

کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از خوردگی تأسیسات آبی با استفاده از نانوپوشش‌های مقاوم خودتمیزشونده

فؤاد بوعمار*^۱، سجاد سویدی^۲، محمد بدری^۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۷

*نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۱/۲۹

© نشریه صنعت حمل‌ونقل دریایی ۱۳۹۸، تمامی حقوق این اثر متعلق به نشریه صنعت حمل‌ونقل دریایی است.

چکیده

به دلیل عدم کارایی مؤثر پوشش‌های شیمیایی تجاری از جمله رنگ‌ها در محیط خورنده و شورآب، سرعت بالای خوردگی سطوح فلزی تأسیسات و سازه‌های آبی موجب آزاد شدن فلزات سنگین خطرناک زیست‌محیطی و آلاینده‌های شیمیایی سمی مانند ترکیبات آلی حاوی قلع به درون آب می‌گردد. در این پژوهش، پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم اعمال شده بر روی زمینه نمونه به منظور مطالعه اثرات ضدخوردگی آن بررسی شد. خواص ساختاری و فاز پوششی نمونه فلزی به وسیله XRD, SEM, TEM, AFM مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمایش نمونه‌های حاوی پوشش نانوذرات تیتانیوم، افزایش قابل توجه مقاومت به خوردگی را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. بعد از اعمال پوشش نانوذرات تیتانیوم جریان خوردگی (I_{corr}) کاهش قابل توجه ۵۰ برابری را نشان می‌دهد. نتایج آزمایش‌های سختی، سایش و چسبندگی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نشان می‌دهد، که با این نانوپوشش‌ها می‌توان خواص خوردگی نمونه‌های بررسی شده را در محیط‌های خورنده مانند آب شور، زهاب، آب دریا و آب‌های حاوی کلر تا حد زیادی (به میزان ۸۰ درصد) بهبود بخشید و آنها را به عنوان لایه محافظ در سطوح فلزی جایگزین پوشش‌های تجاری رایج در صنعت آب و برق کرد. براساس نتایج داده‌های آزمایشگاهی میانگین عمر و دوام پوشش‌های نانویی معدنی مورد مطالعه در این پژوهش بیش از هشت سال است. این یافته‌ها نشان‌دهنده کارایی فوق‌العاده ترکیب نیمه‌رسانای اکسید تیتانیوم در حذف و کاهش خوردگی بدنه فلزی و در نهایت، جلوگیری از نشت آلاینده‌های زیست‌محیطی است.

واژه‌های کلیدی: نانوپوشش مقاوم، خوردگی، آلاینده شیمیایی، تأسیسات آبی

۱. دکترای تخصصی، دانشیار و عضو هیئت علمی گروه شیمی دانشگاه علوم دریایی خرمشهر، F.buazar1979@Gmail.Com

۲. کارشناس ارشد، Sajadsweidi@Ymail.Com

۳. کارشناس ارشد، Badriimoh121@Gmail.Com

۱- مقدمه

پدیده خوردگی طبق تعریف استاندارد ایزو ۸۰۴۴ عبارت از «واکنش فیزیکی - شیمیایی متقابل بین فلز و محیط اطراف است که معمولاً طبیعت الکتروشیمیایی دارد و نتیجه آن تغییر در خواص فلز است. این تغییر خواص ممکن است به از دست رفتن عملکرد فلز، محیط یا دستگاهی منجر شود که این دو، قسمتی از آن را تشکیل می‌دهند. پدیده خوردگی در همه دسته‌های اصلی مواد، شامل فلزات، سرامیک‌ها، بسپارها/پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد، اما وقوع آن در فلزات آن قدر شایع و فراگیر است و اثرات مخربی به جای می‌گذارد که هرگاه صحبت از خوردگی به میان می‌آید، ناخودآگاه خوردگی یک فلز به ذهن متبادر می‌شود (Huang and Zhang, 2018).

