

## 마그네슘 합금의 방청을 위한 하이브리드 졸-겔 코팅제의 개발

이 동 욱 · 김 영 훈 · 문 명 준<sup>†</sup>

부경대학교 공업화학과, 부산 남구 신선로 365  
(2018년 1월 13일 접수; 2018년 2월 14일 수정; 2018년 2월 14일 채택)

## Development of Hybrid Sol-Gel Coating to Prevent Corrosion of Magnesium Alloys

Dong Uk Lee, Young Hoon Kim, and Myung Jun Moon<sup>†</sup>

<sup>1</sup>Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, 365, sinseon-ro, Busan, Republic of Korea  
(Received January 13, 2018; Revised February 14, 2018; Accepted February 14, 2018)

The high rate of corrosion of magnesium alloys makes it limited for industrial applications. Therefore, surface treatment is required to enhance their corrosion resistance. In our study, a chemical conversion coating for protecting the corrosion of the magnesium alloy, AZ31B, was prepared by using a phosphate-permanganate solution. The chemical conversion coating had a limited protection ability due to defects arising from cracks and pores in the coating layer. The sol-gel coating was prepared by using trimethoxymethylsilane (MTMS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) as precursors, and aluminum acetyl acetate as a ring opening agent. The corrosion protection properties of sol-gel and conversion coatings in 0.35wt% NaCl solution were measured by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization test. The EIS results indicated that the resistance of the chemical conversion coating with the sol-gel coating was significantly improved through the sol-gel sealed phosphate-permanganate conversion coating. The results of the potentiodynamic polarization test revealed that the sol-gel coating decreased the corrosion current density ( $I_{\text{corr}}$ ). The SEM image showed that the sol-gel coating sealed conversion coating and improved corrosion protection.

**Keywords :** conversion coating, sol-gel coating, corrosion protection, EIS, Potentiodynamic polarization test

### 1. 서 론

마그네슘은  $1.74 \text{ g/cm}^3$ 의 비중을 가진 모든 구조 금속 중 가장 가벼운 금속으로 높은 생산성, 높은 비강도, 우수한 가공성, 높은 감쇠능, 전자파 차폐, 그리고 높은 열전도성 등의 매력적인 특성을 가지고 있다 [1]. 최근에는 주로 항공기, 자동차, 컴퓨터, 휴대폰 등의 전기·전자 산업, 스포츠 용품 등에 널리 사용되고 있다. 특히 자동차 배기가스의 규제에 의해 차체 중량 감소가 요구되면서 자동차의 각종 부품으로 다양하게 개발이 되고 있다 [2].

그러나 마그네슘은 이종 금속이나 전해질과 접촉할 때 갈바닉 부식이 일어나는 문제가 있다. 마그네슘의 표준 환원 전위는  $-2.363 \text{ V}$  (vs  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  NHE (normal hydrogen

electrode))로 산화물과 수산화물로 전환되는 것이 열역학적으로 자발적인 반응이다 [3]. 이와 같은 이유로, 마그네슘 활용은 매우 제한적이기 때문에 마그네슘 합금의 표면 처리와 함께 방청성을 위한 코팅 방법이 요구되고 있다. 대표적인 것으로 chemical conversion coating, anodizing, plating, metal coating, e-coating, organic and inorganic coating 등의 많은 금속 표면을 보호하기 위한 다양한 방법들이 보고되었다 [4-9].

Chemical conversion coating (화성피막)은 우수한 성능을 가진 6가 크롬( $\text{Cr}^{6+}$ ) 피막 및 생식독성이 적은 phosphate 계열의 화성피막 코팅이 많이 사용되고 있으나, 코팅 층에 crack 및 pore가 발생하기 때문에 방청 성능에 한계가 있다. 따라서 일반적으로 화성피막 위에 방청성능을 보완하기 위한 coating을 추가로 적용되고 있다 [10,11].

Sol-gel coating은 chemical conversion coating층의

<sup>†</sup> Corresponding author: mjmoon@pknu.ac.kr

**Table 1** Composition of AZ31B magnesium alloy measured by EDS

composition	Al	Zn	Mn	Si	F	Mg
wt%	2.47	0.93	0.33	0.17	1.47	94.63

결함을 해결 할 수 있는 방법 중 하나로, 시료 자체의 독성이 없고, 친환경적 공정을 가지며 열역학적으로 안정하면서도 화성피막 보다 pore가 작으며 조밀한 층을 형성한다. 따라서 화성피막 층에 존재하는 pore를 sol-gel coating이 sealing하여 부식 인자의 침투를 막는 차폐 효과를 기대할 수 있다 [12].

