

تحسين الحماية التآكلية للفولاذ باستخدام طلاءات

بوليميرية مركبة نانوية PMMA/TiO₂

المهندسة : احلام محسن عيسى ماجستير في هندسة تقانة الاغذية

في كلية الهندسة التقنية جامعة طرطوس

الملخص:

في هذا البحث تم تحضير طلاءات مركب نانوي ذو أساس بوليميري من البولي مثيل ميثاكريلات PMMA مدعم بدقائق اوكسيد التيتانيوم النانوية بمعدل حجم حبيبي 75 نانومتر وبنسب اضافة 2.0 , 1.5 , 1.0 , 0.5 , 0 wt % . رسبت الطلاءات على سطوح الواح من الفولاذ الكربوني باستخدام طريقة الغمر وتم تشخيص التركيب الكيميائي للطلاءات المترابطة باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR. اجري اختبار التآكل بواسطة الغمر في محاليل حامضية وملحية عند درجة حرارة الغرفة، وتم قياس مقدار فقدان في الوزن وحساب معدل

التآكل كدالة لزمان التعرض كمييار لتأثر الفولاذ الكربوني بوسطي التآكل المختلفين. أكدت النتائج إن مقاومة التآكل لطلاءات المترابطة النانوية TiO₂/PMMA تبدي تحسنا ملموسا مقارنة بطلاءات البولي مثيل ميثاكريلات النقية في الأوساط التآكلية الحامضية والملحية.

الكلمات المفتاحية: أوكسيد التيتانيوم النانومرتري، طلاءات مترابطة نانوية، مقاومة التآكل.

Improving the corrosion protection of steel using polymeric nano composite coatings(PMMA/TiO₂)

Abstract

In this study polymer based nano composite coatings were prepared from Poly methyl methacrylate (PMMA) reinforced by TiO₂ nanoparticles with average particle size of 75 nm and with different percentage (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt.%). The coatings were applied on carbon steel sheets by dip-coating method. The chemical composition of the nano composite coatings was investigated by FTIR spectroscopy. Corrosion behavior of the coated carbon steel has been done by immersion method in acid and salt solutions at room temperature. The weight loss and corrosion rate as a function of exposure time have been measured as an indication for the effect of the carbon steel by different corrosive media. Experimental results confirm that the PMMA/TiO₂ nano composite coatings enhanced the corrosion resistance of steel in comparison with pure PMMA coatings in both acid and salt corrosive media.

Keywords: Nano-TiO₂, nano composite coatings, corrosion resistance.

1. المقدمة:

تعد تقنية النانو اليوم واحدة من أهم ميادين البحث العلمي وربما تعد المفتاح العلمي للعديد من المشكلات العلمية، إذ انها توفر امكانية فريدة وغير مسبوقه للتحكم بالذرات والجزيئات لتشكيل مواد وأدوات وعلى المقياس النانوي. يؤكد العلماء إن هذه التقنية ستلقي بظلالها على كافة المجالات التطبيقية وخصوصاً الصناعية بالإضافة إلى الصحة والطب والالكترونيات والنقل والطاقة والبيئة وغيرها [1,2]. ولهذه التقنية الأثر الكبير في إيجاد الحلول الجذرية للعديد من المشاكل الصناعية الصعبة مثل مشكلة التآكل، التي تعد واحدة من اعقد المشكلات التي تعاني منها الدول المتطورة والنامية في العالم على حد سواء، اذ تظهر في العديد من القطاعات الصناعية الهامة مثل تآكل هياكل وانابيب الفولاذ في المنشآت النفطية وأنظمة النقل ويتسبب التآكل في إحداث خسائر اقتصادية هائلة ناتجة عن التوقفات وانخفاض الانتاج والكوارث البيئية

[3,4]. كما لا يسبب التآكل خسائر اقتصادية وعراقيل تقنية فقط ولكنه يحدث حالات مختلفة من الفشل نتيجة التآكل في تراكيب الخرسانة المسلحة والطائرات والسيارات وانابيب نقل النفط والغاز، وفي حالات أخرى يمكن أن يسبب تأثيراً ضاراً على البشر والبيئة المحيطة بهم [5]. لقد أنتجت

الدراسات العديد من طرائق الحماية من التآكل يتعلق أهمها بأختيار المواد الملائمة او تغيير البيئة المحيطة او التصميم المناسب [6] او استعمال طلاءات الحماية.

