

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการพัฒนาฟิล์มอินทรีย์/อินทรีย์เคลือบผิว อะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เพื่อเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อน Study of optimization conditions for inorganic/organic film development coating on aluminum alloy A5083 for improving the corrosion resistance

4

อุสุมา นาคนิคม^{1*}, อิศริย์ ยังถิ่น¹, กนิษฐ ตะปะสา¹
Usuma Naknikham^{1*}, Itsari Youngthin¹, Kanit Tapasa¹

บทคัดย่อ

อะลูมิเนียมอัลลอยเกรด A5083 นิยมใช้ในอุตสาหกรรมนอกชายฝั่งทะเลเนื่องจากมีสมบัติทนทานต่อการกัดกร่อนสูง โดยอะลูมิเนียมอัลลอยสร้างฟิล์มออกไซด์ขึ้นมาปกป้องตัวเองจากการถูกกัดกร่อนได้ อย่างไรก็ตาม การใช้งานภายใต้สภาวะที่ต้องสัมผัสอยู่กับแวดล้อมที่มีฤทธิ์กัดกร่อนเป็นเวลานานและต่อเนื่อง เช่น ในน้ำทะเลที่มี คลอไรด์ ฟลูออไรด์ ไอออน และภายใต้สภาวะที่มีความเป็นด่าง สามารถทำให้เกิดความเสียหายของฟิล์มออกไซด์ได้ การเคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยด้วยฟิล์มบางชนิดอินทรีย์/อินทรีย์ถูกนำมาใช้เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย ดังนั้น งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของสารอินทรีย์และปริมาณน้ำที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มชนิดอินทรีย์/อินทรีย์สำหรับเคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยต่อสมบัติความทนทานต่อการกัดกร่อนภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง ฟิล์มผสมนี้เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลโดยการผสมสารประกอบอินทรีย์ ได้แก่ TEOS (Tetraethyl orthosilicate) และสารประกอบอินทรีย์ ได้แก่ AEAPS (3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane) AMEO (3-Aminopropyl triethoxysilane) GPTMS (3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane) MTMS (Methyl trimethoxysilane) และ OTES (Octyltriethoxysilane) ในอัตราส่วนสารอินทรีย์ต่อสารอินทรีย์ 100:0 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 โดยปริมาตร รวมถึงปริมาณโมลของ TEOS ต่อ น้ำ ที่ 1:1 1:2 1:3 1:4 1:5 1:6 1:7 และ 1:8 พบว่าฟิล์มสูตร 806TOT ที่เตรียมจาก TEOS:OTES อัตราส่วน 80:20 และ TEOS ต่อ น้ำ อัตราส่วน 1:6 มีสมบัติความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น โดยให้ค่ามุมสัมผัสที่มากที่สุด $103.09 \pm 0.35^\circ$ และผลการทดสอบทดสอบการกัดกร่อนของโลหะด้วยเครื่องวัดอัตราการกัดกร่อนทางไฟฟ้าเคมี (Potentiodynamic technique) ในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 3.5 wt% ตัวอย่างสูตร 806TOT มีอัตราการกัดกร่อนน้อยที่สุดคือ 0.78×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี ซึ่งอัตราการทนทานต่อการกัดกร่อนนี้ดีกว่าอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่มีการเคลือบผิวถึง 50 เท่า

คำสำคัญ: ไฮบริดโซล-เจล การกัดกร่อน อะลูมิเนียมอัลลอย ผิวเคลือบอัจฉริยะ

Keywords: Hybrid sol-gel, Corrosion, Aluminium, Smart coating

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author e-mail address: usuma@dss.go.th

Abstract

Aluminium alloy A5083 is commonly in for offshore industries since it has higher corrosion resistance by creating an oxide film protecting surfaces. However, the protective film can be destroyed under corrosive conditions like marine environment containing chloride and fluoride ions with alkalinity. To prevent the corrosion, an inorganic/organic film is applied by coating on aluminium alloy surfaces. The objective of this study was to investigate the effects of different organic precursors on corrosion resistance of the aluminium alloy under basic condition. The amounts of organic precursors and water contents in the hybrid inorganic/organic thin films coating were also studied. The hybrid films were prepared by sol-gel method containing an inorganic precursor, TEOS (Tetraethyl orthosilicate), and different organic precursors, namely AEAPS (3-(2-Aminoethyl aminopropyl trimethoxysilane), AMEO (3-Aminopropyl triethoxysilane), GPTMS (3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane), MTMS (Methyl trimethoxysilane) and OTES (Octyltriethoxysilane). The ratios between inorganic and organic precursor were varied from 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 and 60:40 by volume. In addition, the molar ratios of TEOS to water at different ratios, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 and 1:8 were applied. The thin film named 806TOT consisted with TEOS:OTES ratio at 80:20 and TEOS to water ratio at 1:6 showed the highest hydrophobic property with $103.09 \pm 0.35^\circ$ of contact angle. The potentiodynamic technique was employed to test corrosion resistance using 3.5 wt% NaCl. The results exhibited that 806TOT had the lowest rate of corrosion with 0.78×10^{-3} mm per year equivalent. This number is higher 50 times over aluminium alloy without coating.