۱-۱- بیان مسئله

خوردگی معمولاً فرایندی زیان‌آور است. با توجه به اینکه از لحاظ ترمودینامیکی مواد اکسیدشده نسبت به مواد معمولی در سطح پایین‌تری از انرژی قرار دارند، بنابراین تمایل رسیدن به سطح انرژی پایین‌تر سبب اکسید شدن یا خورده شدن فلز می‌گردد. با این توضیح می‌توان گفت که هیچ‌گاه نمی‌توان به‌طور کامل از خوردگی جلوگیری کرد، بلکه باید به نحوی میزان خوردگی را به حد قابل‌قبول رساند. خوردگی سبب به وجود آمدن زیان‌های فراوانی در کارایی سامانه‌های مختلف می‌شود. علاوه بر خسارت‌های جانی از نظر اقتصادی نیز خسارت‌های فراوانی به بار می‌آورد. به‌طور کلی، برای بررسی مقاومت یک آلیاژ در برابر خوردگی باید پارامترهای گوناگونی را بررسی کرد، اما شاید متداول‌ترین راه برای بررسی مسائل خوردگی و مقایسه فلزات مختلف با یکدیگر، بیان سرعت یا نرخ واکنش خوردگی باشد. برای انجام این کار، راه‌ها و مقیاس‌های متفاوتی وجود دارد. برای بیان سرعت خوردگی می‌توان درصد کاهش وزن را برحسب میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بر روز (mdd) بیان نمود. البته، این معیار چندان مناسب نیست، زیرا در اکثر موارد محصولات حاصل از واکنش خوردگی (اکسید و یا هیدروکسید فلز) بر روی سطح فلز می‌مانند و در حقیقت، سبب افزایش وزن فلز بعد از انجام واکنش خوردگی می‌گردند (Ohtsuka et al., 2018). بنابراین، معمولاً به دلیل اهمیت بیشتر ضخامت قطعه، از معیار هزارم اینچ در سال (mpy) استفاده می‌گردد؛ یعنی میزان کاهش ضخامت جسم در طول یک سال اندازه‌گیری می‌شود.

۱-۲- ضرورت انجام تحقیق

خوردگی معمولاً از لحاظ زیست‌محیطی فرایندی زیان‌آور است. ترکیبات آزادشده ناشی از خوردگی در آب موجب مسمومیت آبزیان می‌شوند و تهدیدی جدی برای بوم‌سازگان/ اکوسیستم آبی و دریایی به حساب می‌آیند. در ایران نیز، پدیده خوردگی خسارت‌های قابل‌توجهی را در صنایع گوناگون، از جمله تأسیسات آبی و دریایی به وجود آورده است. براساس برخی از بررسی‌های غیررسمی، زیان اقتصادی مستقیم ناشی از خوردگی در ایران در سال ۱۳۷۳ حدود ۵۰۰۰ میلیارد ریال، در سال ۱۳۷۵ حدود ۹۰۰۰ میلیارد ریال و در سال ۱۳۷۹ حدود ۲۷۵۰۰ میلیارد ریال برآورد شده است (Javaherdashti, 2000).