لقد جذبت الطلاءات المقاومة للتآكل الانتباه لعدة سنوات لبساطتها وكفاءتها وكلفتها المنخفضة نسبياً، وركزت البحوث على تطوير الطلاءات بحيث تلبى متطلبات مختلفة مثل سهولة التطبيق والاداء العالي وانخفاض الكلفة والقدرة على التحمل لفترات طويلة والملائمة للبيئة [7]. كما لعبت الطلاءات العضوية الدور الرئيسي في الحماية من تآكل المعادن وتم استخدامها في العديد

من الصناعات وأظهرت مقاومة جيدة للتآكل ولكنها من جانب اخر تعاني من ضعف التصاقيتها بسطوح المعادن وامتلاكها لخصائص ميكانيكية رديئة نسبياً]

[8]. والطريقة الانسب لتحسين خصائص هذه الطلاءات تتم من خلال إضافة مواد مألوفة معينة تمتلك خواص فيزيائية وكيميائية مرغوبة [9]. يعتبر اوكسيد التيتانيوم TiO₂ من المواد السيراميكية التي تمتلك خواص فيزيائية وكيميائية فريدة اتاحت استخدامه في العديد من المجالات مثل الطلاءات الانتقائية والخلايا الشمسية، وكذلك استخدمت لتحسين الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمواد المترابكة وفي تحسين مقاومة الاهتراء [10, 11]. تتيح المترابكات النانوية ذات الأساس البوليميري - إمكانية الجمع بشكل فعال بين فوائد البوليمرات العضوية مثل المرونة ومقاومة الماء وخصائص المواد اللاعضوية النانوية مثل الصلابة ومقاومة التآكل وبالتالي يمكن تحسين أداء البوليمرات بشكل ملحوظ من خلال إضافات قليلة نسبياً [12]. المترابكات النانوية تتكون من مواد ذات اطوار نانوية ومواد اخرى والتي تحسن من أداء المواد التقليدية ويتم تصنيعها بمدى واسع من العمليات مثل البلمرة والمطول-هلام والتريذ والليزر [13]. قام عدد من الباحثين بتحضير طلاءات لمترابكات نانوية بوليميرية ودراسة دورها في تقليل التآكل وركزت معظم البحوث على استخدام بوليمرات الايبوكسي والبولي انيلين لما يمتلكان من مقاومة للتآكل [14,15]. بينما حاول باحثون اخرون تحسين مقاومة التآكل للبولي ميثاكريلايت من خلال تدعيمه بمواد سيراميكية مايكروية حيث تم تحضير طلاءات من تدعيم Hexagonal-BN PMMA بنسب مختلفة ودراسة تأثير هذه الطلاءات على مقاومة تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ وقد لوحظ تحسن في مقاومة التآكل في أوساط تاكليه مختلفة [9]. كما استخدمت طريقة المطول هلام في تحضير مترابكات من Al₂O₃ و PMMA وترسيبها على الفولاذ الكربوني باستخدام تقنية الطلاء بالبرم وقد أبدت الطلاءات تحسن في مقاومة تآكل الفولاذ الكربوني [16]. يهدف البحث الحالي الى تحضير طلاءات نانوية مترابكة ذات أساس بوليميري من البوليمير ميثاكريلايت وتدعيمها بنسب مختلفة من دقائق اوكسيد التيتانيوم النانوية، ودراسة إمكانية تأثير الإضافات على تحسين الحماية التآكلية للفولاذ الكربوني في الأوساط الملحية والحامضية.

2.المواد وطرائق العمل:

يعد البولي مثيل ميثاكريلات PMMA احد انواع البوليمرات العضوية ويمتلك الصيغة الكيميائية $CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-[n]$ والمادة المستخدمة في البحث هي مسحوق مجهز من قبل شركة SpofaDenta اما وأوكسيد التيتانيوم النانوي TO_2 فهو مجهز من شركة Hongwu Nanometer الصينية بمواصفات حجم حدود حبيبي 50 نانو متر وبنقاوة 99,8% وتم اختيار سبيكة من الفولاذ الكربوني كقواعد لدراسة التآكل في أوساط تأكلية مختلفة.

حضرت طلاءات المتراكبات النانوية وفقا للنسب الوزنية الموضحة في الجدول (1) وذلك بإضافة كمية من مسحوق TO_2 النانومتري في مذيب الكلوروفورم واجراء عملية التشتيت باستخدام جهاز مجس الموجات فوق الصوتية لمدة عشر دقائق يتبعها اضافة الكمية المطلوبة من PMMA بشكل تدريجي مع استمرار عملية التشتيت والخلط لمدة ساعة واحدة بدرجة حرارة الغرفة 27 درجة سيليسيوس بعدها يترك المحلول لمدة 24 ساعة قبل بدء عملية الطلاء.

جدول (1): النسب الوزنية المنوية لطلاءات المتراكبات $PMMA/TiO_2$.