본 연구에서는 부식 인자로부터 substrate를 보호하기 위해 작은 pore를 가지며 표면 부착력 및 방식성이 우수한 sol-gel coating을 합성하여 화성피막과 함께 multi-layer를 형성하였다. 각 층은 phosphate-permanganate로 제조한 화성피막 층과 sol-gel method로 제조한 silicate coating층으로 이루어져 있으며, 코팅 층의 전기 화학적 특성을 측정하여 방청성을 평가하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 Materials

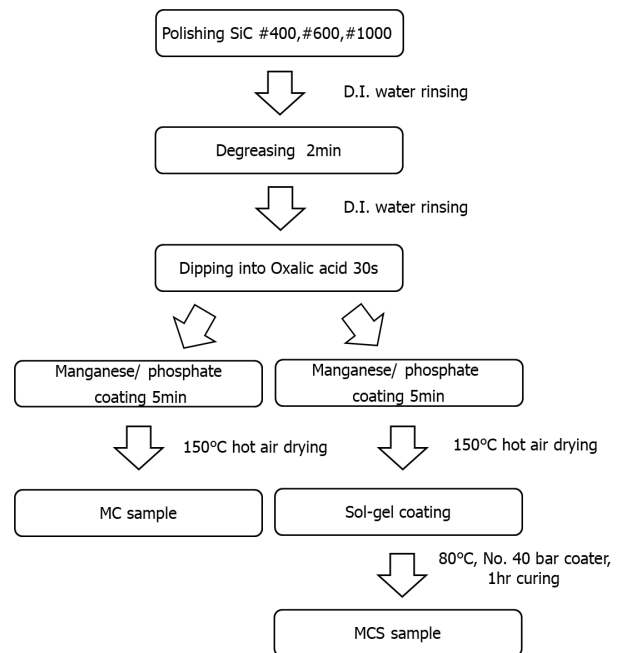
시편의 전처리 과정에서 탈지 용액은 sodium hydroxide (NaOH, 97%, 대정화금)를 사용하였고, acid pickling은 oxalic acid (99.5%, Junsei)를 사용하였다. Conversion coating 용액을 제조하기 위해 sodium phosphate dibasic anhydrous (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 99%, 대정화금), phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 99%, 대정화금), Sodium dodecyl sulfate (SDS, 34.5%, Junsei), Potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>, 97%, Sigma-aldrich)를 사용하였다. Sol-gel coating 용액 합성은 2-propanol anhydrous (IPA, 99.5%, Sigma-aldrich), aluminum tri-sec butoxide (ATSB, 97%, Sigma-aldrich), methyltrimethoxysilane (MTMS, 95%, Sigma-aldrich), 3-glycidylpropyltrimethoxysilane (GPTMS, 97%, Sigma-aldrich) 및 acetyl acetone (acac, 99%, Sigma-aldrich) 시약들을 사용하였다. 전기화학 분석을 위해 사용한 전해질은 sodium chloride (NaCl, 99.5%, Junsei)로 사용하였다. 위의 모든 시약은 추가적인 정제 없이 사용하였다. AZ31B 시편은 POSCO사의 상용 AZ31B 시편을 사용하였으며, 상세 조성은 energy dispersive spectrometer(EDS, HORIBA, Japan)로 측정하여 Table 1에 나타내었다 [13].

### 2.2 Substrate preparation and coating procedure

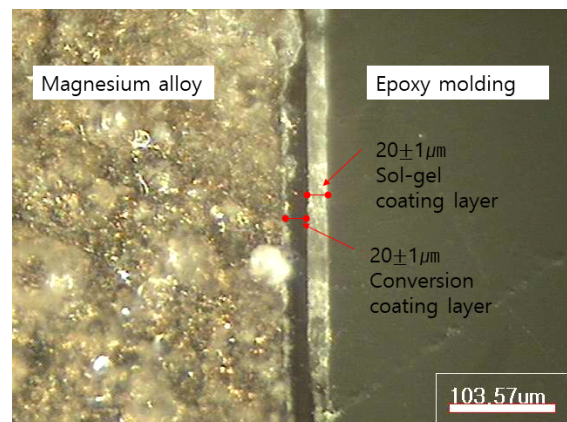
AZ31B 마그네슘 합금에 샘플은 400, 600, 1000 grit의

sand paper를 순서대로 사용하여 시편의 표면 roughness가 0.3 μm 되도록 연마하였다. 연마 된 시편은 증류수로 1분간 충분히 세척하여 150 °C의 air heating gun으로 건조시켜 사용하였다.