۱-۳- پیشینه پژوهش

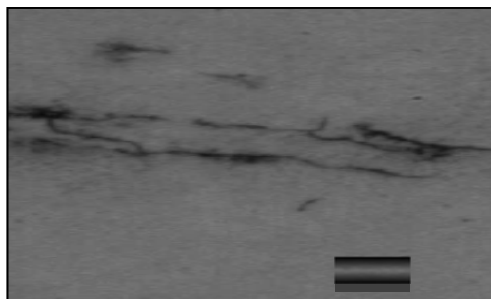
نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان کاتالیزگر نوری، بر روی بسیاری از آلاینده‌های محیط‌زیست مؤثر هستند و علاوه بر حذف، آنها را به محصولات سازگار با محیط‌زیست تبدیل می‌کنند. این ترکیب ارزان‌قیمت است، بازده بالایی دارد و به دلیل امکان بازیافت آن در فناوری صنعتی برای حذف آلاینده‌ها بسیار کاربرد دارد. بنابراین، به‌منظور حذف آلاینده‌های محیطی مانند مواد آلی سمی و غیرقابل‌تجزیه، انواع فلزات سنگین از فاضلاب، تصفیه آبهای آشامیدنی، تخریب باکتری‌ها و ویروس‌ها و تصفیه هوا از دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک ماده مناسب استفاده می‌شود (Pelaez et al., 2012). همچنین، دی‌اکسید تیتانیوم علاوه بر حذف آلاینده‌ها از آب، در حذف رنگ، طعم، مزه و ترکیبات بودار و مزاحم آب نیز کاربرد دارد. نانوپوشش‌های TiO_2 اصلاح‌شده با یون‌های نیتروژن، گوگرد و کلر به منظور محافظت از سطح نمونه فلزی فولاد L۳۱۶ در برابر خوردگی به روش سول-ژل و روش غوطه‌وری ابداع شدند. به‌منظور تجزیه و تحلیل شیمیایی محتویات پوشش نمونه و شناسایی ساختار نانومواد از روش‌های XRD, SEM, ATR-IR, Raman, XPS استفاده شده است. براساس نتایج طیف‌سنجی رهنبدی/ امپدانس الکتروشیمیایی و منحنی قطبش/ قطبش، کارایی ضدخوردگی نمونه در محلول نیم‌مولار سدیم کلرید، نانوپوشش‌های TiO_2 اصلاح‌شده با یون نیتروژن بالاترین مقاومت در برابر خوردگی را نسبت به نانوپوشش‌های دیگر از خود نشان می‌دهند. این مقاومت به دلیل تراکم بالای پوشش، یکنواخت بودن سطح آن و جهت‌بندی خوب ساختار کریستالی آن است. بنابراین، نانوپوشش‌های TiO_2 اصلاح‌شده با یون نیتروژن به‌عنوان یک عایق محکم سطح فلز را در برابر خوردگی محافظت می‌کنند. پژوهشگران معتقدند که یون نیتروژن خاصیت آب‌گریزی و تراکم ساختاری نانوپوشش دی‌اکسید تیتانیوم را به خوبی بهبود می‌بخشد (Liu et al., 2002; Shen et al., 2005).

۲- روش تحقیق

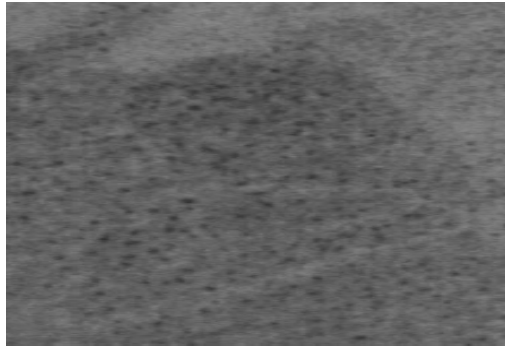
برای ساخت اولیه نانوذرات اکسید تیتانیوم از روش سل-ژل (شکل ۴) و ماده اولیه آکوکسیدی تترا بوتیل ارتو تیتانات (TBT, CAS No. 9047-53-4) استفاده شد (Chen and Mao, 2007). دلیل استفاده از TBT به عنوان پیش ماده، داشتن گروه‌های هیدروکربنی با زنجیر کربنی بلند و خاصیت آب‌گریزی است، که امکان مخلوط شدن گروه‌های عامل را در سطح مولکولی افزایش می‌دهد. در نتیجه، باعث تشکیل ژل غیرمتخلخل با ویژگی‌های مطلوب می‌شود و فیلمی با خواص کیفی بالا تولید می‌کند. برای تهیه نانوذرات اکسید تیتانیوم با درجه خلوص بالا و حجم ذرات نانوی کوچک‌تر، همه مواد استفاده شده در ساخت از شرکت شیمیایی معروف مرک آلمان تهیه شده است. در آزمایشگاه، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر از اتانول مطلق خالص با درجه خلوص ۹۹٪ (DI H₂O, Cas No: 7789-20-0) با ۱۰ میلی‌لیتر از اتیل استو استات (EAcAc, Cas No: 141-97-9) با خلوص ۹۹٪ به عنوان عامل کلیت‌کننده در دمای اتاق به مدت شش دقیقه با هم مخلوط می‌شوند. سپس، ۱۵ میلی‌لیتر تترا-n بوتیل ارتوتیتانات به عنوان پیش ماده به محلول اضافه شده و محلول به مدت ۴۰ دقیقه به شدت به هم زده می‌شود. بعد از انجام این مراحل، به منظور شروع واکنش آب‌کافت درصد کمی از آب مقطر یون‌زدایی شده /دیونیزه (DI H₂O, Cas No: 7789-20-0) با دقت و به صورت قطره‌قطره به مدت ۴۵ دقیقه به محلول در حال هم‌زدن اضافه می‌شود. پس از اضافه کردن آب مقطر، هم‌زدن محلول به مدت هفت ساعت ادامه می‌یابد. برای انجام واکنش‌های بعدی، محلول تهیه شده به مدت شش ساعت نگهداری می‌شود. محلول حاصل زردرنگ، شفاف و عاری از هرگونه رسوب است. بعد از آماده سازی سطحی نمونه، پوشش نانوذرات تیتانیوم به وسیله روش غوطه‌وری و با سرعت نسبی ۱۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه داخل محلول فرو برده می‌شوند و به مدت شش دقیقه نگهداشته می‌شوند. سپس، نمونه‌ها با همان سرعت و با دقت و بدون لرزش از محلول بیرون آورده می‌شوند. بعد از خشک شدن طبیعی در هوای اتاق، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه نگهداشته می‌شوند. این مراحل چندین بار تکرار می‌شود، تا ضخامت موردنظر (شکل ۱) حاصل شود (Caruso and Antonietti, 2001; Chen and Mao, 2007). همچنین، میکروسکوپ نوری تصاویر مربوط به پوشش سطحی نمونه را با نانودی اکسید تیتانیوم و بعد از عمل غوطه‌وری در شرایط خشک شدن در کوره خلأ با دمای ۱۲۰ درجه نشان می‌دهد (شکل ۲).