المكونات	رمز النموذج					
	ST	PMT00	PMT05	PMT10	PMT15	PMT20
PMMA wt. %	-	100	99.5	99	98.5	98
TiO_2 wt. %	-	-	0.5	1	1.5	2

تم طلاء نماذج الفولاذ الكربوني بالمتراكبات النانوية وفق مراحل متعددة، إذ تم تهيئة نماذج من الفولاذ الكربوني بأبعاد $3 \times 20 \times 20$ mm وتهيئة سطوح هذه النماذج بشكل متماثل تقريبا بواسطة عملية التعقيم لإزالة أصدأ والخشونة السطحية والزوايا الحادة غير المرغوب فيها بورق تعقيم متدرج لغاية درجة 600 وتم غسل النماذج بالماء المقطر وتنظيفها بالكحول وتجفيفها بغاز النتروجين الجاف. تم الطلاء النماذج بتقنية الغمر إذ يغمر النموذج لمدة ثلاث دقائق ثم توضع في الفرن لمدة 4 ساعات بدرجة حرارة 70 درجة سيليسيوس . ولغرض

إجراء اختبارات التآكل في المحاليل الحامضية والملحية تم تهيئة العينات وفقا للمواصفة القياسية ASTM G1

واعتمدت الطريقة الوزنية في حساب معدل التآكل لكل نموذج [17]. يتم قياس الوزن الابتدائي

قبل اجراء اختبارات التآكل في الاوساط المختلفة ثم اجراء اختبارات نماذج المجموعة الاولى بغمرها بشكل كامل في محلول حامضي NHCL لمدة 20 ساعة عند درجة حرارة الغرفة 27 درجة سيلسيوس . خلال الاربع ساعات الأولى من تعرض النماذج لوسط التآكل في المحلول يتم رفع النماذج كل ساعة واحدة وتجفف ثم يتم وزنها وإعادتها في المحلول ليتم حساب التغير في الوزن لكل نموذج ، وبعد إنتهاء مدة تعرض 20 ساعة يتم رفع النماذج وتجفيفها وإعادة وزنها ليتم حساب التغير في الوزن النهائي لكل نموذج. اما المجموعة الثانية فقد أجريت عليها اختبارات التآكل بغمرها بشكل كامل في محلول ملحي NACL 5WT% لمدة 21 يوم في درجة حرارة الغرفة 27 درجة وبعد انتهاء مدة التعرض لوسط التآكل رفعت وجففت عند درجة حرارة الغرفة وتم قياس وزنها النهائي [9]. اما معدل التآكل فقد تم حسابه وفقا للعلاقة :

$$\text{Corrosion Rate (mpy)} = \frac{3.45 \times 10^6 \cdot W}{A \cdot T \cdot D}$$

اعتمدت تقنية حيود الأشعة السينية لتحديد التركيب البلوري لمادة TO2 النانوي باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية نوع Shimadzu XRD-6000 الموجود في المعهد الهالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا وتم قياس حجم الدقائق باستخدام المجهر الالكتروني نوع HITACHI الموجود في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا .

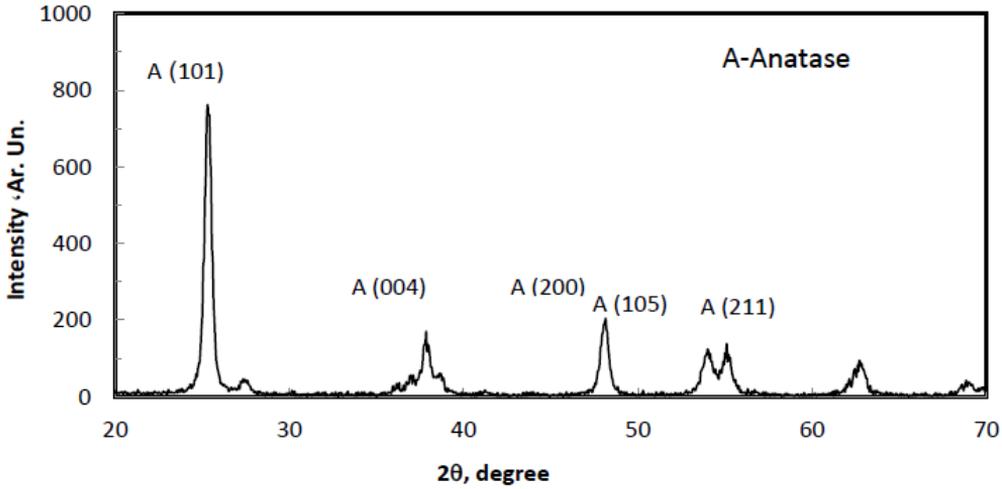
ولغرض تشخيص التراكيب الكيميائية للمترابكات النانوية تم استخدام مطياف تحويلات فوريير للأشعة تحت الحمراء نوع FTIR-8400S, Shimadzu الموجود ايضا في المعهد العالي للعلوم التطبيقية كما درست مورفولوجية سطح النموذج قبل وبعد الطلاء باستخدام المجهر الضوئي نوع DXM1200FNikon وتم تحديد سمك الطلاء باستخدام جهاز Erichsen MINITE الشكل (1) يبين صور لنماذج الفولاذ الكربوني قبل وبعد الطلاء بالمترابكات النانوية والذي يوضح مدى التجانس العالي لطبقة الطلاء على النماذج المعدنية وعدم وجود أية عيوب سطحية



الشكل (1) : صور فتوغرافية للنماذج بعد اجراء عملية التنعيم والطلاء.

