

مطالعه و بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی گرافن-دی اکسید زیر کونیم/اپوکسی

حمیدرضا بهاروندی^۱، کاوه کلاه‌گر آذری^{۱*} و جواد فهیم^۲

۱- پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۲/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۳/۱۲

چکیده

در این تحقیق، روکش نانو کامپوزیتی بر پایه سیستم اکسید گرافن-دی اکسید زیر کونیم/اپوکسی (GO-ZrO₂/Ep) ساخته شد و برای جلوگیری از خوردگی روی سطح فلز به کار گرفته شد. برای این منظور ابتدا نانو کامپوزیت GO-ZrO₂ با استفاده از دو عامل سیلان کننده مختلف سنتز شد و مورفولوژی و ساختار آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشر میدانی (FE-SEM)، اسپکترسکوپی پخش انرژی (EDS)، آنالیز پرتو X (XRD) و میکروسکوپ مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) تایید شد. ترکیب GO-ZrO₂ داخل اپوکسی وارد شد تا مقاومت در برابر خوردگی فلز بررسی شود. تحقیقات نشان می‌دهد که خواص مقاومتی در برابر خوردگی فلز با افزایش GO-ZrO₂ با اپوکسی به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. دلیل این بهبود خاصیت مقاومت در برابر خوردگی، مربوط به ساختار ورقه‌ای مانند، توزیع یکنواخت و ترکیب نانو کامپوزیت GO-ZrO₂ با زمینه اپوکسی است که بطور موثری از خوردگی فلز زیرین جلوگیری می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، خوردگی، اکسید گرافن، رزین اپوکسی، زیر کونیم.

۱- مقدمه

و هندسی گرافن، می‌توان انتظار داشت دارای خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجه از جمله: مدول یانگ و استحکام شکست بالا، هدایت بسیار عالی الکتریکی و گرمایی، تحرک سریع بارها، سطح بزرگ و زیست‌سازگاری بالا باشد [۱-۴]. مقدار ثابت شبکه گرافن (a) برابر ۰/۲۴۶ nm و فاصله صفحات گرافن در ساختار گرافیتی برابر ۰/۳۳۵ nm است. در هر لایه، هر اتم کربن با سه پیوند کووالانسی به سه اتم کربن

گرافن لایه‌ای از اتم‌های مرتب شده کربن به صورت زنبوری شکل و شبکه کریستالی دو بعدی است و اولین بار در سال ۲۰۰۴ میلادی سنتز شده است. با چیده شدن این تک لایه‌ها روی هم ساختار گرافیت حاصل می‌شود و در واقع گرافن، یک لایه اتمی از گرافیت است. با توجه به ساختار منحصر بفرد

* **عهده‌دار مکاتبات:** کاوه کلاه‌گر آذری

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده مهندسی سرامیک

تلفن: ۰۲۱-۲۲۹۴۵۱۴۱، دورنگار: ۰۲۱-۲۲۹۳۵۳۴۱، پست الکترونیکی: k.azari.kaveh@gmail.com

را به تاخیر انداخت [۷]. از جمله این روش‌ها می‌توان به حفاظت کاتدی، حفاظت آنودی، ممانعت‌کننده‌ها، پوشش‌دهی و آلیاژسازی اشاره کرد. یکی از مرسوم‌ترین این روش‌ها، استفاده از پوشش‌های پلیمری است که روشی بسیار موثر برای جلوگیری از خوردگی فلزات است. پوشش‌های بر پایه اپوکسی، جزو مهمترین و معروف‌ترین این پوشش‌هاست و دارای خواصی مانند مقاومت شیمیایی بالا و خواص ممانعتی و چسبندگی خوب به زیرلایه فلزی است [۸،۹].

پوشش‌های پلیمری به طور گسترده برای محافظت از فلزات در برابر خوردگی استفاده می‌شود و به عنوان یک مانع فیزیکی بین سطح فلز و محیط خورنده عمل می‌کنند. اما ممکن است اجزای خورنده‌ای مانند اکسیژن، آب و یون‌های کلریدی به فصل مشترک بین فلز و پوشش رسیده و به داخل حفرات پوشش نفوذ کنند. در نتیجه این پدیده، عملکرد پوشش کاهش پیدا می‌کند. برای جلوگیری از این امر، تلاش‌های زیادی در جهت افزایش عملکرد ممانعتی و محافظت خوردگی پوشش‌های پلیمری از طریق افزودن افزودنی‌های مختلف صورت گرفته است [۱۰،۱۱].