شکل (۱): ضخامت لایه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم پوشش داده شده روی نمونه فلزی تهیه شده



شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ نوری برای نمونه‌های نانوپوشش‌های دی اکسید تیتانیوم خشک شده در دمای ۱۲۰ درجه در اون خلا



شکل (۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه بعد از پوشش دهی در شرایط کنترل شده

همان‌طور که در شکل (۲) می‌بینید، ترک‌خوردگی‌هایی حاصل از تبخیر سریع حلال دیده می‌شوند. هنگامی که نمونه‌ها در دمای معمولی خشک شوند، ترک‌خوردگی‌ها بسیار است. درحالی‌که با خشک کردن نمونه در دمای ۱۲۰ درجه، میزان ترک‌خوردگی‌ها به شدت کاهش می‌یابد و در عین حال، مقاومت فیلم به مراتب بیشتر می‌شود (Henderson, 2011). درنهایت، به منظور حذف ترکیبات آلی احتمالی با دمای تجزیه بالا، نمونه به مدت یک ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس تحت عملیات حرارتی (یک درجه سانتی‌گراد بر دقیقه) درون کوره قرار گرفت. در صورت تشخیص عدم وجود این ترکیبات، از کلسینه کردن نانوذرات در دمای بالا اجتناب می‌شود (شکل (۲)). در شکل (۳)، تصویر میکروسکوپی فیلم پوششی نانو اکسید تیتانیوم تهیه شده در شرایط کنترل شده بعد از عملیات حرارتی نشان داده می‌شود. با آهسته شدن روند افزایش دما، سرعت حذف حلال کمتر می‌شود و به تبع، از ترک‌خوردگی فیلم‌ها جلوگیری می‌شود. در عین حال، مقاومت و سختی آنها نیز افزایش می‌یابد. مقیاس اندازه‌گیری تصویر میکروسکوپ الکترونی پنج میکرومتر است. در تصویر، سطح فیلم کاملاً صاف و همگن و عاری از ترک‌خوردگی نشان داده شده است، که مناسب بودن لایه پوششی به‌عنوان لایه محافظ از سطوح فلزی تأیید می‌شود.