화성피막 코팅은 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 150 g/L, KMnO<sub>4</sub> 40 g/L,



**Fig. 1** Diagram of procedure for preparation of conversion coating and sol-gel coating specimens.



**Fig. 2** Thickness of multi-layer measured by optical microscopy (magnification x600).

SDS 0.8 g/L를 D.I. water에 충분히 녹도록 30분 동안 교반한 후 pH를 5.5가 되도록 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 첨가하여 용액을 제조하였다. 이 후, 마그네슘 시편을 NaOH 탈지제에 50 °C로 2분동안 침지시켜 탈지 처리하고 상온에서 oxalic acid로 산세정을 30초, 제조된 화성피막 용액에 50 °C로 5분간 침지하여 화성피막 코팅 처리를 하였다. 각 과정 후에는 D.I. water로 1분간 충분히 세척 되도록 수세처리 하였다.

Sol-gel coating 용액은 ATSB와 acac를 혼합하여 acetyl acetate를 제조하였고, solvent인 IPA와 precursor로 사용한 GPTMS와 MTMS를 혼합 한 용액에 첨가하였다. 이 후, 60 °C에서 5시간 동안 reflux하며 반응시키고 24시간 동안 aging하여 제조하였다. 각 성분은 GPTMS, MTMS, ATSB, IPA, acac 및 증류수를 0.5 : 1 : 0.28 : 3.4 : 0.18 : 10.5의 몰 비로 혼합되었다. sol-gel 코팅은 No.40 Bar coater로 제조된 용액을 도포 한 후 80 °C에서 1시간 동안 경화하였다 [14]. 시편 제조 과정들은 Fig. 1에 다이어그램으로 나타내었다.

multi layer는 총 40 ± 2 μm의 두께로 형성되었고 각 층인 화성피막 층과 sol-gel coating은 20 ± 1 μm의 두께가 되도록 조절하였다. Fig. 2에서와 같이 광학현미경 (Sometch vision, SV-35, Korea)를 통해 확인하였다.

### 2.3 Measurements

합성한 sol-gel coating의 정성 분석을 위해 FT-IR (Nicolet Is10, Thermoscientific, U.S.A)을 사용하여 4000 ~ 450 cm<sup>-1</sup> 범위를 4 cm<sup>-1</sup>의 resolution으로 측정하였다. 전기화학 측정으로는 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)는 SP240, Biologic science instrument, Korea를 사용하여 impedance를 측정하였고 potentiodynamic polarization test (동전위 분극)는 PARSTAT2273 (EG&G applied research, USA)로 부식전위 및 부식전류밀도를 측정하였다. 전기화학 측정은 3

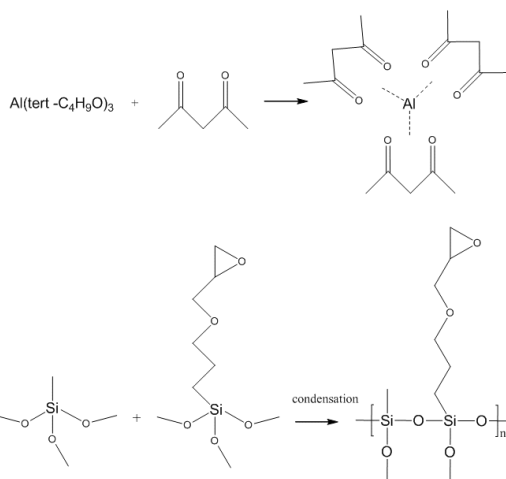


Fig. 3 Synthesis of aluminum acetyl acetonate and sol-gel coating.