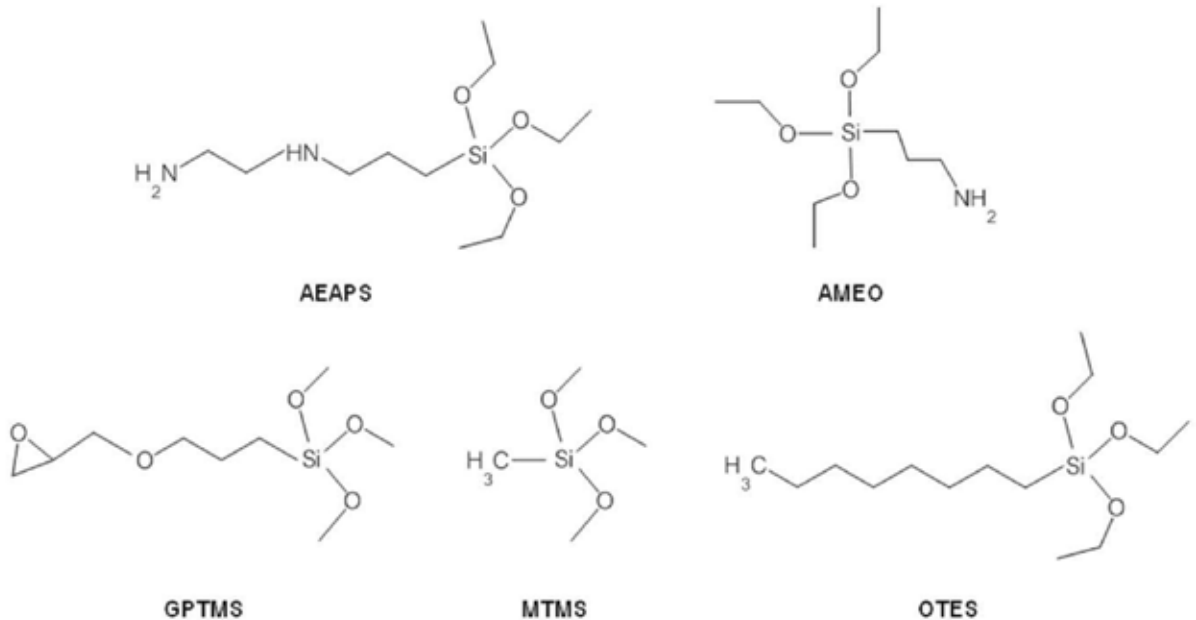
1. บทนำ (Introduction)

อะลูมิเนียมอัลลอยเกรด A5083 นิยมนำมาใช้ในหลายอุตสาหกรรมโดยเฉพาะอุตสาหกรรมทางทะเล เช่น โครงสร้างของเรือ ถึงอัตราความดัน ถึงเก็บ LNG งานเชื่อม หัวชุดเจาะ เป็นต้น เนื่องจากมีราคาถูก น้ำหนักเบา มีความแข็งแรงสูง [1] สามารถทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดีเนื่องจากอะลูมิเนียมอัลลอยสามารถสร้างฟิล์มออกไซด์ขึ้นมาปกป้องตัวเองจากการถูกกัดกร่อนได้ [2] อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะที่มีคลอไรด์ไอออน โดยเฉพาะการใช้งานที่ต้องสัมผัสกับน้ำทะเล ฟิล์มออกไซด์จะสึกกร่อนเป็นเหตุให้ฟิล์มแตกและอะลูมิเนียมอัลลอยถูกกัดกร่อนในที่สุด [1]

โดยทั่วไปแล้ว การเคลือบผิวของอะลูมิเนียมอัลลอยด้วยฟิล์มอินทรีย์สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้แต่ยังมีข้อจำกัดคือฟิล์มที่เคลือบต้องมีความหนามากกว่า 1 ไมโครเมตร แต่ฟิล์มที่ได้มีความเปราะแตกง่ายและต้องเตรียมที่อุณหภูมิสูงถึง 400-800°C [3] การเคลือบผิววัสดุด้วยฟิล์มชนิดอนินทรีย์/อินทรีย์ สามารถเตรียมฟิล์มให้มีความหนาตลอดถึงระดับไมโครเมตร ใช้อุณหภูมิในการผลิตฟิล์ม (Curing) ต่ำกว่า 100°C [3] ฟิล์มที่ได้มีความยืดหยุ่นตัว ไม่เปราะแตกหักง่าย ช่วยเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนของโลหะได้ดี ฟิล์มยึดติดกับโลหะได้ดีเยี่ยม มีความเชื่อมต่อกับสารเคมี สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและโซล-เจล ที่เตรียมสามารถนำไปใช้เพื่อการเคลือบผิววัสดุได้ที่อุณหภูมิห้อง [2] ปัจจุบันมีเทคโนโลยีที่หลากหลายเพื่อใช้ในการเคลือบผิววัสดุ เช่น การเคลือบด้วยวิธีสเปรย์ การเคลือบด้วยวิธีปั่นเหวี่ยง การเคลือบด้วยวิธีการจุ่ม การเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี แต่วิธีการโซล-เจลเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก รวมถึงมีค่าใช้จ่ายต่ำ สามารถนำมาใช้ในการผลิตเคลือบผิวแบบเป็นผลึกหรือไม่เป็นผลึกออกไซด์ การเคลือบผิวด้วยโซล-เจลมีหลายเทคนิค เช่น การเคลือบโซล-เจลลงบนผิวอะลูมิเนียมอัลลอย ทำได้โดยวิธี การจุ่ม (Dip coating) การสเปรย์ (Spray coating) การไหลผ่าน (Flow coating) การใช้แรงเหวี่ยง (Spin coating) การกลิ้ง (Roll coating) การพิมพ์ (Printing technique) โดยวิธีการจุ่มนิยมนำมาใช้ในการเคลือบผิว เนื่องจากสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้ง่ายและฟิล์มที่ได้มีความหนาสม่ำเสมอ

การเตรียมฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยด้วยกระบวนการโซล-เจลของสารประกอบอนินทรีย์/อินทรีย์ โดยทั่วไปใช้ Tetraethyl orthosilicate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) หรือ TEOS เป็นสารตั้งต้นของฟิล์มอนินทรีย์ SiO_2 เนื่องจากสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและมีราคาถูก ในกระบวนการโซล-เจล TEOS เป็นสารที่ทำให้เกิดร่างแหซิลิกาสามมิติ มีการเติมสารอินทรีย์ลงไปเพื่อแทรกและเชื่อมระหว่างโครงสร้างร่างแหของซิลิกา การเตรียมฟิล์มทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยให้ฟิล์มที่มีความเหนียวเพิ่มขึ้น มีความยืดหยุ่นตัวมากขึ้น [4] สารอินทรีย์ที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลของสารประกอบอนินทรีย์/อินทรีย์มีหลายชนิด แต่สารในกลุ่มอัลคอกซีไซเลน (Alkoxysilanes) เป็นสารที่ได้รับความสนใจเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงและเกิดในสภาวะที่ไม่รุนแรง เช่น AEAPS (3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane) GPTMS (3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane) MTMS (Methyl trimethoxysilane) [3] อย่างไรก็ตาม ความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น อัตราส่วนของสารอินทรีย์ต่ออินทรีย์ ปริมาณน้ำในขณะเตรียมโซล ชนิดของสารอินทรีย์ เป็นต้น การศึกษาพบว่า อัตราส่วนของ TEOS ต่อสารประกอบอินทรีย์ (GPTMS) ที่ 70:30 มีความทนทานต่อการกัดกร่อน (R_{corr}) สูงสุด 17 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ เมื่อปริมาณ GPTMS เพิ่มขึ้น 50-82% (โดยปริมาณน้ำของสารละลายโซล-เจลที่เพิ่มขึ้นแปรผันตรงกับปริมาณ GPTMS ที่เติมลงไป) ความทนทานต่อการกัดกร่อนลดลง 2-9 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ และมีสมบัติความชอบน้ำเพิ่มขึ้นส่งผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนที่ลดลง [2] และมีการศึกษาชนิดของสารอินทรีย์ที่มีผลต่อความทนทานต่อสมบัติความไม่ชอบน้ำพบว่า ฟิล์มที่เตรียมด้วย TEOS ผสม OTES มีความไม่ชอบน้ำมากกว่าฟิล์ม TEOS ผสม VTES (Vinyltriethoxysilane) > iTES (Isobutyltriethoxysilane) > MTES (Methyltriethoxysilane) วัดค่ามุมสัมผัสได้ $97\pm 0.6^\circ$ เนื่องจากความยาวโมเลกุลของโครงสร้างของสารอินทรีย์ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้นทำให้ผิววัสดุที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มชนิดนี้มีความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น [5]

มีงานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาความทนทานต่อการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 ที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มซิลิกา/สารอินทรีย์ด้วยวิธีโซล-เจล อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีงานวิจัยใดที่ทำการศึกษเปรียบเทียบผลของปริมาณและชนิดของสารอินทรีย์ รวมถึงจำนวนโมเลกุลของน้ำที่ส่งผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เนื่องจากเป็นปัจจัยหลักมีผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะเตรียมฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์เคลือบอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นโครงสร้างร่างแหซิลิกา และผสมกับสารอินทรีย์ ได้แก่ AEAPS AMEO GPTMS MTMS และ OTES ซึ่งมีสูตรโครงสร้างที่แตกต่างกันในรูปที่ 1 มาศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของ TEOS ต่อสารอินทรีย์ข้างต้นที่มีผลต่อมุมสัมผัสและความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์เคลือบอะลูมิเนียมอัลลอย โดยใช้ อัตราส่วนของ TEOS ต่อสารอินทรีย์ร้อยละ 10 ถึงร้อยละ 40 รวมถึงศึกษาอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ ในอัตราส่วน 1-8 โดยโมล



รูปที่ 1 โครงสร้างสารอินทรีย์ AEAPS AMEO GPTMS MTMS และ OTES

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 การเตรียมตัวอย่าง

การทดลองนี้ใช้แผ่นอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เกรดอุตสาหกรรม หนา 2 มิลลิเมตร นำมาตัดให้มีขนาด 2 x 4 เซนติเมตร ขัดด้วยกระดาษทรายเป็ยกเบอร์ 600 800 และ 1,000 ตามลำดับ ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำสบู่และอะซิโตนโดยแช่ในเครื่องล้างอัลตราโซนิก 30 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำ DI แล้วอบให้แห้ง

2.2 ศึกษาชนิดและสัดส่วนของสารประกอบอินทรีย์ต่อสาร TEOS (Tetraethyl orthosilicate, T)

ในการทดลองนี้ใช้สารอินทรีย์ TEOS (Tetraethyl orthosilicate ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ยี่ห้อ Acros Organics) เป็นองค์ประกอบหลักของฟิล์มที่ใช้เคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยและผสมสารอินทรีย์ (HR) ชนิดต่าง ๆ จำนวน 5 ชนิด คือ

- 1) AEAPS (3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics
- 2) AMEO (3-Aminopropyl triethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ยี่ห้อ Acros Organics
- 3) GPTMS (3-Glycidyloxypropyl trimethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics
- 4) MTMS (Methyl trimethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics
- 5) OTES (Octyltriethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics

การเตรียมฟิล์มจาก TEOS (100T) ใช้ TEOS 4.70 มิลลิลิตร บันที่ความเร็ว 400 รอบต่อนาที เติมน้ำ 1.5 มิลลิลิตร ปรับค่า pH ให้เท่ากับ 2 ด้วยกรดไนตริก ความเข้มข้นร้อยละ 65 และกวนสารละลายต่อเป็นเวลา 15 นาที เติมโพพานอล 47 มิลลิลิตร และกวนสารละลายต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นทิ้งสารละลายที่เตรียมไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน นำแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยมาจุ่มในสารละลายที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบ (Dip coating) ด้วยอัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 นาที ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายที่เคลือบบนผิวยึดติดกับผิววัสดุ

การเตรียมฟิล์มอินทรีย์/อินทรีย์ ใช้ TEOS ผสมกับสารอินทรีย์ (T:HR) ในอัตราส่วน 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 โดยปริมาตร ใช้ TEOS 4.70 มิลลิลิตร และเติมสารอินทรีย์ 0.5 1.2 2 และ 3.13 มิลลิลิตร ตามลำดับ ชื่อตัวอย่างแสดงตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สัดส่วนของสารอนินทรีย์ TEOS (T) ต่อสารอินทรีย์ AEAPS, AMEO, GPTMS, MTMS และ OTES (HR)

อัตราส่วน (โดยปริมาตร)		ชื่อตัวอย่าง				
T	HR	TEOS + AEAPS	TEOS + AMEO	TEOS + GPTMS	TEOS + MTMS	TEOS + OTES
90	10	904TAE	904TAM	904TGP	904TMT	904TOT
80	20	804TAE	804TAM	804TGP	804TMT	804TOT
70	30	704TAE	704TAM	704TGP	704TMT	704TOT
60	40	604TAE	604TAM	604TGP	604TMT	604TOT

2.3 ศึกษาอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ

ศึกษาอิทธิพลของปริมาณน้ำที่ใช้สังเคราะห์ฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์ โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำที่ 1:1 1:2 1:3 1:4 1:5 1:6 1:7 และ 1:8 โดยเลือกสูตรสารละลายผสมระหว่าง TEOS กับสารอินทรีย์ที่ให้มุมสัมผัสมากที่สุดจากการทดสอบในข้อ 2.2 (804TOT) ทำการเตรียมสารละลายเช่นเดียวกับในข้อ 2 และเติมน้ำในอัตราส่วนต่าง ๆ ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 อัตราส่วนของน้ำ: TEOS (T) โดยโมล