در بین انواع اشکال ذرات افزودنی، ساختارهای صفحه‌ای تأثیرات برجسته‌ای دارند. اکسید گرافن بدلیل خواص منحصربفردی که دارد، مورد توجه زیادی قرار گرفته و به عنوان ماده دو بعدی ایده‌آل مطرح است. اما اکسید گرافن پراکندگی مناسبی در داخل رزین اپوکسی نداشته و نیز پوسته پوسته می‌شود. این موارد کاربرد اکسید گرافن را در رزین اپوکسی محدود کرده است. برای جلوگیری از تجمع ذرات اکسید گرافن و سازگاری در رزین اپوکسی، ذرات صفحه‌ای را با نانوذرات غیرآلی همراه می‌کنند. افزودن نانوذرات روی سطوح اکسید گرافن، منجر به جدایش موثر صفحات و افزایش فاصله لایه‌ها می‌شود [۱۲]. یکی از محتمل‌ترین موادی که در پوشش‌های پلیمری استفاده می‌شود نانوذرات زیرکونیا (ZrO_2) است که مقاومت شیمیایی، سایشی و خوردگی عالی، سختی بالا داشته و استحکام و چقرمگی شکست زیاد از خود

دیگر متصل است و یک شبکه گسترده را تشکیل داده‌اند. اتم کربن، اتمی چهار ظرفیتی است. ظرفیت چهارم اتم‌های کربن با پیوند واندروالسی که پیوند ضعیفی است، به اتم کربنی از لایه دیگر متصل شده است. بدلیل این پیوند ضعیف، لایه‌های گرافیت به راحتی روی هم سر می‌خورند [۵]. گرافن بدلیل خواص منحصربفرد، به عنوان ماده‌ای ایده‌آل در زمینه‌های مختلف، مانند: فیزیک کوانتوم، نانو الکترونیک، تحقیقات انرژی، تجزیه و مهندسی نانو کامپوزیت‌ها و کاربردهای زیستی شناخته شده است. گرافن از نظر بلوک ساختمانی با سایر مواد گرافیتی سه بعدی و اشکال هندسی دیگر کربن، مثل فولرین، کرور صفر بعدی و یا نانولوله‌های کربنی یک بعدی تفاوت اساسی دارد [۴].

اکسید گرافن همان ساختار گرافن را دارد با این تفاوت که گروه‌های اکسیژنی روی صفحات و اطراف آنها وجود دارد. ضخامت تقریبی آن ۱ nm و ابعاد آن از چند نانومتر تا چند میکرون تغییر می‌کند. این ماده برای اولین بار توسط شیمی‌دان آلمانی (برودی) در سال ۱۸۵۹ تهیه شده و در دهه اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. برودی گرافیت را با پتاسیم کلرات ($KClO_3$) و اسید نیتریک (HNO_3) تحت واکنش شیمیایی قرار داد و مشاهده کرد که ماده حاصله ترکیبی کربن، هیدروژن و اکسیژن است و در نتیجه جرم گرافیت ورقه‌ای افزایش یافته است. بدلیل وجود گروه‌های اکسیژنی و به هم ریختن ساختار اصلی گرافنی، از خواص اصلی گرافن مانند رسانایی (الکتریکی و حرارتی) خوبی برخوردار نبوده ولی بدلیل وجود این گروه‌های اکسیژنی توانایی برهمکنشی بهتری با مواد داشته و این امکان فراهم است تا با پیوندهای کووالانسی صفحات به پلیمرها یا مواد دیگر، پیوند بخورد. این ماده همچنین از زیست‌سازگاری بهتری برخوردار است و می‌تواند در صنایع پزشکی کاربردهای بهتری از خود نشان دهد [۶].

یکی از مشکلات اساسی در سطوح صنعتی، از بین رفتن ماده در اثر خوردگی است. متوقف کردن کامل خوردگی طولانی مدت امکان‌پذیر نیست، اما می‌توان با روش‌های مختلفی آن

در صنایع دریایی می‌توان با استفاده از پتانسیل مواد نانو ساختار، از این مواد در کاربردهای مختلفی استفاده نمود.