전극 셀 구성으로, 기준 전극은 saturated calomel electrode (SCE), counter 전극은 carbon rod를 사용하였고, working 전극은 시편에 연결하여 측정하였다. 측정 조건은 0.35 wt% NaCl 용액에 시편을 각각 침지 초기인 0시간과 2시간, 6시간 그리고 12시간 동안 침지한 뒤, 각 시편을 측정 면적이 9.7 cm<sup>2</sup>인 kit에 전해질을 0.35 wt%의 NaCl 용액으로 사용하여 측정하였다. EIS는 100 mV의 AC wave에 100 kHz부터 10 mHz의 범위로 측정하였고, 동전위 분극은 1.0 mV/s의 스캔 속도와 -0.5 V ~ 0.5 V (vs open circuit potential)의 범위로 측정하였다. 모든 측정은 상온(25 °C) 조건의 Faraday cage 안에서 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 Synthesis of sol-gel coating solution

Fig. 3은 합성한 sol-gel coating 용액의 구조식을 나타

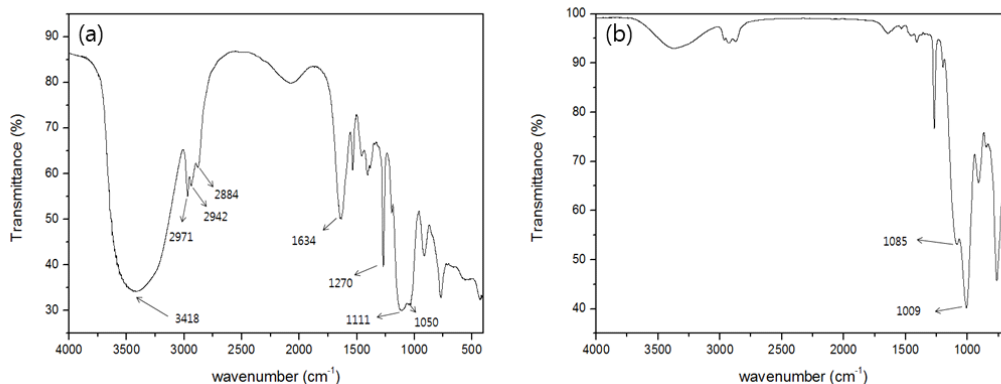


Fig. 4 FT-IR spectra of sol-gel coating.(a-coating solution, b-cured film).

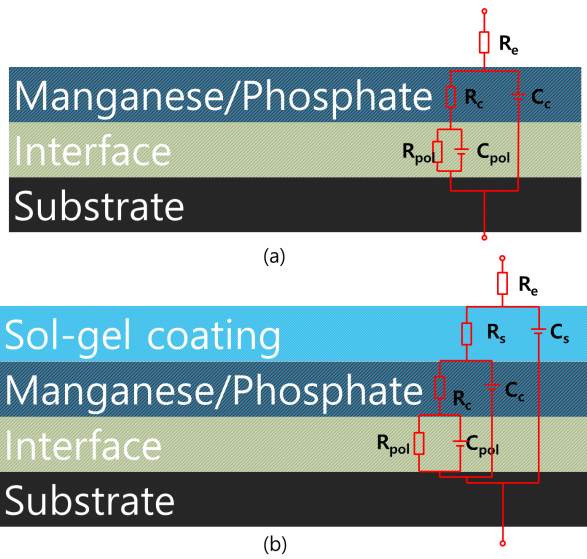


Fig. 5 Electrical equivalent circuit of specimens. (a-chemical conversion coating (MC specimen), b-sol-gel coated on chemical conversion coating layer(MCS specimen)).

내었다. 산화 경향성이 큰 ATSB를 chelating agent인 acac가 안정화시켜 aluminum acetyl acetate를 형성한다. Aluminum acetyl acetate는 epoxy ring의 개환 촉매로 작용하며, 물에 의한 가수분해 후 축합 반응에 의해 코팅이 형성된다. Fig. 3에서는 합성한 sol-gel coating 용액과 형성된 도막의 구조를 관찰하고자 FT-IR을 측정하여 spectrum을 나타내었다. Fig. 4a에서는 GPTMS가 가지는 epoxy group의 흡수 피크 3개인 asymmetric ring deformation이 나타나는  $965-875\text{ cm}^{-1}$ , symmetric ring deformation이 나타나는  $880-810\text{ cm}^{-1}$ 와  $-CH_2$  rocking deformation의  $800-750\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되지 않는다. 이는 aluminum acetyl acetate의 개환 촉매 작용으로 인한 epoxy 작용기가 모두 개환된 것으로  $3418\text{ cm}^{-1}$ 에서는 epoxy기의 ring opening에 의해 생성된 O-H기와 silanol의 O-H기 흡수 피크가 관찰되었다 [15].  $1111\text{ cm}^{-1}$ 와  $1050\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 siloxane 흡수 피크들은 선형 구조의 siloxane기를 나타내며, 작은 체인 길이를 가지는 선형 siloxane은  $1050\text{ cm}^{-1}$ 에서 주로 나타나는 경향을 보인다. 특히 cyclic siloxane은 오직 하나의 강한 피크