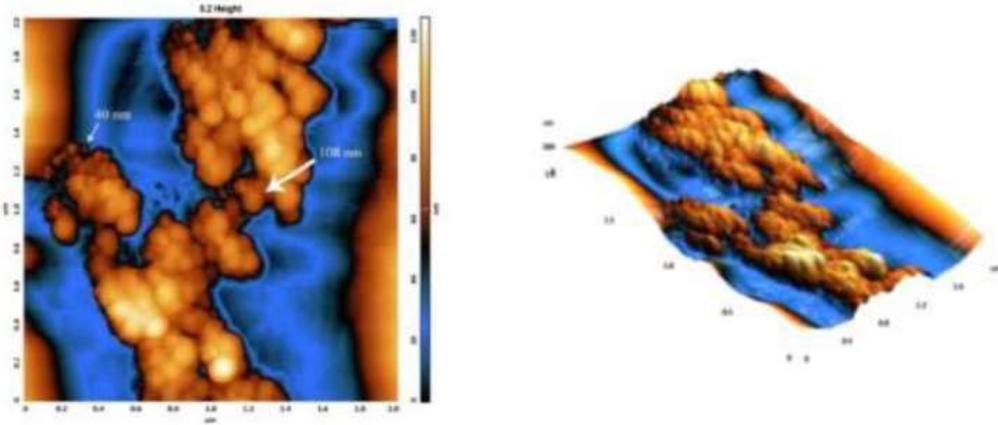
3. النتائج والمناقشة:

يوجد ثاني أكسيد التيتانيوم بثلاث اشكال بلورية هي الاناتايس Anatase والروتايل Rutile والبروكايت Brookite وقد أكدت تحليلات حيود الاشعة السينية الموضحة في الشكل (2) ان تركيب TiO_2 هو متعدد التبلور وهو نوع من الاناتايس من خلال المقارنة مع طيف المادة القياسي [8].



الشكل (2) طيف حيود الاشعة السينية لمسحوق اوكسيد التيتانيوم النانوي

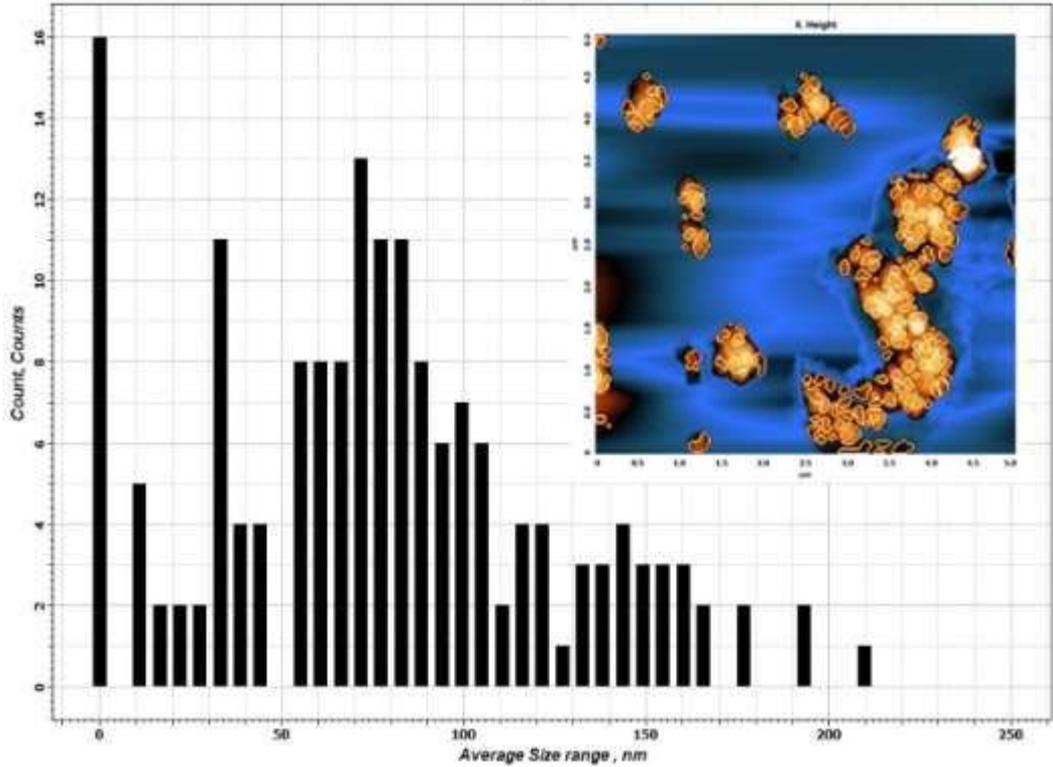
الشكل (3) يبين صور ثنائية وثلاثية الأبعاد تمت باستخدام المجهر الالكتروني، اذ تم ترسيب كمية صغيرة من مسحوق TiO₂ على شريحة زجاجية ليتم حساب شكل وحجم وتوزيع للدقائق.