ชื่อตัวอย่าง	อัตราส่วน TEOS:น้ำ (โดยโมล)	TEOS (มิลลิลิตร)	Water (มิลลิลิตร)
801TOT	1:1	4.70	0.4
802TOT	1:2	4.70	0.8
803TOT	1:3	4.70	1.2
804TOT	1:4	4.70	1.5
805TOT	1:5	4.70	2
806TOT	1:6	4.70	2.3
807TOT	7	4.70	2.7
808TOT	8	4.70	3

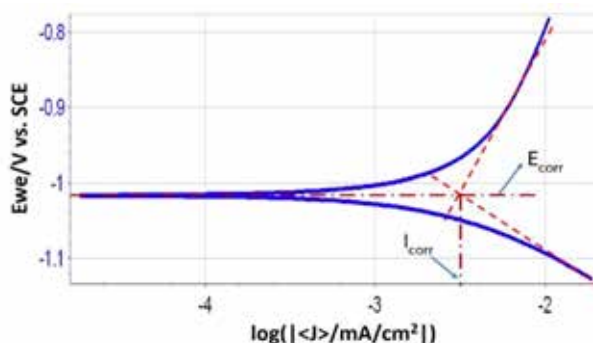
2.4 การทดสอบตัวอย่าง

ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Scanning Electron Microscopy) และองค์ประกอบทางเคมีด้วย Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV เทคนิค Atomic Force Microscope (AFM) ยี่ห้อ Nanosurf NaioAFM และวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำด้วยเครื่อง Contact angle meter ยี่ห้อ Data Physics รุ่น OCA 20LHT

ทดสอบการกัดกร่อนของโลหะด้วยเครื่องวัดอัตราการกัดกร่อนทางไฟฟ้าเคมี (Potentiodynamic test) ยี่ห้อ Biological science instruments โดยทดสอบตัวอย่างในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 3.5 wt% ใช้ขั้วมาตรฐานอ้างอิง SCE (Saturated calomel electrode) เป็นขั้วแคโทด (Cathode) และตัวอย่างเป็นขั้วแอโนด การหาค่าศักย์ไฟฟ้า การกัดกร่อน (E_{corr}) คำนวณจากสมการที่ 1 [6] ความหนาแน่นกระแส (i_{corr}) ได้จากจุดตัดของกราฟโพลาริเซชันที่ได้จากการทดสอบ แสดงในรูปที่ 2

$$CR = K \frac{i_{\text{corr}}}{p} EW \quad (1)$$

CR = อัตราการกัดกร่อน (mm/year)
 K = ค่าคงที่ 3.27×10^{-3}
 i_{corr} = กระแสไฟฟ้า ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
 EW = ค่ามวลสมมูลของอะลูมิเนียม A5083 (9.09)
 p = ความหนาแน่นของอะลูมิเนียม A5083 ($2.66 \text{ g}/\text{cm}^3$) [7]



รูปที่ 2 การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (E_{corr}) และ กระแส (i_{corr}) จากกราฟโพลาไรเซชัน

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

อะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เกรดอุตสาหกรรม ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง EDX มีองค์ประกอบทางเคมีร้อยละโดยน้ำหนัก ดังนี้ Al ร้อยละ 89.52 Mg ร้อยละ 4.11 C ร้อยละ 5.01 และ O ร้อยละ 1.33 แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 ที่ใช้ในงานวิจัย

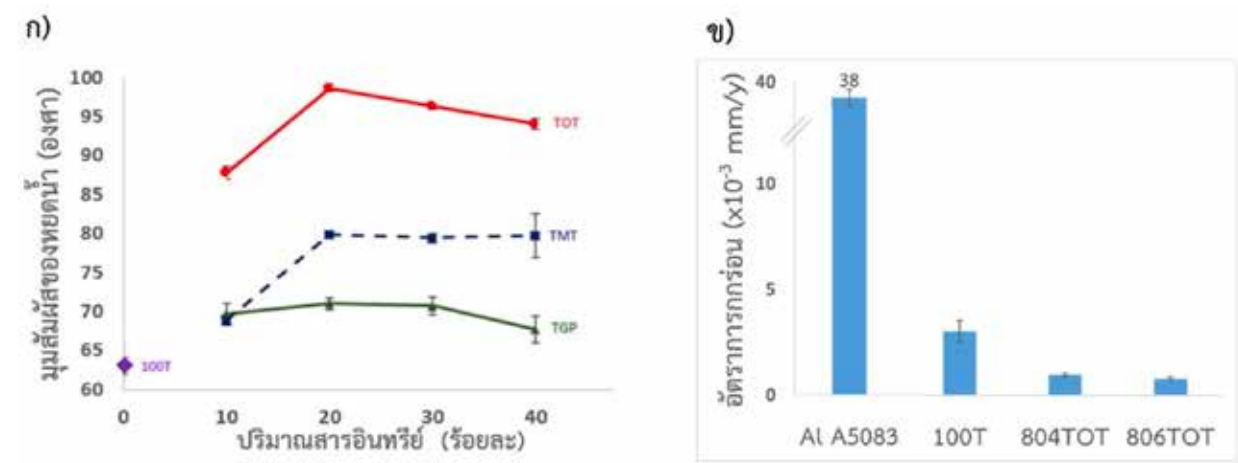
Element	Weight%	Atomic%
C K	5.04	10.53
O K	1.33	2.09
Mg K	4.11	4.23
Al K	89.52	83.15
Totals	100	

3.1 ศึกษาชนิดและสัดส่วนของสารประกอบอินทรีย์ต่อ TEOS

แผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยหลังเคลือบด้วยฟิล์มผสมของ TEOS และสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ พบว่า ฟิล์ม TAE (ฟิล์มผสมของ TEOS และ AEAPS) TAM (ฟิล์มผสมของ TEOS และ AMEO) ฟิล์มมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ ในขณะที่ฟิล์ม TGP (ฟิล์มผสมของ TEOS และ GPTMS) TMT (ฟิล์มผสมของ TEOS และ MTMS) และ TOT (ฟิล์มผสมของ TEOS และ OTES) ฟิล์มมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอ ดังนั้น ฟิล์มสูตร TGP TMT และ TOT มีความเหมาะสมที่จะนำไปศึกษาและพัฒนาเป็นฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยที่มีสมบัติทนทานต่อการกัดกร่อน

