlarda (10, 20, 30 g/l)

CeO_2 ilaveli PEO kaplamaların korozyon dirençlerinin artan CeO_2 oranı ile arttığını vurgulamaktadır. Yapılan çalışmalarda çelişkiler, aslında korozyon direnci açısından bu alaşımlar için kritik bir CeO_2 oranının olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer taraftan tüm kaplamaların korozyon dirençlerinin Mg AZ31 alaşımına göre karşılaştırılamayacak kadar yüksek olduğu tespit edilmiştir. Böylece düşük korozyon direncine sahip Mg alaşımlarının korozyon dirençlerinin iyileştirilmesi için PEO işleminin umut verici bir teknik olduğu belirlenmiştir. CeO_2 nanopartikül ilavesinin korozyon direnci üzerindeki etkisi, PEO işlemi esnasında oluşan gözenekleri tıkayarak elektrolitin taban malzemeye nüfuz etmesini engellemesi ve korozyona karşı bir bariyer gibi davranması şeklinde açıklanabilir.

Şekil 5a-c'de verilen MC1, MC2 ve MC4 kaplamaların korozyon sonrası morfolojik yapıları incelendiğinde CeO_2 nanopartikül miktarının artışı ile çatlak boyutunun ve lokal korozyon izlerinin arttığı ve buna bağlı olarak da korozyon direncinin zayıfladığı düşünülmektedir. Bu durumun PEO işlemi esnasında CeO_2 nanopartikül miktarındaki artışa bağlı olarak deşarj kanallarının kapanması, kaplamaların büyüme hızını yavaşlatması ve bileşenlerin farklı termal genleşme katsayıları ve geçirgenlikleri nedeniyle kaplama yüzeyinde oluşan gerilme yığılmalarının elektrolit teması ile kırılması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 5. Kaplamaların ve Mg AZ31 taban malzemenin korozyon sonrası yüzey morfolojisi ve EDS analizi a) MC1 b) MC2 c) MC3 d) Mg AZ31 e) MO (Surface morphology and EDS analysis of coatings and Mg AZ31 substrate after corrosion tests a) MC1 b) MC2 c) MC3 d) Mg AZ31 e) MO)

Şekil 5d'de Mg AZ31 alaşımının korozyon sonrası SEM ve EDS analizi verilmiştir. Korozyon sonrası mikroyapı incelendiğinde, aşırı korozyon hasarı oluştuğu

görülmektedir. Mg AZ31 alaşımına ait polarizasyon sonucu en düşük korozyon direnci ile bu durumu desteklenmektedir. Şekil 4 ve Çizelge 4 incelendiğinde

MO kaplamasının AZ31 taban malzemeye göre daha düşük Ikor (1,782 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ve daha yüksek Rp (10897 ohm cm^2) değeriyle daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5e'deki morfolojik bulgularda bu sonucu doğrulamaktadır. EDS analiz sonuçları değerlendirildiğinde ise en yüksek korozyon direncine sahip MC1 kaplamasındaki, korozyondan kaynaklanan oyuklarda daha az miktarda Cl- iyonu olduğunu tespit edilmiştir [35]. Böylece, CeO₂ nanopartikül ilaveli PEO kaplamaların çok daha iyi korozyon direncine sahip olduğu yapılan yarı kantitatif analizler ile ortaya konmuştur ayrıca sonuçlar literatür ile uyum içerisinde [15].