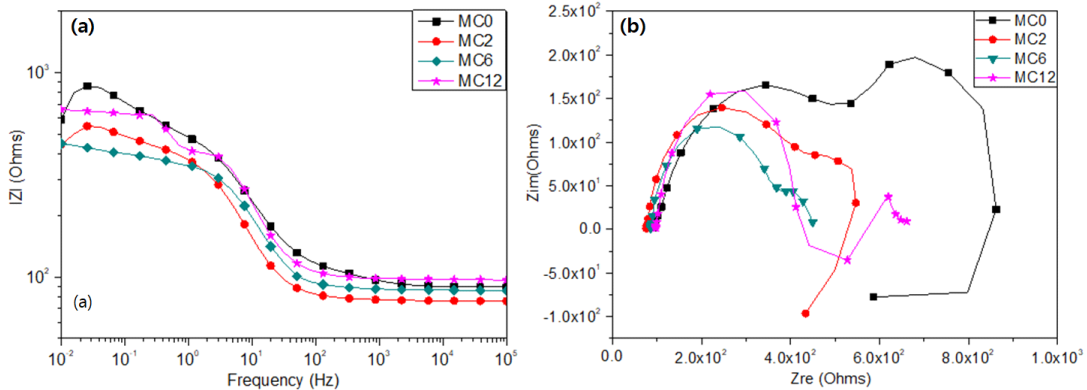


Fig. 6 EIS spectra, during immersion in NaCl solution, of chemical conversion coating on AZ31B (a-bode plot, b-nyquist plot).

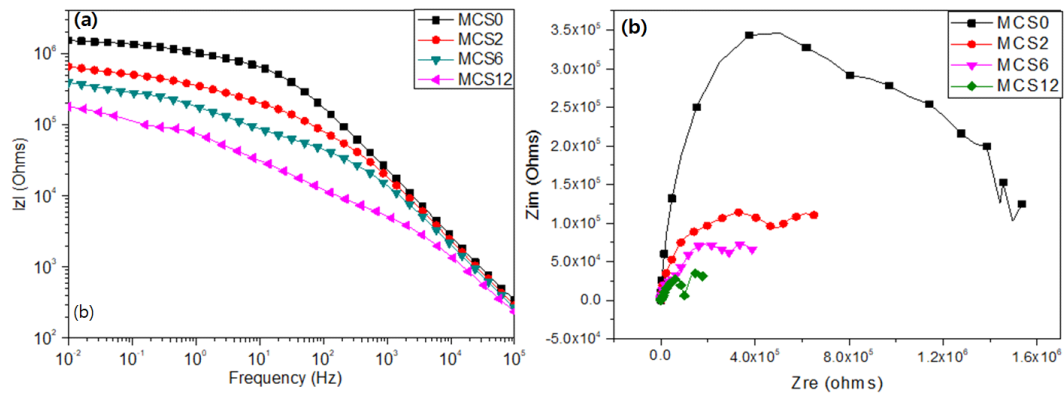


Fig. 7 EIS spectra, during immersion in NaCl solution, of chemical conversion coating after sealed with sol-gel coating on AZ31B (a-bode plot, b-nyquist plot).