Al A5083 มีมุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิว เท่ากับ $72.7 \pm 0.76^\circ$ ส่วนมุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยสูตร 100T และฟิล์มแบบผสมของ TEOS กับสารประกอบอินทรีย์ในอัตราส่วนต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 3 ก) ตัวอย่าง 100T มีมุมสัมผัสประมาณ $63.67 \pm 0.98^\circ$ ซึ่งมุมสัมผัสนี้ต่ำกว่า Al A5083 ขณะที่ฟิล์มผสมของ TEOS และ GPTMS (TGP) มีมุมสัมผัสน้อยกว่า Al A5083 ในทุกอัตราส่วนของการเตรียมฟิล์ม ตัวอย่างฟิล์มเคลือบสูตร TMT มีมุมสัมผัสมากกว่า Al A5083 และฟิล์มสูตร TGP โดยหลังจากการเพิ่มสัดส่วนของ MTMS มากกว่า 20% ค่ามุมสัมผัสของฟิล์มสูตรนี้ไม่เพิ่มขึ้น ค่ามุมสัมผัสที่ได้ประมาณ 80° ฟิล์มเคลือบสูตร TOT ให้ค่ามุมสัมผัสสูงที่สุดในทุกอัตราส่วน โดยอัตราส่วนของ TEOS ต่อ OTES ที่ 80:20 (804TOT) ให้มุมสัมผัสมากที่สุดคือ $98.66 \pm 0.40^\circ$ การเพิ่มปริมาณของ OTES มากกว่า 20% ทำให้ค่ามุมสัมผัสลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทดสอบ

ความทนทานต่อการกัดกร่อนในฟิล์มผสมอนินทรีย์และอินทรีย์ที่อัตราส่วน 80:20 เนื่องจากมุมสัมผัสที่เพิ่มขึ้นแสดงถึงผิวของวัสดุมีสมบัติความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของวัสดุ P. Bi และคณะ [8]

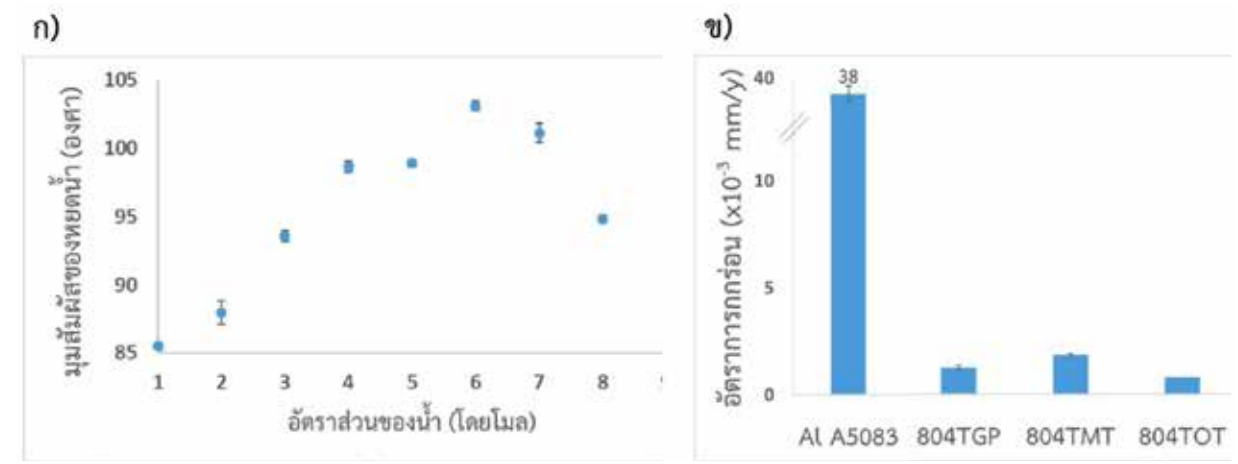


รูปที่ 3 ก) มุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยที่ใช้สารประกอบอินทรีย์ (HR) ต่างชนิด ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ ข) ความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มสูตร 804TGP 804TMT และ 804TOT

รูปที่ 3 ข) แสดงค่าอัตราการกัดกร่อนของตัวอย่างด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 3.5 wt% ตัวอย่าง Al A5083 100T 804TGP 804TMT และ 804TOT โดยแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่ผ่านการเคลือบฟิล์ม (Al A5083) มีความทนทานต่อการกัดกร่อนน้อยที่สุด คือมีอัตราการกัดกร่อนเท่ากับ 0.038 มิลลิเมตรต่อปี อะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์ม TEOS (100T) ซึ่งมีอัตราการกัดกร่อน เท่ากับ 3.034×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี ขณะที่ฟิล์มผสมของ 804TOT มีอัตราการกัดกร่อนของฟิล์มดีที่สุดคือ 0.973×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี จากการศึกษานี้ ฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอย 804TOT ได้นำไปศึกษาผลของปริมาณน้ำที่มีผลต่อการกัดกร่อน

3.2 ศึกษาปริมาณของอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ

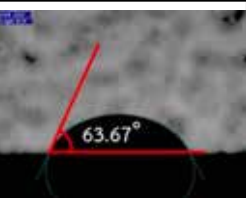
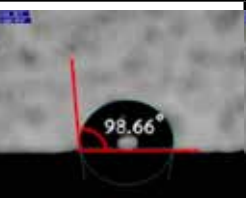
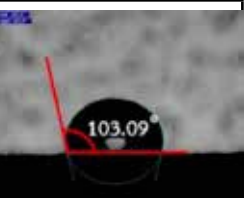
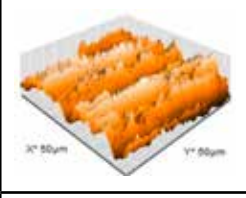
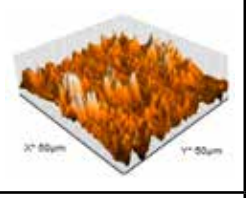
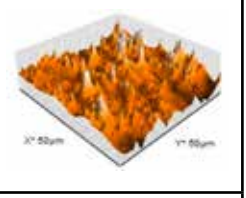
จากผลการวิจัยในข้อ 3.1 ใช้ฟิล์มสูตร 804TOT มาศึกษาผลของปริมาณน้ำต่อค่ามุมสัมผัสและความทนทานต่อการกัดกร่อน เนื่องจากฟิล์มสูตรนี้มีความทนทานต่อการกัดกร่อนมากที่สุด โดย 804TOT มีอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 4 ทำการการปรับอัตราส่วนของน้ำในฟิล์มสูตร 804TOT พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เพิ่มขึ้นในช่วง 1 ถึง 4 ทำให้ค่ามุมสัมผัสของฟิล์มผสม TEOS/OTES เพิ่มขึ้น จาก $85.5 \pm 0.31^\circ$ (สูตร 801TOT) เป็น $98.7 \pm 0.40^\circ$ (804TOT) โดยมุมสัมผัสสูงสุดคือ $103.09 \pm 0.35^\circ$ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 6 และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของน้ำเพิ่มขึ้น ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำจะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4 ก)