۳- تجزیه و تحلیل داده‌ها

۳-۱- اثر پوشش بر روی شاخص مقاومت در برابر خوردگی

برای تعیین میزان تأثیر پوشش بر روی رفتار خوردگی نمونه فلزی پوشش داده شده و بدون پوشش از منحنی‌های قطبش تافلی و رهنبدی / امپدانس در سل شامل سه الکتروود کاری، مرجع و کمکی در محلول ۳۰۰ میلی‌لیتری کلرید سدیم سه درصد استفاده شده است. در همه آزمایش‌ها، سطحی با ابعاد ۲×۲ سانتی‌متر برای انجام آزمایش قطبش در نظر گرفته شد و بقیه سطح با لاک پوشانده شد. همه آزمایش‌های قطبش تافلی با استفاده از دستگاه آزمایش پلازاسیون^۴ مدل (EG&G 273A) و نرم‌افزار SoftCorr 352 انجام شد. اندازه‌گیری‌های تافلی در محدوده ۲۵۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل خوردگی مدارباز و با سرعت ۰/۵ میلی‌ولت بر ثانیه با استفاده از الکتروود مرجع کالومل (scc) و الکتروود کمکی پلاتین در دمای اتاق انجام شد. سرعت روبش پتانسیل ۲ mV/s در نظر گرفته شده است. البته، قبل از اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی، نمونه‌ها به منظور پایدار شدن به مدت ۳۰ دقیقه در محلول سه درصد سدیم کلرید نگهداری شدند. مقاومت پوشش نانویی نمونه مورد نظر در برابر خوردگی براساس پتانسیل خوردگی (OCP)، چگالی جریان خوردگی و شیب‌های کاتدی / اندی تافل (β_a) و β_c به دست آمده از منحنی تافلی برآورد می‌شود. پارامتر مقاومت پوشش در برابر خوردگی به صورت R_p تعریف می‌شود و نشانگر مقاومت نانو پوشش سطح فلز در محیط خورنده حاوی کلر مانند آب نامتعرف در برابر خوردگی است. i_{corr} پارامتر چگالی جریان خوردگی است. نتایج آزمون خوردگی منحنی قطبش تافلی برای نمونه پوشیده نشده و پوشیده شده با تیتانیوم دی‌اکسید نانو ساختار در جدول (۱) نشان داده شده است.

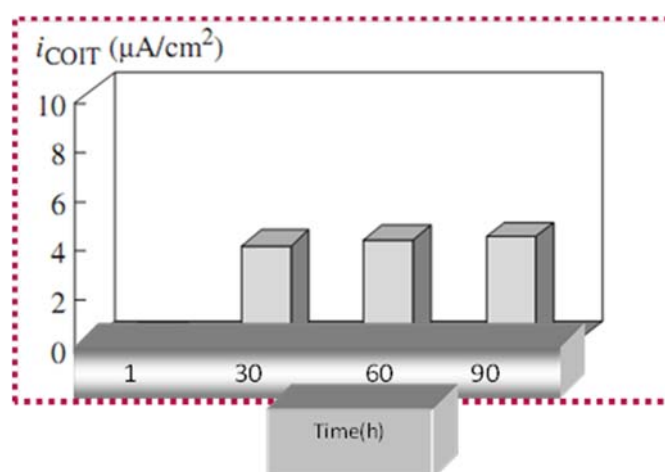
جدول (۱): نتایج پارامترهای الکتروشیمیایی پلاریزاسیون Tafel مربوط به پایداری نانو پوشش‌ها

نمونه	OCP(mV)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	$(\times 10^{-10} \text{ A/ Cm}^{-2} i_{\text{corr}}$	Rp(K Ω . Cm $^{-2}$)
پوشیده نشده	-200	20	80	950	81.21
پوشیده شده با نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید	-100	34	92	90.9	930.04

براساس داده‌های جدول می‌توان گفت که افزایش مقدار Rp نشان‌دهنده بهبود مقاومت بالای پوشش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به نمونه خام فلزی در برابر خوردگی است. افزایش مقاومت پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم در برابر خوردگی به دلیل عملکرد پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم، به‌عنوان پوشش خازنی، و به تأخیر انداختن واکنش‌های آندی است. پتانسیل مدار باز فلز پوشش داده شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم نسبت به نمونه فلزی بدون پوشش حدود ۹۰ میلی‌ولت مثبت‌تر است. این افزایش پتانسیل پوشش به سمت مقادیر مثبت‌تر نشان‌دهنده افزایش مقاومت پوشش اعمالی در برابر خوردگی است (Yu et al., 2015). همچنین، استفاده از پوشش‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر روی ورقه فولادی شدت جریان خوردگی را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. تشکیل لایه پایدار و بی‌اثر از پوشش‌های نانومواد، از دیگر دلایل افزایش ۸۰ برابری میزان مقاومت در برابر خوردگی و کاهش ۱۰ برابری جریان خوردگی است (جدول (۱)).