**Table 2** Calculated values of the electrical equivalent circuit components of conversion coating & sol-gel coating double layer

Sample	$R_c$ ( $\Omega$ )	$C_s$ (F)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_c$ (F)	$R_c$ ( $\Omega$ )	$C_{pol}$ (F)	$R_{pol}$ ( $\Omega$ )
MC0	90.7			$1.04 \times 10^{-4}$	518.4	$3.99 \times 10^{-3}$	372.2
MC3	88.7			$1.68 \times 10^{-4}$	824.5	$6.08 \times 10^{-2}$	114.8
MC6	82.4			$1.15 \times 10^{-4}$	290.4	$1.80 \times 10^{-2}$	82.41
MC12	99.1			$1.05 \times 10^{-4}$	319.9	$4.31 \times 10^{-4}$	200.4
MCS0	89.82	$1.51 \times 10^{-8}$	$8.60 \times 10^5$	$4.08 \times 10^{-8}$	$1.32 \times 10^6$		
MCS3	100.2	$3.26 \times 10^{-8}$	$2.47 \times 10^5$	$4.78 \times 10^{-7}$	$4.66 \times 10^5$	$3.77 \times 10^{-5}$	$2.63 \times 10^5$
MCS6	102.8	$1.82 \times 10^{-8}$	$6.65 \times 10^4$	$7.13 \times 10^{-7}$	$3.13 \times 10^5$	$2.41 \times 10^{-5}$	$2.55 \times 10^5$
MCS12	113.6	$6.12 \times 10^{-9}$	$7.30 \times 10^3$	$1.90 \times 10^{-6}$	$9.79 \times 10^4$	$4.67 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^5$

만 가지므로 제조된 coating 용액은 ring 구조가 아닌 선형 구조의 siloxane이며 짧은 체인을 가지는 oligomer로 판단된다. Fig. 4b에서는 경화시킨 도막을 측정된 spectrum으로  $1085 \text{ cm}^{-1}$ 와  $1009 \text{ cm}^{-1}$ 에서 폭이 넓고 강한 intensity의 피크는 선형구조의 siloxane 형성을 나타낸다. 위의 결과로 코팅용액 및 필름은 silsesquioxane 또는 cyclic siloxane 구조보다는 주로 선형구조의 고분자로 형성됨을 알 수 있다 [16].

### 3.2 Electrochemical impedance spectroscopy

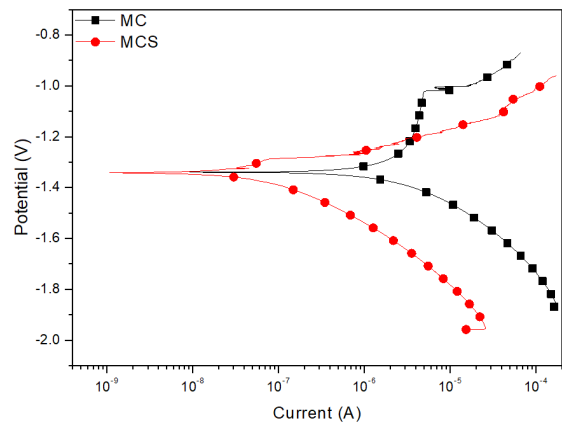
코팅의 부식 저항성은 EIS를 통해 측정하였다. Fig. 5는 각각 시편의 electrical equivalent circuit으로 각 요소는 다음의 특성을 가진다.  $R_c$  전해질의 저항;  $R_c$  화성피막 층의 저항;  $C_c$  화성피막 층의 캐패시턴스;  $R_s$  sol-gel coating 층의 저항;  $C_s$  sol-gel coating의 캐패시턴스;  $R_{pol}$  시편과 코팅 층 사이의 분극 저항;  $C_{pol}$  시편과 코팅 층 사이의 캐패시턴스를 나타낸다.

Fig. 6과 Fig.7에서는 각각 AZ31B 시편 위에 화성피막 코팅을 한 MC 시편과 화성피막 층을 sol-gel coating으로 sealing한 MCS 시편을 Bode plot과 Nyquist plot로 나타내었다. NaCl 염수에 침지한 시간에 따라 시편들의 impedance 변화를 관찰하였다. Fig. 6의 MC 시편은 염수에 침지한 시간에 따라 impedance가 줄어드는 것이 관찰된다. 침지 초기와 2시간 때 낮은 주파수에서 impedance가 약간 줄어드는 것은 pitting corrosion에 의한 pinhole이 존재할 때 나타나는 현상으로 화성피막 만으로는 시편 보호가 제대로 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다. Fig.7에서의 MCS 시편도 염수 침지 시간에 따라 impedance가 줄어드는 것이 관찰되나, 낮은 주파수에서 pinhole에 의한 impedance 감소 현상은 나타나지 않았다. 화성피막에 sealing된 sol-gel

coating이 pitting corrosion 발생을 감소시키는 것으로 판단된다. Table 2에서 나타난 전기 등가회로에서도 각 layer의 높은 impedance 이외에도 시편의 표면에서 형성되는  $R_{pol}$ 값이 sol-gel coating으로 sealing 하였을 때 매우 높게 나타나고 있어 방청 성능이 매우 향상되었음을 알 수 있다.