الشكل (3) صورة ثنائية وثلاثية الابعاد TiO₂ باستخدام المجهر الالكتروني
بابعاد 2*2 nm

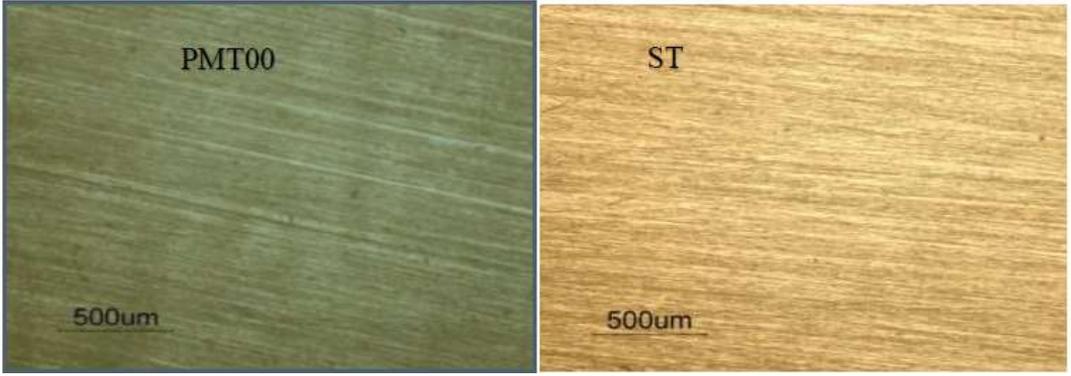
والشكل (4) يوضح التوزيع الاحصائي لحجم دقائق ثاني اوكسيد التيتانيوم النانومتري حيث نلاحظ ان معظم حجوم دقائق TiO₂ كانت اقل من 200 نانومتر ووجد ان معدل حجم الدقائق هو بحدود 75 نانومتر وهي قيمة اعلى

من مواصفة المادة ويعزى ذلك الى حصول تكتلات للمسحوق النانوي اثناء عملية الفحص كما يظهر في الشكل (3)



الشكل (4) يبين التوزيع الاحصائي لحجم الدقائق TiO_2

الشكل (5) يوضح صور مجهرية لسطح النموذج قبل وبعد الطلاء ونلاحظ ان طلاء بمادة PMMA شفاف وبشكل متجانس ومنتظم على سطح الشرائح المعدنية ولم تظهر أية مؤشرات على وجود تكتلات او مسامات او عيوب سطحية في طبقة الطلاء.



الشكل (5) صور المجهر الضوئي لسطح النموذج قبل وبعد الطلاء

تم قياس سمك طلاءات المتراكبات النانوية والنتائج موضحة في الجدول (2)، اذ يلاحظ أن سمك طلاءات المتراكبات معظمها متقاربة على الرغم من الصعوبة النسبية في الحصول على نفس السمك باستخدام تقنية الغمر، وهذا يؤكد مدى الدقة في اختيار الظروف الملائمة للتحضير وفي عملية الغمر والسحب للنماذج في محلول المتراكبات ولفترات زمنية محددة، وإن معدل سمك الطلاء كان بحدود 28.3 نانو متر لجميع الطلاءات المحضرة.