۳-۲- کارایی و طول عمر نانو پوشش

نمودار پایداری نانو پوشش بر حسب جریان خوردگی در همان زمان‌ها در شکل (۴) نمایش داده شده است. همچنین، نتایج پارامترهای الکتروشیمیایی قطبش Tafel مربوط به پایداری نانو پوشش‌ها در زمان‌های مختلف در جدول (۳) نشان داده شده است. برای بررسی میزان پایداری نانو پوشش‌ها زمان‌های متناوب ۱، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ برای نگهداری نانو پوشش‌ها در نظر گرفته شده‌اند. براساس نتایج، بعد از گذشت ۳۰ ساعت از غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید سه درصد (محیط خورنده آبی)، شدت جریان خوردگی تقریباً بر روی مقدار ثابت باقی می‌ماند و تغییر نمی‌کند. این نتیجه نشان می‌دهد که نانو پوشش‌های دی‌اکسید تیتانیوم از پایداری خوبی برخوردار هستند (Macwan et al., 2011).



شکل (۴): ارتباط بین زمان نگهداری نانو پوشش دی‌اکسید تیتانیوم در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد و شدت جریان خوردگی (i)

جدول (۲): پارامترهای الکتروشیمیایی مختلف استخراج شده از پلاریزاسیون تافلی پوشش های نانوذرات
تیتانیوم دی اکسید با ضخامت بهینه در زمانهای غوطه وری متفاوت در محلول ۳/۵٪ NaCl

Time, h	OCP, mV	Icorr, A/cm ²	β_a , mV/decade	β_c , mV/decade	Rp, KOhm, Cm ²
۱	-۴۰۱	1.7378×10^{-7}	۲۰۴/۸	۳۰۲/۳	۲۲۶۳۲/۱۶
۳۰	-۳۷۰	3.0152×10^{-6}	۱۶۰/۶	۲۹۶/۳	۲۱۵۶۳/۳۱
۶۰	-۴۱۰	3.1762×10^{-6}	۱۸۵/۴	۳۰۰/۱	۱۰۵۱۱/۵۳
۹۰	-۴۲۲	3.2621×10^{-6}	۱۸۹/۹	۲۶۰/۶	۱۴۶۵۴/۶۹

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوپوشش های دی اکسید تیتانیوم برای سطح خارجی بدنه قطعات در نظر گرفته شده اند. نانوذرات تیتانیوم علاوه بر حذف مؤثر خوردگی، به دلیل خواص تخریب و خاصیت ضدباکتریایی برای حذف آلاینده های محیطی ناشی از خوردگی مزمن سطوح فلزی، مانند ترکیبات آلی مضر و غیرقابل تجزیه در آب آشامیدنی، انواع فلزات سنگین و تخریب باکتری ها و ویروس ها در آب و هوای درون تأسیسات آبی کاربرد دارند. علاوه بر حذف آلاینده ها از آب، برای حذف ترکیبات بودار و مزاحم آب نیز می توان این مواد را به کار گرفت.

مراجع

- Caruso, R.A., Antonietti, M. (2001). Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of materials* 13, 3272-3282.
- Chen, X., Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews* 107, 2891-2959.
- Henderson, M.A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* 66, 185-297.
- Huang, Y., Zhang, J. (2018). *Materials Corrosion and Protection*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Javaherdashti, R. (2000). How corrosion affects industry and life. *Anti-corrosion methods and materials* 47, 30-34.
- Liu, D.-M., Yang, Q., Troczynski, T. (2002). Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials* 23, 691-698.
- Macwan, D., Dave, P.N., Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science* 46, 3669-3686.
- Ohtsuka, T., Nishikata, A., Sakairi, M., Fushimi, K. (2018). *Electrochemistry for Corrosion Fundamentals*. Springer.
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S., Hamilton, J.W., Byrne, J.A., O'shea, K. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 331-349.
- Shen, G., Du, R., Chen, Y., Lin, C., Scantlebury, D. (2005). Study on hydrophobic nano-titanium dioxide coatings for improvement in corrosion resistance of type 316L stainless steel. *Corrosion* 61, 943-950.
- Yu, Z., Di, H., Ma, Y., He, Y., Liang, L., Lv, L., Ran, X., Pan, Y., Luo, Z. (2015). Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings. *Surface and Coatings Technology* 276, 471-478.