برخی از مهمترین کاربردهای این مواد عبارتند از:

- منابع نوین انرژی و ذخیره آن
- سوخت و پیل‌های سوختی نانویی
- تحول در علوم کامپیوتر، الکترونیک، فوتونیک و مغناطیس

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- تهیه اکسید گرافن

۲ گرم پودر گرافیت و ۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ در یک بشر ۲۵۰ میلی‌ریخته و هم زده شد. سپس ۲ گرم نیترات سدیم به آن اضافه شد و بعد از یک ساعت هم زدن در حمام آب یخ دمای آن تا حد 3°C کاهش یافت. سپس $3/7$ گرم پرمنگنات پتاسیم در مدت ۲ ساعت و به صورت آهسته به آن اضافه شد. بعد از افزودن کامل پرمنگنات پتاسیم، دمای مخلوط واکنش تا 37°C افزایش یافته و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما هم زده شد.

بعد از دو ساعت، ۴۷ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای 90°C هم زده شد. سپس مجدداً ۱۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به همراه ۱۶ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به مخلوط اضافه شد. سپس برای تولید اکسید گرافن، سوسپانسیون حاصل در 35 kHz به مدت ۳۰ دقیقه التراسونیک شد و اکسید گرافن تولید شده با اسید HCl ۳۰ درصد، سه الی چهار بار شست و شو داده شده و توسط دستگاه بوختر صاف گردید. در نهایت ماده جامد قهوه‌ای رنگ حاصل به مدت ۲۵ ساعت درون دستگاه آون با دمای 40°C خشک گردید.

۲-۲- تهیه GPS-GO

ابتدا $0/05$ گرم از اکسید گرافن و یک گرم از ۳-گلیسید اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان برداشته شد و در ۵۰ گرم از اتانول بی‌آب با استفاده از التراسونیک برای بدست آوردن

نشان می‌دهد و کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد [۱۳]. توزیع همگن ذرات نانو فاکتوری کلیدی در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری است. نانوذرات مساحت سطح بالایی داشته و تمایل دارند که با هم برخورد کرده و ذرات آگلومره تشکیل دهند. این امر از توزیع مناسب آنها در داخل رزین جلوگیری می‌کند. به منظور توزیع مناسب ذرات ZrO_2 و افزایش فعل و انفعال‌های شیمیایی ممکن بین پودر زیرکونیا و زمینه اپوکسی، سطح نانوذرات با عامل سیلان تری متوکسی آمینوپروپیل (APS) تحت عملیات سطحی قرار می‌گیرد [۱۳]. از سوی دیگر همین مشکل در مورد اکسید گرافن نیز مطرح است. به منظور بهبود توزیع و همچنین فصل مشترک اکسید گرافن با زمینه پلیمری، عملیات‌های سطحی مختلفی انجام شده است. در این عملیات‌ها از انواع مواد آلی استفاده می‌شود. یکی از این مواد، ۳-گلیسید اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان است که سازگاری ذرات اکسید گرافن با زمینه رزین اپوکسی را بهبود بخشیده و توزیع آنها را همگن‌تر می‌کند. این فرآیند موجب افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت‌های حاصله می‌شود [۹، ۱۴].

در ایران صنایع دریایی به معنای واقعی خود، یعنی ساخت سکوها ثابت و متحرک دریایی، کشتی‌های اقیانوس پیمای، غوطه‌ور شونده‌ها، زیردریایی‌ها و غیره، حدود یک دهه از عمرشان می‌گذرد و صنعتی نوپا محسوب می‌گردند. لذا مدیران کلیه بخش‌های صنعتی کشور از جمله صنایع دریایی نباید خود را نسبت به فناوری نانو بیگانه بدانند، بلکه همواره باید پیشرفت‌های این شاخه از دانش و فناوری مولکولی را در دنیا زیر نظر داشته و از پیشرفت این فناوری جدید در کشور حمایت‌های مادی و معنوی لازم را به عمل آورند. دسته‌ای از مواد نانو ساختار که پتانسیل زیادی جهت استفاده در صنایع دریایی دارد نانو کامپوزیت‌ها می‌باشند، لذا در این مقاله سعی شده است با توجه به خواص منحصر بفرد نانو کامپوزیت‌ها از یک سو و اهمیت استفاده از مواد نانو ساختار در صنایع دریایی و نظامی از سوی دیگر، به بررسی انواع، خواص، کاربرد و برخی از روش‌های ساخت این مواد پرداخته شود.