รูปที่ 4 มุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์ม 804TOT เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ

รูปที่ 4 ข) แสดงค่าอัตราการกัดกร่อนของตัวอย่าง AI A5083 100T 804TOT และ 806TOT อะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่ผ่านการเคลือบฟิล์มและอะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์ม 100T มีความทนทานต่อการกัดกร่อนภายใต้สภาวะแวดล้อมที่มีคลอไรด์ไอออนได้น้อยกว่าอะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์มผสมของ TEOS/OTES โดยฟิล์มสูตร 806TOT มีอัตราการกัดกร่อนน้อยที่สุดคือ 0.782×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี หรือกล่าวได้ว่า 806TOT มีความทนทานต่อการกัดกร่อนดีที่สุด

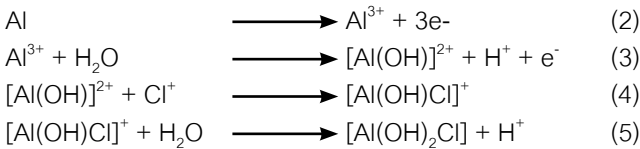
รูปที่ 5 แสดงลักษณะของหยดน้ำบนผิวอะลูมิเนียมอัลลอย ตัวอย่างที่เคลือบด้วยฟิล์ม TEOS และตัวอย่างที่เคลือบด้วยฟิล์ม TEOS/OTES ที่มีปริมาณน้ำในการเตรียม 4 และ 6 โมล หยดน้ำบนผิว AI A5083 มีลักษณะครึ่งวงกลม มีมุมสัมผัส 72.7° เช่นเดียวกับตัวอย่าง 100T ในขณะที่ตัวอย่าง 804TOT และ 806TOT มีลักษณะหยดน้ำบนผิวตัวอย่างค่อนข้างกลมส่งผลให้มุมสัมผัสเพิ่มขึ้นเป็น 98.66° และ 103.09° ตามลำดับ การที่ฟิล์ม TEOS/OTES ให้มุมสัมผัสที่สูงที่สุด เนื่องจากฟิล์มลูกผสมนี้ประกอบด้วย OTES ที่มีสายโซ่คาร์บอนที่ยาวและมีพลังงานพื้นผิวต่ำกว่าสารอินทรีย์ตัวอื่นที่ใช้ทดลอง [5] จากการศึกษาโครงสร้างของผิวฟิล์มด้วยเครื่อง AFM แสดงให้เห็นว่า AI A5083 และ 100T มีลักษณะผิวขรุขระเป็นแนวยาวขนานไปด้วยกัน ส่วน 804TOT และ 806TOT ผิวของฟิล์มมีความขรุขระมากกว่าและกระจายไปทั่ว โดยที่ฟิล์ม 806TOT มีความขรุขระมากกว่า 804TOT เนื่องจากปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มเพิ่มขึ้นส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสที่เพิ่มขึ้น และมีค่ามากที่สุดเมื่อปริมาณโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 1:6 ซึ่งเป็นไปในแนวทางเดียวกับงานวิจัยของ J. Musgo และคณะ [9] ซึ่งพวกเขาอธิบายว่า ที่อัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 1:6 เกิดการไฮโดรไลซิสของ TEOS โดยสมบูรณ์ ดังนั้นโครงสร้างของฟิล์มจะเกิดร่างแหของอนุภาคนาโนซิลิกาที่ต่อเนื่องกันทำให้ผิวของเคลือบมีความขรุขระเพิ่มขึ้น อีกทั้งกระบวนการไฮโดรไลซิสที่เพิ่มขึ้นนี้ทำให้ผิวของโครงร่างซิลิกามีตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว -OH เพิ่มขึ้นและถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคิล ($-C_2H_5$) ของ OTES ซึ่งมีพลังงานพื้นผิวต่ำ [10-11] ความขรุขระของผิววัสดุส่งผลต่อมุมสัมผัสของน้ำ โดยความขรุขระของผิวฟิล์มลดลงมีผลให้ค่ามุมสัมผัสลดลง ทั้งนี้อธิบายได้ว่าการเกิดช่องว่างระหว่างจุดสัมผัสของน้ำและผิวฟิล์มน้อยทำให้สมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุลดลง สมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุได้ถูกอธิบายไว้ว่า เมื่อมุมสัมผัสของหยดน้ำมากกว่า 90° วัสดุมีสมบัติไม่ชอบน้ำ และวัสดุจะมีสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Superhydrophobic) เมื่อมุมสัมผัสมากกว่า $130^\circ C$ เนื่องจากหยดน้ำและผิวของวัสดุเข้าสู่สภาวะ Cassie-Baxter-State หรือการที่หยดน้ำถูกผิวที่ขรุขระพุงไว้โดยพื้นผิวไม่เปียกน้ำซึ่งช่องว่างนี้จะมียูนาอากาศแทนที่ [12]

ชื่อตัวอย่าง	AI A5083	100T	804TOT	806TOT
Contact angle				
AFM				
	R_a 31.950 nm R_q 45.604 nm	R_a 20.806 nm R_q 30.880 nm	R_a 41.615 nm R_q 48.328 nm	R_a 46.315 nm R_q 57.672 nm