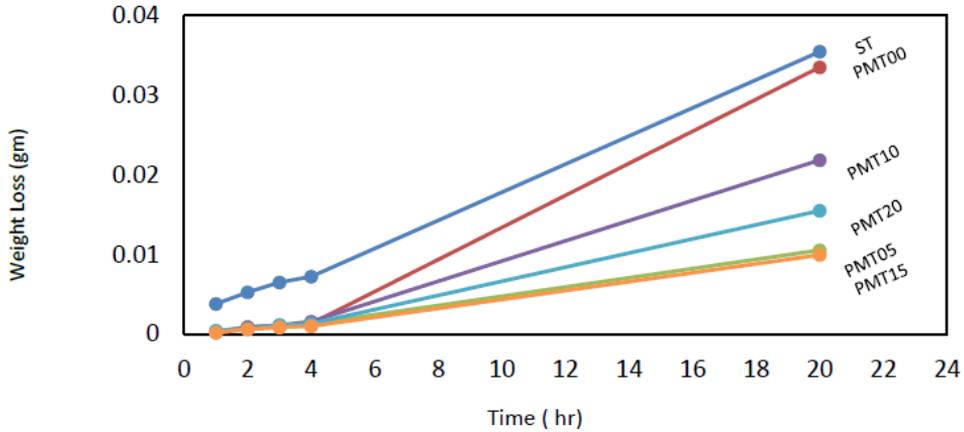
جدول (2) سمك طلاءات المتراكبات PMMA/TiO₂

سمك الطلاء (µm)	رمز النموذج
26.5±0.5	PMT00
25±0.5	PMT05
24.5±0.5	PMT10
37.5±0.5	PMT15
28±0.5	PMT20

تحاليل التآكل:

الشكل (7) يبين العلاقة بين فقدان الوزن للنماذج المطلية كدالة لزمان التعرض في محلول NHCL. يمكن تقسيم المنحني في الشكل الى قسمين هما منطقة الازمان القصيرة ومنطقة الازمان الطويلة، يلاحظ في منطقة الازمان القصيرة تفاوت بسيط في مقاومة التآكل بين النماذج المطلية خلال الأربع ساعات الاولى من الغمر بحيث يصعب التمييز

بينهما وجميع النماذج المطلية تبدي تحسن جيد وواضح في مقاومة التآكل مقارنةً بمقاومة تآكل النموذج غير المطلي ST اما في منطقة الزمن الطويل خلال 20 ساعة من الغمر نلاحظ تفاوت كبير في مقاومة تآكل النماذج المطلية حيث نجد النموذج PMT00 يبدي مقاومة ضعيفة مقارنة بالنموذج غير المطلي ST لأن مقاومة التآكل لنموذج الفولاذ المطلي بالبولي مثيل ميثاكريلات ضعيفة في الحمض. ويلاحظ فرق واضح لتفاوت السلوك التآكلي بين النموذج PMT00 والنماذج المطلية بالمتراكبات النانوية PMMT-TiO₂ [9]. وهذا يدل على ان تدعيم PMMT\TiO₂ في الطلاء تحسن من مقاوته للتآكل في الوسط الحمضي.



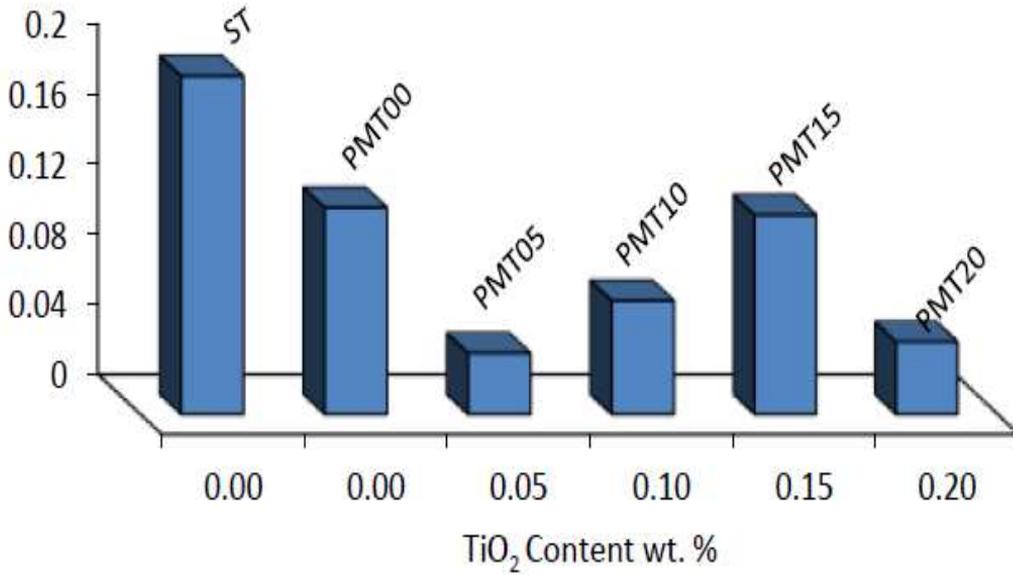
الشكل (7) العلاقة بين الفقدان بالوزن للعينات المطلية دالة لزمان التعرض في محلول NHCL

يوضح الجدول (3) معدل تآكل العينات في المحلول الحامضي بعد مرور 20 ساعة من الغمر في المحلول الحامضي . حيث اظهر النموذج PMT05 تحسن واضح في مقاومة للتآكل مقارنةً بالنماذج الاخرى. بينما اظهر النموذج PMT15 ادنى معدل للتآكل في الوسط الحمضي مقارنة بباقي النماذج المحضرة وسجل اعلى نسبة تحسن وصلت الى حوال 73 % ، وقد يعود السبب في ذلك الى تأثير السمك العالي نسبيا لهذا النموذج مقارنة بالنماذج الاخرى.