۲-۴- تهیه مخلوط APS-ZrO₂/GO-ZrO₂

۰/۲۵ گرم از GPS-GO را در ۱۰۰ ml از DMF با استرامونیک به مدت ۰/۵ ساعت پخش شد تا سوسپانسیون همگن حاصل شود. سپس ۰/۰۵ گرم از APS-ZrO₂ را به داخل سوسپانسیون اضافه کرده و با التراسونیک به مدت ۰/۵ ساعت پخش شد تا سوسپانسیون حاصل شود. مخلوط واکنش در ۱۰۵ °C به مدت ۵ ساعت هم زده شده، نمونه فیلتر شده، با اتانول ۹۹٪ و آب مقطر چندین بار شسته شد. سپس ۲ ساعت در دمای ۶۰ °C در آون خلا خشک شد تا محصول GO-ZrO₂ حاصل شود.

۲-۵- تهیه روکش اپوکسی

یک صفحه استیل به ابعاد ۱ × ۱۰ × ۲۰ mm³ تهیه شده و با یک کاغذ سمباده سطح آن را کاملاً صیقل داده شد تا عاری از هر نوع اکسید سطحی و آلودگی شود. سپس سطح استیل را با اتانول و بعد از آن با استون شسته و خشک شد. سپس داخل حمام آب یخ، رزین اپوکسی و عامل Curing آن به نسبت ۳:۱ (یعنی اگر ۳ گرم رزین اپوکسی داشته باشیم باید ۱ g از عامل Curing آن برداشته شود) را با GO-ZrO₂ ۲٪ داخل التراسونیک مخلوط شد تا یک سیستم هموزن و پایدار تشکیل شود. باقی مانده ماده را نیم ساعت در دمای اتاق نگه داشته شده و پس از ۱ ساعت در ۱۲۰ °C در آون و ۲ ساعت در ۲۲۰ °C قرار داده شد.

۳- نتایج و بحث

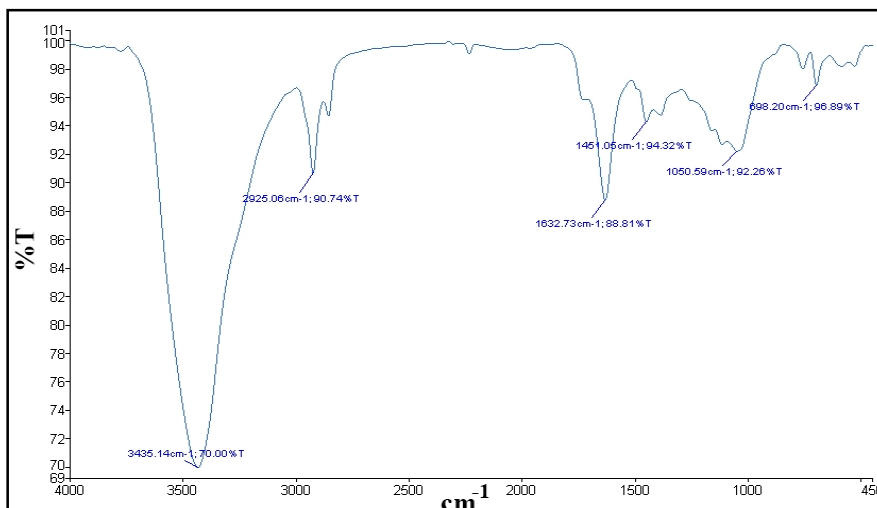
۳-۱- FE-SEM نانوکامپوزیت

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی GO-ZrO₂ را نشان می‌دهد که ذرات صفحه‌ای شکل اکسید گرافن و نانوذرات APS-ZrO₂ روی آنها مشخص است. سایز ذرات، نشان دهنده نانو بودن ترکیب تهیه شده است. این مشاهده در دیگر مطالعات نیز گزارش شده است [۹]. شکل ۲ نتایج EDS مربوط به GO-ZrO₂ را نشان می‌دهد. مطابق