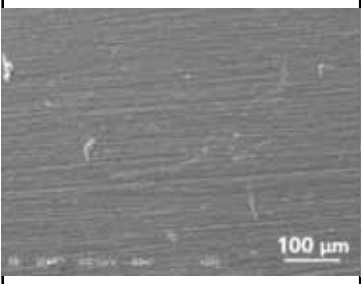
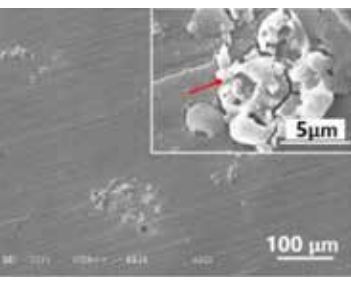
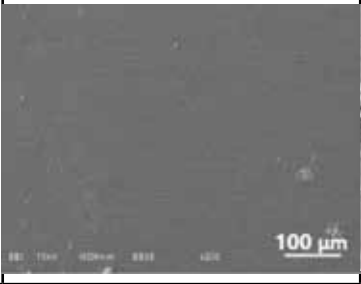
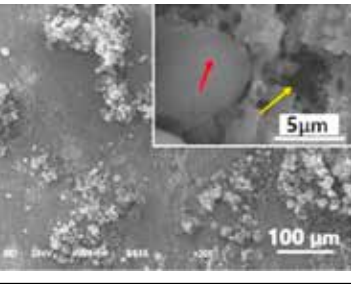
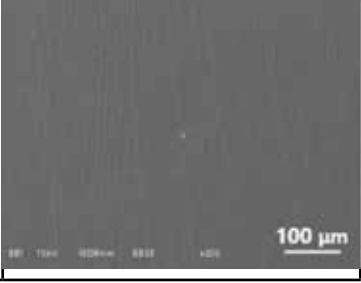
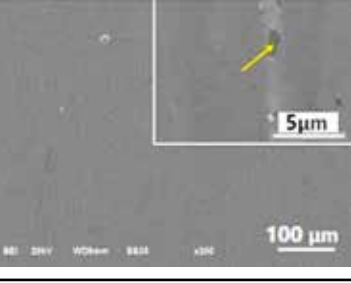
รูปที่ 5 ลักษณะหยดน้ำบนพื้นผิวอะลูมิเนียมอัลลอย AI A5083 และ อะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์มเคลือบด้วยฟิล์ม TEOS (100T) ด้วยเครื่อง Contact angle และเคลือบด้วยฟิล์มแบบผสม TEOS : OTES (804TOT และ 806TOT)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผิวอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่เคลือบฟิล์ม (AI A5083) และอะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบฟิล์ม 100T 804TOT 806TOT ด้วย SEM ในรูปที่ 6 พบว่าลักษณะผิวของตัวอย่างก่อนการทดสอบการกัดกร่อนด้วยวิธีไฟฟ้าเคมีของตัวอย่าง AI A5083 มีผิวเรียบเนื่องจากการขัดผิวของอะลูมิเนียมอัลลอย ขณะที่ตัวอย่าง 100T 804TOT 806TOT มีผิวเรียบเนื่องจากถูกเคลือบด้วยฟิล์มของ TEOS และ TEOS/OTES ตามลำดับ หลังการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลาย NaCl 3.5 wt% ตัวอย่าง AI A5083 มีผิวขรุขระสูงขึ้นเป็นกลุ่ม ๆ กระจายบนผิวของอะลูมิเนียมอัลลอย การศึกษาด้วยเทคนิค EDX พบว่า

บริเวณที่มีผิวเรียบมีธาตุองค์ประกอบของ Al A5083 คือ Al และ Mg พบธาตุ O ที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มออกไซด์ที่อะลูมิเนียมอัลลอยสร้างขึ้น ขณะที่ผิวบริเวณที่ขรุขระพบ Al Mg Si O และ Cl เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของอะลูมิเนียมอัลลอยกับน้ำและคลอไรด์ไอออนเกิดเป็น Aluminum chloride hydroxide (Al(OH)₂Cl) ดังสมการ (2)–(5) [13] เกาะกันบนผิวของอะลูมิเนียมอัลลอย (ลูกศรสีแดง)



ตัวอย่าง 100T หลังการทดสอบการกัดกร่อน ผิวของอะลูมิเนียมอัลลอยมีลักษณะขรุขระมากกว่าตัวอย่าง Al A5083 ลูกศรสีแดงชี้ตำแหน่งการเกิด pit และลูกศรสีแดงชี้ตำแหน่งของ Al(OH)₂Cl ในขณะที่ 806TOT พบเฉพาะการเกิด pit (ลูกศรสีแดง) การเกิด pit เป็นการกัดกร่อนเฉพาะที่เกิดในสภาวะแวดล้อมที่มีไอออนของคลอไรด์เป็นองค์ประกอบ โดย ร่อง หลุม (Pits) จะเริ่มเกิดขึ้นบริเวณที่มีความอ่อนแอของฟิล์มของออกไซด์โดยการกัดเซาะทำลายของคลอไรน์ pit จะเกิดขึ้นและขยายตัวตามปฏิกิริยา (2)–(4)

ชื่อตัวอย่าง	ก่อนทดสอบการกัดกร่อน	หลังทดสอบการกัดกร่อน																											
Al A5083		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th><th>Weight%</th><th>Atomic%</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>8.51</td><td>15.43</td></tr> <tr><td>O K</td><td>18.67</td><td>25.44</td></tr> <tr><td>Na K</td><td>0.51</td><td>0.48</td></tr> <tr><td>Mg K</td><td>5.27</td><td>4.73</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>63.81</td><td>51.54</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>2.50</td><td>1.94</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>0.73</td><td>0.45</td></tr> <tr><td>Totals</td><td>100</td><td></td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight%	Atomic%	C K	8.51	15.43	O K	18.67	25.44	Na K	0.51	0.48	Mg K	5.27	4.73	Al K	63.81	51.54	Si K	2.50	1.94	Cl K	0.73	0.45	Totals	100	
Element	Weight%	Atomic%																											
C K	8.51	15.43																											
O K	18.67	25.44																											
Na K	0.51	0.48																											
Mg K	5.27	4.73																											
Al K	63.81	51.54																											
Si K	2.50	1.94																											
Cl K	0.73	0.45																											
Totals	100																												
100T		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th><th>Weight%</th><th>Atomic%</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>O K</td><td>13.42</td><td>20.74</td></tr> <tr><td>Na K</td><td>0.93</td><td>1.01</td></tr> <tr><td>Mg K</td><td>3.43</td><td>3.50</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>74.88</td><td>68.61</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>5.63</td><td>4.96</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>1.71</td><td>1.19</td></tr> <tr><td>Totals</td><td>100</td><td></td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight%	Atomic%	O K	13.42	20.74	Na K	0.93	1.01	Mg K	3.43	3.50	Al K	74.88	68.61	Si K	5.63	4.96	Cl K	1.71	1.19	Totals	100				
Element	Weight%	Atomic%																											
O K	13.42	20.74																											
Na K	0.93	1.01																											
Mg K	3.43	3.50																											
Al K	74.88	68.61																											
Si K	5.63	4.96																											
Cl K	1.71	1.19																											
Totals	100																												
806TOT		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th><th>Weight%</th><th>Atomic%</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>18.72</td><td>32.19</td></tr> <tr><td>O K</td><td>10.45</td><td>13.48</td></tr> <tr><td>Mg K</td><td>3.17</td><td>2.69</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>63.20</td><td>48.37</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>4.46</td><td>3.27</td></tr> <tr><td>Totals</td><td>100</td><td></td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight%	Atomic%	C K	18.72	32.19	O K	10.45	13.48	Mg K	3.17	2.69	Al K	63.20	48.37	Si K	4.46	3.27	Totals	100							
Element	Weight%	Atomic%																											
C K	18.72	32.19																											
O K	10.45	13.48																											
Mg K	3.17	2.69																											
Al K	63.20	48.37																											
Si K	4.46	3.27																											
Totals	100																												