جدول (3) معدل تآكل العينات في المحلول الحامضي بعد مرور 20 ساعة غمر.

رمز العينة	سمك الطلاء (um)	الفقدان بالوزن (mg)	معدل التآكل (mpy)	نسبة التحسن
ST	-	35.45	74.81	-
PMT00	26.5	33.50	70.02	6.40%
PMT05	25.0	10.55	25.44	65.99%
PMT10	24.5	21.85	45.11	39.70%
PMT15	37.5	9.95	20.60	72.46%
PMT20	28.0	15.50	31.29	58.17%

في الشكل (8) يلاحظ انخفاض واضح في السلوك التآكلي للنماذج المطلية بالمقارنة مع النموذج غير المطلي بينما النماذج المطلية في الوسط الملحي . إذ انخفض معدل تآكل النموذج PMT00 بنسبة % 36 مقارنة بالنموذج غير المطلي ST. بينما النماذج المطلية بالمتراكبات النانوية PMMA\TiO₂ ابدت انخفاض اكبر ولكن بدرجات متفاوتة. تأثر معدل التآكل نتيجة إضافة دقائق نانوية من ثاني اوكسيد التيتانيوم بنسب وزنية مختلفة اذ أظهر النموذج PMMA05 زيادة ملحوظة في مقاومة التآكل عن النموذج PMT00 إذ قل معدل تأكله بنسبة % 80 بينما معدل التآكل للنموذج PMT20 قل بنسبة % 76 ومعدل التآكل للنموذج PMT15 قل بنسبة % 45 وذلك على الرغم من ان سمك هذا النموذج اعلى من بقية النماذج مما يؤكد ان عامل السمك ظهر بدرجة أهمية اقل من تأثير عامل الاضافة.



الشكل (8) العلاقة بين نسب الاضافة ومعدل التاكل في المحلول الملحي

الشكل (9) يبين تأثير فترة التعرض للمحلول الحامضي في سلوك التآكل للنماذج ومن خلال ملاحظة اسطح النماذج نجد تفوق ملحوظ في مقاومة التآكل للنماذج المطلية بالمتراكبات في المحلول الحامضي مقارنةً بالنموذج غير المطلية وخصوصا النماذج المطلية بالمتراكبات النانوية PMMT-TiO₂ إذ يلاحظ وجود تأثيرات طفيفة على سطح طلاء النموذج PMT15 و سطح طلاء النموذج PMT05 ف كلا النموذجين كانا خاليين من التشوهات السطحية والنقر أو أية مظاهر مميزة لحالات التآكل . بينما يوجد تأثيرات واضحة على طلاء النموذج PMT10 مما يعني انخفاض واضح في مقاومة التاكل الكيميائي في الوسط الحمضي.



الشكل (9) صور لسطح النماذج بعد التآكل في محلول NH₄Cl

الشكل (10) يوضح تأثير المحلول الملحي في السلوك التآكلي للنماذج خلال فترة زمنية مقدارها 21 يوم وقد أبدى النموذج PM00 تحسن في مقاومة التآكل مقارنةً بالنموذج ST وايضا يلاحظ من خلال تأثيرات الوسط التآكلي على سطح طلاء النموذج PMT005 تفوق واضح في مقاومة التآكل مقارنة بباقي اسطح النماذج المطلية بالمتراكبات النانوية PMMT-TiO₂.



الشكل (10) يوضح صور لسطح النماذج بعد التآكل في محلول 5% NaCl

الاستنتاجات:

- 1- طلاءات المترابك النانوي PMMA-TiO₂ ذات الاساس البوليمري نجحت بشكل ملحوظ في تحسين السلوك التآكلي للفولاذ في الأوساط التآكلية الملحية والحامضية مقارنةً بالطلاءات غير المدعمة.
- 2 - اكدت النتائج إن مقاومة التآكل تزداد في المحلول الحامضي والملحي عند اضافة نسبة قليلة من اوكسيد التيتانيوم النانوي لا تتجاوز % 1.5 .
- 3 - كما بينت النتائج ان معدلات التآكل تتأثر بسمك الطلاءات ولكن بدرجة اقل من تأثير نسب إضافة أوكسيد التيتانيوم النانوي، اذ ان تأثير عامل الملئ للفراغات البينية بين السلاسل البوليمرية حسن كثيرا من مقاومة الطلاءات للمحاليل الحامضية والملحية.
- 4 - تعد النتائج مشجعة لإمكانية استخدام هذه المترابكات النانوية في تطبيقات مهمة كطلاءات مضادة للتآكل.