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Mg AZ31 alaşımları üzerine PEO yöntemi ile büyütülen MO ve CeO₂ nanopartikül ilaveli MgO/CeO₂ nanokompozit kaplamaların yapısal özelliklerinin ve korozyon davranışının araştırılması amacıyla gerçekleştirilen mevcut çalışma ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Mg AZ31 taban malzemesinin Ra = 0,15 μm olan yüzey pürüzlülük değeri PEO işlemi sonrası Ra = 1,061 μm 'ye yükseldi.
- CeO₂ ilaveli nanokompozit PEO kaplamaların yüzey pürüzlülük değeri artan partikül miktarı ile azaldı. En düşük pürüzlülük değeri Ra = 0,303 μm ile MC4 ve en yüksek pürüzlülük değeri ise Ra = 0,990 μm ile MC1 kaplaması üzerinden elde edildi.
- Mg AZ31 taban malzemesine uygulanan PEO işlemi ile 10 dk süre içerisinde 26 μm 'lik bir oksit tabakası büyütüldü.
- PEO işlemine farklı miktarlarda CeO₂ nanopartikül ilave edilmesi ile kaplama kalınlık değerlerinin azaldığı belirlendi. En büyük kalınlık 24 μm ile MC1 ve en küçük kalınlık ise 16 μm ile MC4 nanokompozit kaplamasından elde edildi.
- PEO yönteminin doğası gereği birçok gözenek ve volkan tepelerinden oluşan yüzey morfolojisi, nanopartikül ilavesi ile değişime uğradı ve özellikle 4g/l'lik CeO₂ ilavesi ile bu kusurlar yok sayılacak düzeye ulaştı.
- CeO₂ nanokompozit kaplamalarda Ce'nin yapı içerisindeki mevcudiyeti EDS analizi ile ispat edildi ve en yüksek Ce miktarı ağırlıkça %1,82 ile MC4 kaplamasında elde edildi.
- Kaplamaların XRD spektrumlarından elde edilen yansımalarla MgO ve CeO₂ fazlarının oluşumu doğrulandı ve nanopartiküllerin yapı içerisine inert olarak bağlandığı tespit edildi.
- Korozyon testi sonrası potansiyodinamik eğrilerden elde edilen sonuçlara göre 0,093 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ile en düşük korozyon akımı ve 120000 ohm cm^2 ile en yüksek polarizasyon direnci MC1 kaplamasında elde edildi. Nanopartikül ilaveli ve ilavesiz kaplamaların Mg AZ31 taban malzemesine göre korozyon dirençlerinin daha fazla olduğu tespit edildi. Korozyon sonrası yapılan EDS analizleri

sonucu tüm numunelerde Cl- iyonuna rastlandı. CeO₂ nanopartiküllerinin Cl- iyonlarına karşı bariyer oluşturduğu belirlendi.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Yerokhin A., Nie X., Leyland A., Matthews A. and Dowe S., "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, 122(2-3): 73-93, (1999).
- [2] Curran J. and Clyne T., "Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium", *Surface and Coatings Technology*, 199(2-3): 168-176, (2005).
- [3] Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P. and Thompson G., "Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys", *Surface and Coatings Technology*, 203(16): 2207-2220, (2009).
- [4] Cheng Y., Wu F., Matykina E., Skeldon P. and Thompson G., "The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2", *Corrosion Science*, 59: 307-315, (2012).
- [5] Hussein R., Northwood D. and Nie X., "The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys", *Surface and Coatings Technology*, 237: 357-368, (2013).
- [6] Song Y., Dong K., Shan D. and Han E.H., "Investigation of a novel self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy", *Journal of Magnesium and Alloys*, 1(1): 82-87, (2013).
- [7] Yagi S., Kuwabara K., Fukuta Y., Kubota K. and Matsubara E., "Formation of self-repairing anodized film on ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", *Corrosion Science*, 73: 188-195, (2013).
- [8] Barchiche C.-E., Rocca E., Juers C., Hazan J. and Steinmetz J., "Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods", *Electrochimica Acta*, 53(2): 417-425, (2007).
- [9] Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Störmer M. and Dietzel W., "Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy", *Applied Surface Science*, 255(7): 4212-4218, (2009).
- [10] Hussein R., Zhang P., Nie X., Xia Y. and Northwood D., "The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62", *Surface and Coatings Technology*, 206(7): 1990-1997, (2011).
- [11] Lu X., "Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on a Mg Alloy from Particle Containing Electrolytes", *PhD Thesis*, der Technischen Fakultät, der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, (2017).