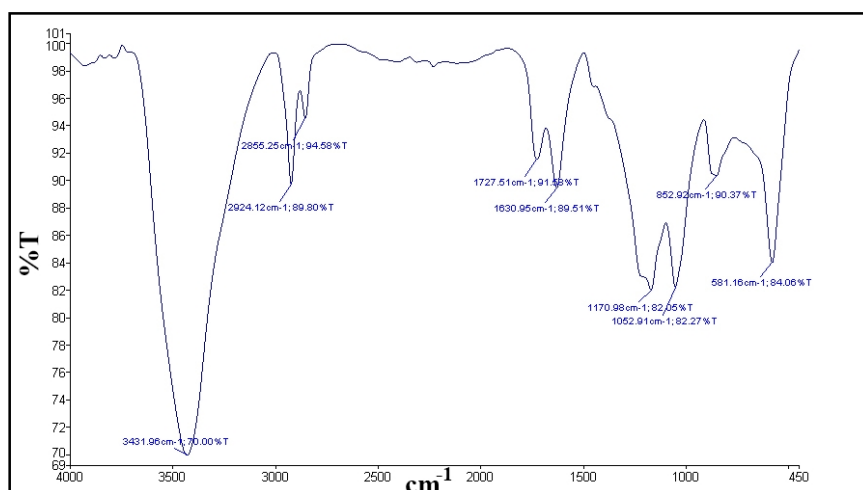
یک محلول همگن ریپوس شد. سپس به مدت ۴ ساعت در ۷۸ °C هم زده شد. سپس ۵ g از آب مقطر قطره قطره با بورت به مخلوط اضافه شد. در آخر محصول بدست آمده سانتریفیوژ شده و با اتانول بدون آب و سپس با آب مقطر چندین بار شسته شد تا عوامل کوپل کننده حذف شوند. جامد بدست آمده در آون خلاء در ۶۰ °C به مدت یک شبانه‌روز خشک شد تا GPS-GO بدست آید. ۲ گرم پودر گرافیت و ۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ در یک بشر ۲۵۰ میلی ریخته و هم زده شد. سپس ۲ گرم نترات سدیم به آن اضافه شد و بعد از یک ساعت هم زدن در حمام آب یخ دمای آن تا حد ۳ °C کاهش یافت. سپس ۳/۷ گرم پرمنگنات پتاسیم در مدت ۲ ساعت و به صورت آهسته به آن اضافه شد. بعد از افزودن کامل پرمنگنات پتاسیم، دمای مخلوط واکنش تا ۳۷ °C افزایش یافته و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما هم زده شد. بعد از دو ساعت، ۴۷ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای ۹۰ °C هم زده شد. سپس مجدداً ۱۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به همراه ۱۶ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به مخلوط اضافه شد. سپس برای تولید اکسید گرافن، سوسپانسیون حاصل در ۳۵ kHz به مدت ۳۰ دقیقه التراسونیک شد و اکسید گرافن تولید شده با اسید HCl ۳۰ درصد سه الی چهار بار شست و شو داده شده و توسط دستگاه بوختر صاف گردید. در نهایت ماده جامد قهوه‌ای رنگ حاصل به مدت ۲۵ ساعت درون دستگاه آون با دمای ۴۰ °C خشک گردید.

۲-۳- تهیه APS-ZrO₂

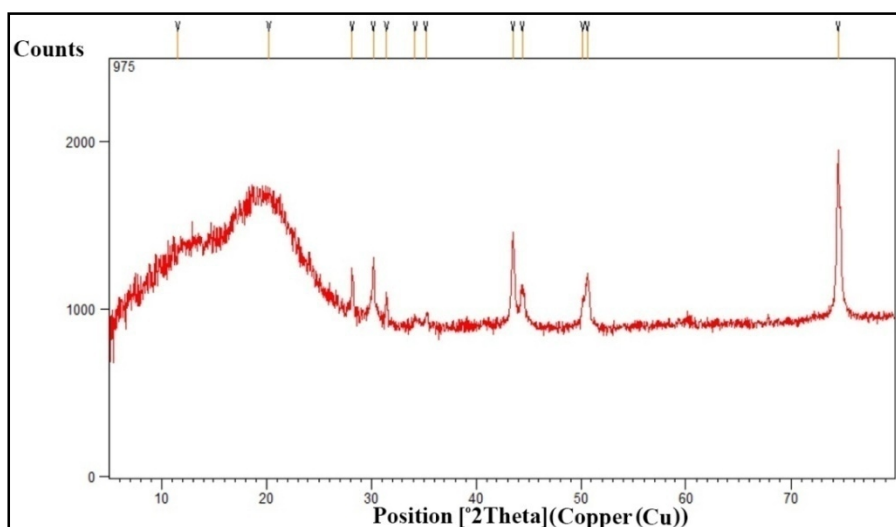
ابتدا ۰/۱ گرم از ZrO₂ و ۲ g از APS در ۱۰۰ گرم از اتانول بی‌آب حل شد و مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۸ °C هم زده شد. سپس ۱۰ g آب مقطر قطره قطره به آن اضافه شد. ماده حاصل چندین بار با اتانول ۹۹٪ و آب مقطر شسته شد. سپس در آون خلاء در ۶۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا APS-ZrO₂ حاصل شود.