รูปที่ 6 ภาพ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวบนแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยทั้งที่ไม่เคลือบและเคลือบฟิล์มสูตรต่าง ๆ ก่อนและหลังทำการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเครื่อง และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDX

4. สรุป (Conclusion)

งานวิจัยนี้สามารถพัฒนาฟิล์มเคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยชนิดผสมของสารอินทรีย์/อนินทรีย์ที่สามารถทนทานต่อการกัดกร่อนภายใต้สภาวะที่มีคลอไรด์ไอออนเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มผสมเตรียมจากเทคนิคโซล-เจล และอบที่ 130°C พบว่าชนิดและปริมาณของสารอินทรีย์และปริมาณน้ำมีผลต่อสมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุรวมถึงความทนทาน ต่อการกัดกร่อน ฟิล์มผสมของ TEOS กับ OTES มีความทนทานต่อการกัดกร่อนสูงกว่าฟิล์มผสมของ GPTMS และ MTMS อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณสารอินทรีย์ในฟิล์มผสมไม่มีผลต่อการเพิ่มมุมสัมผัสผิวกาใช้ปริมาณสารอินทรีย์มากกว่า 20% และมุมสัมผัสที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนที่เพิ่มขึ้น กล่าวคือสารอินทรีย์ทำให้มุมสัมผัสของฟิล์มผสมเพิ่มขึ้นจากน้อยไปมากได้แก่ $GPTMS < MTMS < OTES$ ขณะที่ความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มที่มีส่วนผสมของ $MTMS < GPTMS < OTES$ นอกจากนี้ทั้งนี้ GPTMS มีความทนทานต่อการกัดกร่อนสูงกว่า MTMS อาจเนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมี ปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อมุมสัมผัสและความทนทานต่อการกัดกร่อน โดยมุมสัมผัส เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำที่ใช้ระหว่าง TEOS ต่อ น้ำ 1:6 โดยโมล ที่ส่วนผสมของ TEOS:OTES ร้อยละ 80:20 (806TOT)

ฟิล์มสูตร 806TOT เหมาะสมในการใช้เคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอย เพราะมีอัตราการกัดกร่อนต่ำที่สุด เท่ากับ 0.782×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี ซึ่งหมายความว่าฟิล์ม 806TOT มีความสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนสูงภายใต้สภาวะที่มีคลอไรด์ไอออนและสูงกว่าอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่เคลือบผิวถึง 50 เท่า ดังนั้นฟิล์มเคลือบผิวอะลูมิเนียมสูตรนี้สามารถประยุกต์ใช้เคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยและใช้งานในอุตสาหกรรมทางทะเล เช่น โครงสร้างเรือ เป็นต้น

5. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] YUE, J. and Y. CAO. Corrosion prevention by applied coatings on aluminium alloys in corrosive environments. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015, **10**, 5222–5237.
- [2] NAJAFABADI, A. H., R. MOZAFFARINIA, H RAHIMI, R. S. RAZAVI and E. PAIMOZD. Mechanical property evaluation of corrosion protection sol-gel nanocomposite coatings. *Journal Surface Engineering*. 2013, **29** (4), 249-254.
- [3] WANG, D. and G. P. BIERWAGEN. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, progress in organic coatings. *Progress in Organic coatings*. 2009, **64**, 327-338.
- [4] SANTANA, I., A. PEPE, E. JIMENEZ-PIQUE, S. PELLICE and S. CERÉ. Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid. *Surface and Coatings Technology*. 2013, **236**, 476-484.
- [5] PURCAR, V., O. L. CINTEZA, M. GHIUREA, A. BALAN, S. CAPRARESCU and D. DONESCU. Influence of hydrophobic characteristic of organo-modified precursor on wettability of silica film. *Bulletin of Materials Science*. 2014, **37**(1), 107-115.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G102-89. *Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements*. 1989.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1. *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*.
- [8] BI, P., H. LI, G. ZHAO, M. RAN, L. CAO, H. GUO and Y. XUE. Robust super-hydrophobic coating prepared by electrochemical surface engineering for corrosion protection. *Coatings*, 2019, **9**, 452.
- [9] MUSGO, J., J. C. ECHEVERRÍA, J. ESTELLA, M. LAGUNA and J. J. GARRIDO. Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **118**(1–3), 280-287.
- [10] WIDATI, A. A., N. NURYONO and I. KARTINI. Water-repellent glass coated with SiO₂-TiO₂-methyltrimethoxysilane through sol-gel coating. *AIMS Materials Science*. 2019, **6**(1), 10-24.
- [11] WANG, S. and S. LUO, Fabrication of transparent superhydrophobic silica-based film on a glass substrate. *Applied Surface Science*. 2012, **258**, 5443–5450.

- [12] GEILS, J., G. PATZELT and A. KESEL. The larger the contact angle, the lower the adhesion?. *Conference: Bionik: Patente aus der Natur. Innovationspotenziale für Technologieanwendungen* 9. Bremer Bionik-Kongress, Bremen, Germany, January 2019.
- [13] SUROWSKA, B., M. OSTAPIUK, P. JAKUBCZAK and M. DROŹDZIEL. The durability of an organic–inorganic sol–gel interlayer in Al-GFRP-CFRP laminates in a saline environment. *Materials (Basel)*. 2019, **12**(15), 2362.