- [12] Necula B., Fratila-Apachitei L., Berkani A., Apachitei I. and Duszczak J., "Enrichment of anodic MgO layers with Ag nanoparticles for biomedical applications", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(1): 339, (2009).
- [13] Lee K.M., Ko Y.G. and Shin D.H., "Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties", *Current Applied Physics*, 11(4): S55-S59, (2011).
- [14] Li X. and Luan B.L., "Discovery of Al₂O₃ particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy", *Materials Letters*, 86: 88-91, (2012).
- [15] Lim T.S., Ryu H.S. and Hong S.H., "Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation", *Corrosion Science*, 62: 104-111, (2012).
- [16] Arrabal R., Matykina E., Skeldon P. and Thompson G., "Incorporation of zirconia particles into coatings formed on magnesium by plasma electrolytic oxidation", *Journal of materials science*, 43(5): 1532-1538, (2008).
- [17] Liang J., Hu L. and Hao J., "Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", *Electrochimica Acta*, 52(14): 4836-4840, (2007).
- [18] Liu J., Lu Y., Jing X., Yuan Y. and Zhang M., "Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol", *Materials and Corrosion*, 60(11): 865-870, (2009).
- [19] Laleh M., Rouhaghdam A.S., Shahrabi T. and Shanghi A., "Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D", *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2): 548-552, (2010).
- [20] Blawert C., Sah S.P., Liang J., Huang Y. and Höche D., "Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, 213: 48-58, (2012).
- [21] Zhang D., Gou Y., Liu Y. and Guo X., "A composite anodizing coating containing superfine Al₂O₃ particles on AZ31 magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, 236: 52-57, (2013).
- [22] Daroonparvar M., Yajid M.A.M., Yusof N.M. and Bakhsheshi-Rad H.R., "Preparation and corrosion resistance of a nanocomposite plasma electrolytic oxidation coating on Mg-1% Ca alloy formed in aluminate electrolyte containing titania nano-additives", *Journal of Alloys and Compounds*, 688: 841-857, (2016).
- [23] Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D., Levashov E. and Matthews A., "Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy", *Corrosion Science*, 111: 753-769, (2016).
- [24] Mohedano M., Blawert C. and Zheludkevich M., "Silicate-based plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy", *Materials & Design*, 86: 735-744, (2015).
- [25] Tang M., Liu H., Li W. and Zhu L., "Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium", *Materials Letters*, 65(3): 413-415, (2011).
- [26] Lee K.M., Lee B.U., Yoon S.I., Lee E.S., Yoo B. and Shin D.H., "Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles", *Electrochimica Acta*, 67: 6-11, (2012).
- [27] Li W., Tang M., Zhu L. and Liu H., "Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance", *Applied Surface Science*, 258(24): 10017-10021, (2012).
- [28] Wang Y., Wei D., Yu J. and Di S., "Effects of Al₂O₃ nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy", *Journal of Materials Science & Technology*, 30(10): 984-990, (2014).
- [29] Rapheal G., Kumar S., Scharnagl N. and Blawert C., "Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives", *Surface and Coatings Technology*, 289: 150-164, (2016).
- [30] Wang Y., Wang F., Xu M., Zhao B., Guo L. and Ouyang J., "Microstructure and corrosion behavior of coated AZ91 alloy by microarc oxidation for biomedical application", *Applied Surface Science*, 255(22): 9124-9131, (2009).
- [31] Ma C., Zhang M., Yuan Y., Jing X. and Bai X., "Tribological behavior of plasma electrolytic oxidation coatings on the surface of Mg-8Li-1Al alloy", *Tribology International*, 47: 62-68, (2012).
- [32] Bala Srinivasan P., Liang J., Blawert C., Störmer M. and Dietzel W., "Development of decorative and corrosion resistant plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy", *Surface Engineering*, 26(5): 367-370, (2010).
- [33] Song Y., Sun X. and Liu Y., "Effect of TiO₂ nanoparticles on the microstructure and corrosion behavior of MAO coatings on magnesium alloy", *Materials and Corrosion*, 63(9): 813-818, (2012).
- [34] Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G. and Merino M., "AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles", *Applied Surface Science*, 254(21): 6937-6942, (2008).
- [35] Toorani M., Aliofkhaezai M. and Rouhaghdam A.S., "Microstructural, protective, inhibitory and semiconducting properties of PEO coatings containing CeO₂ nanoparticles formed on AZ31 Mg alloy", *Surface and Coatings Technology*, 352: 561-580, (2018).
- [36] Ji R., Peng G., Zhang S., Li Z., Li J., Fang T., Zhang Z., Wang Y., He Y. and Wu J., "The fabrication of a CeO₂ coating via cathode plasma electrolytic deposition for the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy", *Ceramics International*, 44(16): 19885-19891, (2018).
- [37] Sarbishei S., Sani M.A.F. and Mohammadi M.R., "Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process", *Ceramics International*, 42(7): 8789-8797, (2016).