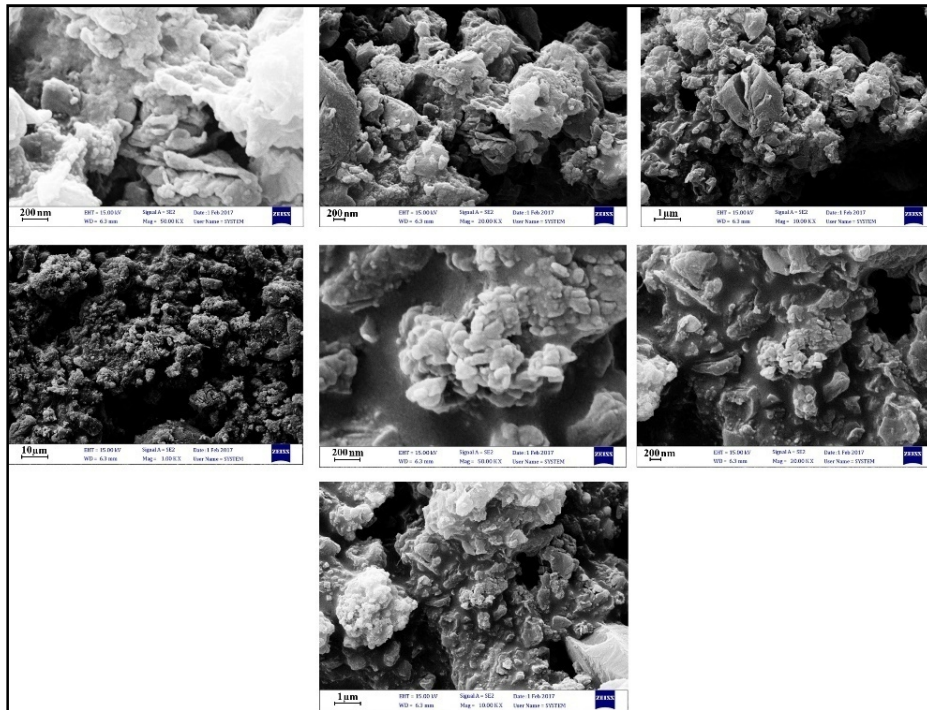
شکل ۴: طیف FT-IR اکسید گرافن.



شکل ۵: طیف FT-IR (APS-ZrO₂).



شکل ۶: طیف XRD (GO - ZrO₂).

شکل ۷: تصاویر FE-SEM (GO-ZrO₂).

جدول ۱: جدول مقایسه روش‌های انجام شده با روش پیشنهادی.

خصوصیات	نانو کامپوزیت‌های پلی استر گرافن	نانو کامپوزیت‌های وینیل استر گرافن	نانو کامپوزیت اپوکسی-گرافن (روش پیشنهادی)
مقاومت مکانیکی	ضعیف	متوسط	خوب
مقاومت در برابر نفوذ آب	خوب	عالی	عالی
چسبندگی	متوسط	عالی	عالی
مقاومت در برابر خراشیدگی	خوب	عالی	عالی
مقاومت در برابر Cathodic Disbonding	متوسط ضعیف	متوسط ضعیف	متوسط
انعطاف‌پذیری	پایین	پایین	پایین
احتمال چروکیدگی در هنگام پلیمر شدن	بالا	بالا	پایین
راحتی اجرا	متوسط	متوسط	عالی
سرعت Curing	متوسط	متوسط	خوب
هزینه	متوسط	زیاد	متوسط

۳-۴- طیف FT-IR (ZrO₂-APS)

طیف FT-IR مربوط به APS-ZrO₂ در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف‌های دیده شده در ۲۹۲۵ cm⁻¹ و ۲۸۶۷ cm⁻¹ مربوط به باند C-H هستند. طیف دیده شده در ۱۰۵۰ cm⁻¹ مربوط به پیوند Si-O-Si/Si-O-C است. طیف دیده شده در

۶۹۸ cm⁻¹ مربوط به پیوند Si-O-Zr است که نشان می‌دهد ZrO₂ توسط APS و GPS عامل دار شده‌اند. طیف ناحیه ۱۴۵۱ cm⁻¹ مربوط به باندهای C-N و طیف ۳۴۳۵ cm⁻¹ مربوط به گروه عاملی OH- است. وجود پیوند Si-O-Zr نشان دهنده این است که ZrO₂ با APS اصلاح شده است.