المراجع:

- [1] L. Filipponi and D. Sutherland, "Nanotechnologies Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities A compendium for educators", European Union, Luxembourg, 2012.
- [2] A. P. Nikalje, "Nanotechnology and its Applications in Medicine", Med. Chem., 5, 2, PP. 81-89, 2015.
- [3] A. C. Uzorh, "Corrosion properties of plain carbon steels", Int. J. Eng. and Sci., 2, 11, PP. 18-24, 2013.
- [4] H. M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva and T. A. Ismayilov, "Corrosion protection of steel pipelines Against CO₂ corrosion-A Review", Chem. J., 2, 2, PP. 52-63, 2012.
- [5] K. M. Abed, "Magnetic Fe₃O₄ nano-structured coatings for corrosion protection of mild steel", MSc. Thesis, American University, College of Engineering, Sharjah, 2014.
- [6] I. A. Mahmood, M. M. Farhan and N. T. Mohammed, "Spin coating of low carbon steel by polymer matrix composite", Asian J. App. Sci. Eng., 4, 3, PP. 157-166, 2015.
- [7] Y. Qian, Y. Li Scott Jungwirth, N. Seely, Y. Fang and X. Shi, "The application of anti-corrosion coating for preserving the value of equipment asset in chloride-laden environments A Review", Inter. J. Electrochem. Sci., 10, PP. 10756-10780, 2015.
- [8] S. Kannaian, Easwaramoorthi and A. Gopal, "Corrosion inhibition using nanomaterials –an overview", Inter. J. Sci. Res. Mod. Edu., PP.167-170, 2016.
- [9] T. Coan, G. S. Barroso, G. Motz, A. Bolzan, and R. A. F. Machado, "Preparation of PMMA/hBN composite coatings for metal surface protection", Mater. Res., 16, 6, PP. 1366-1372, 2013.
- [10] V. Karpakam, K. Kamaraj and S. S. Narayanan, "Electrosynthesis of PANI-Nano TiO₂ composite coating on steel Its Anti-corrosion performance", J. Electrochem. Soc., 158, 12, PP. 416-423, 2011.
- [11] A. A. Hussein, "Effect study TiO₂ on corrosion resistance and polystyrene erosion", J. Babylon University / Eng. Sci., 21, 3, PP. 1080-1089, 2013.
- [12] V. S. Saji and J. Thomas, "Nanomaterials for corrosion control", Current Sci., 92, 1, PP. 51-55, 2007.

- [13] F. A. Chyad, A. Raheem K, A. Ali and A. A. Mehatlaf, "Synthesis of nanocomposite material and studying some of its mechanical properties" Eng. Tech. J., 31, 7, PP.1221-1228, 2013.
- [14] P. P. Mahulikar, R. S. Jadhav and D. G. Handiwale, "Performance of polyaniline /TiO₂ nanocomposites in Epoxy for corrosion resistant coatings", Iran. Polymer J., 20, 5, PP. 367-376, 2011.
- [15] M. S. Nooshbadi, S. M. Ghoreishi and Y. Jafari, "Electro synthesis of polyaniline–TiO₂ nanocomposite films on Aluminum alloy 3004 surface and its corrosion protection performance", J. Nanostructures, 3, PP. 65-77, 2013
- [16] S. Devikala, P. Kamaraj and M. Arthanareeswari, "Electrochemical performance of PMMA/Al₂O₃ composite coatings", Inter. J. Adv. Chem. Sci. and Appl., 1, 2, PP. 9-15, 2014.
- [17] American Society for Testing and Materials - ASTM. G 1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM; 2011.
- [18] Z. N. Jameel, A. J. Haider and S. Y. Taha, "Synthesis of TiO₂ nano particles by using Sol-gel method and its applications as antibacterial Agents", Eng. Tech. J., 32, 3, PP. 418-426, 2014.
- [19] C. P. Ennis and R. I. Kaiser, "Mechanistical studies on the electron-induced degradation of poly methyl methacrylate and kapton", Phys. Chem. Chem. Phys. 12, PP. 14902-14915, 2010.
- [20] R. G. Kadhim, "Study the Electrical and structural properties of (PMMA-TiO₂) nano composites," Chem. Mater. Res., 7, 9, PP. 37-48, 2015.
- [21] M. R. Khorram, M. R. Shishesaz, I. Danaee and D. Zaarei, "Synthesis and corrosion protection behavior of epoxy-TiO₂ – micaceous iron oxide nano- composite coating on St-37", Iran. J. Mate. Sci. Eng., 13, 1, PP. 11-20, 2016.