### 3.3 Potentiodynamic polarization test

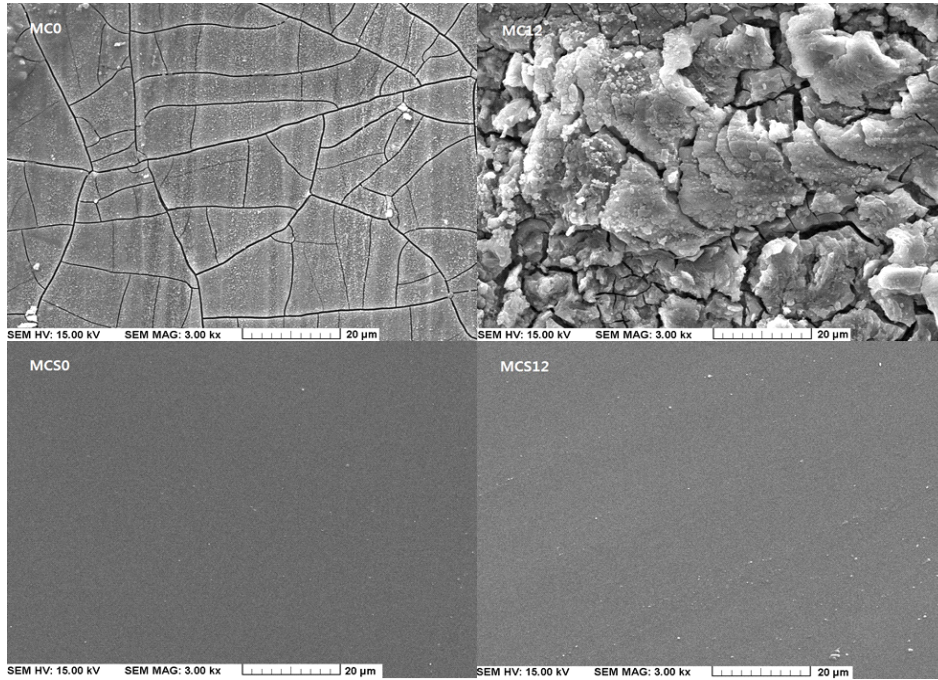
Fig. 8은 NaCl용액에 12시간 동안 침지한 뒤의 MC와 MCS 시편의 potentiodynamic polarization curve를 나타내었다. Table 3에서는 부식전류밀도 ( $I_{corr}$ )와 부식전위 ( $E_{corr}$ ) curve를 Tafel plot으로 fitting하여 계산 값을 나타내었다. 각 시편의 부식전위는 비슷한 수치를 가지지만 부식전류밀도는 각각 MC는  $3.309 \times 10^{-5} \text{ A}$ , MCS는  $6.670 \times 10^{-7} \text{ A}$ 로 sol-gel coating으로 sealing한 시편은 상대적으로 낮은 값을 가진다. 부식 속도는 부식전류밀도를 따르므로, equation (1)에 따라 부식전류밀도로부터 부식속도



**Fig. 8** potentiodynamic polarization curve with specimen immersed in NaCl solution.

**Table 3** Potentiodynamic polarization parameters with various specimen

Sample	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	Corrosion rate (mpy)	Fit range (V)
MC12	-1.339	$3.309 \times 10^{-5}$	212	1226	30.03	-1.394 ~ -1.239
MCS12	-1.341	$6.670 \times 10^{-7}$	163	258	0.61	-1.450 ~ -1.279



**Fig. 9** SEM image of surface morphologies of chemical conversion coating and sol-gel coating (magnification of 3000x).

를 계산할 수 있다 [17,18].

$$Corrosion\ Rate\ (mpy) = \frac{0.13\ i_{corr}\ (E.W.)}{d} \quad (1)$$

E.W = equivalent weight of the corroding species, g.