۳-۵- طیف XRD (GO-ZrO₂)

طیف XRD مربوط به GO-ZrO₂ در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در $2\theta = 11/6^\circ$ منطبق با طیف XRD لایه‌های اکسید گرافن است، که فاصله بین لایه‌ها در حدود تقریبی ۰/۷۶ nm است و پیک‌های مشاهده شده در $2\theta = 74/50, 50/15, 43/48, 31/43, 30/18, 28/16, 20/6^\circ$ مربوط به ZrO₂ می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

گرافن و مشتقات آن مواد پر کاربردی هستند که کاربرد گسترده‌ای در طیف وسیعی از علوم از جمله مهندسی و صنایع دریایی و نظامی دارد. اثر بخشی این کاربردها بسته به اصلاح به وسیله پلیمرها و سایر نانومواد تغییر می‌کند. اکسید گرافن به علت دارا بودن گروه‌های عامل آبدوستی نسبت به گرافن برتری‌هایی دارد. در این تحقیق، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشر میدانی، اسپکتروسکوپی پخش انرژی (EDS)، آنالیز پرتو X و میکروسکوپ مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مورفولوژی و ساختار پوشش‌های نانوکامپوزیتی گرافن-دی اکسید زیرکونیم/اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. مطابق تصاویر FE-SEM اندازه اکسید گرافن سنتز شده در حد نانو بودند.

۳-۶- بررسی مقاومت در برابر خوردگی استیل زنگ‌زن (Stainless) پوشش داده شده با GO-ZrO₂

برای بررسی مقاومت در برابر خوردگی پوشش آماده شده، محلولی از NaCl، ۳٪ تهیه شد. یک نمونه قطعه پوشش داده شده و یک نمونه روکش درون مدل آب نمک به مدت ۲۰ روز قرار گرفتند. از سطوح هر دو نمونه بعد از ۲۰ روز، FE-SEM گرفته شد که نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. مطابق نتایج، در سطح روکش اثری از خوردگی دیده نمی‌شود که نشان دهنده این مطلب است که روکش GO-ZrO₂ دارای خاصیت پوشش نسبتاً مقاومی در برابر خوردگی است.

برای بررسی مقاومت حرارتی نمونه آماده شد. یعنی فلز روکش داده شده با GO-ZrO₂ در کوره قرار داده شد که تا دمای ۳۰۰ °C بسیار مقاوم بود.

۳-۷- مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های دیگر

در جدول ۱ روش پیشنهادی در این پژوهش با روش‌های دیگر که قبلاً انجام شده‌اند مقایسه شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی یک روش ارزان قیمت و مقرون به صرفه، ساده، آسان، سریع، با مقاومت مکانیکی بالا،

مراجع

- [1] S.Z. Butler, *ACS nano*, **7**, 2013, 2898.
- [2] M. Xu, *Chemical reviews*, **113**, 2013, 3766.
- [3] K.K. Sadasivuni, *Progress in Polymer Science*, **39**, 2014, 749.
- [4] L. Liu, Cui, D. Losic, *Acta biomaterialia*, **9**, 2013, 9243.
- [5] J. Zhao, L. Liu, F. Li, "Graphene oxide: physics and applications", 2015.
- [6] W. Gao, "Graphene oxide: reduction recipes, spectroscopy, and applications", 2015.
- [7] P. Hammer, *Progress in Organic Coatings*, **76**, 2013, 601.
- [8] M.G. Sari, M. Shamshiri, B. Ramezanzadeh, *Corrosion Science*, **129**, 2017, 38.
- [9] H. Di, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **67**, 2016, 511.
- [10] B. Ramezanzadeh, *Corrosion Science*, **103**, 2016, 283.
- [11] F. Meng, *Corrosion Science*, **101**, 2015, 139.
- [12] Z. Yu, *Applied Surface Science*, **351**, 2015, 986.
- [13] M. Behzadnasab, *Corrosion Science*, **53**, 2011, 89.
- [14] Y.J. Wan, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **64**, 2014, 79.