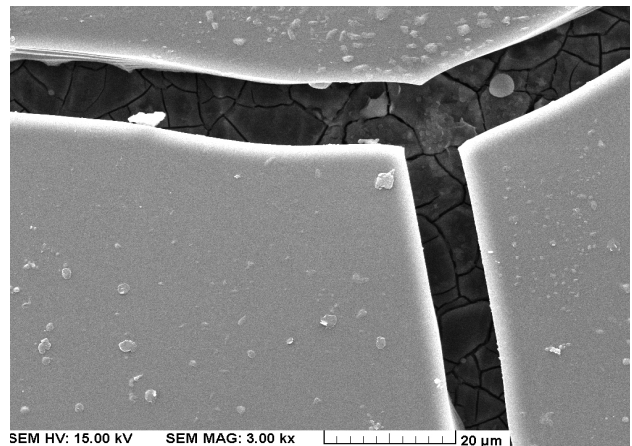
d = density of the corroding species, g/cm<sup>3</sup>.

mpy = milli-inches per year, 10<sup>-3</sup>in/year.

equation (1)에 따라 MC는 30.03 mpy, MCS는 0.61 mpy로 부식속도에서 많은 차이가 나타난다. 이는 MC 시편의 impedance 결과에서 관찰된 짧은 시간 안에 pitting corrosion에 의한 pinhole 생성과 같이 화성피막 층에 존재하는 crack 및 pore를 통해 부식인자들이 쉽게 침투가 가능하여 부식속도가 빠른 것으로 판단된다. 이에 반해 sol-gel coating으로 sealing한 시편은 각 pore 및 crack을 sealing한 sol-gel coating이 효과적으로 부식 인자를 차단하여 시편 표면의 부식 속도가 낮은 것으로 판단된다.

### 3.4 SEM image of specimens

Fig. 9에서는 침지 시간에 따른 시편의 변화를 관찰하고자



**Fig. 10** Sol-gel coating sealed with chemical conversion coating measured by SEM(magnification x3000).

scanning electron microscope (SEM, S-2700, HITACHI, JAPAN)를 사용하여 각각 3000배의 배율로 촬영하여 나타내었다. conversion coating이 된 MC 시편은 NaCl solution에 침지하기 전부터 crack이 다수 관찰되나 위에 sol-gel coating으로 sealing한 MCS는 crack이 관찰되지 않는다. 12시간 침지 이후 시편에서 또한, MC 시편에서는 피막의 파괴 현상에 의해 crack들이 더 커지는 것이 관찰되나 MCS 시편은 원상태를 유지하고 있는 것을 볼 수 있다. 부식 인자에 대해 sol-gel coating은 화성피막보다 상대적으로 안정적으로 코팅 막을 유지하여 Fig. 10 과 같이 화성 피막의 sealing을 통해 방청성 향상을 기대 할 수 있다.

#### 4. 결론

화성 피막과 sol-gel coating을 통해 마그네슘 합금의 부식 방지를 하고자 하였다. Non-chromate 계열인 manganese/phosphate 화성피막제를 제조하였고, 화성피막의 큰 pore와 crack을 보강하고자 sol-gel법을 이용하여 이 용한 Si와 Al의 혼합 coating제를 합성하였다. 이를 각각 single layer 및 이중 코팅하여 마그네슘 합금이 부식인자에 노출 되었을 때의 부식 거동과 방식 특성을 조사하였다.

- EIS를 통해 측정된 각 시편의 분극 저항은 염수 침지 12 시간 후 MC 200.4 $\Omega$ , MCS 1.12x10<sup>5</sup> $\Omega$ 으로 sol-gel coating을 sealing한 MCS 시편이 매우 높은 저항 값을 가진다.
- 표면 부식의 경향을 보기 위한 potentiodynamic polarization test에서 시편을 12시간 동안 염수에 침지하였다. MCS는 부식 파괴 전위인 E<sub>corr</sub>과 부식 전류 밀도인 I<sub>corr</sub>이 낮게 유지되어 화성피막만 처리하는 시편보다 부식이 늦게 발생하며 부식속도가 느려 방청 성능이 우수함을 알 수 있다.
- SEM 이미지에서 MC 시편은 코팅 층의 파괴가 일어나며 시편이 노출 되나, MCS는 염수에 침지되어도 표면이 정상적으로 유지하고 있다. sol-gel coating의 sealing은 염수에 노출되어도 부식인자를 지속적으로 차단하여 방청성을 향상시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비 (2015년)에 의하여 연구되었음.

#### References

1. Myer Kutz, *Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design*, John Wiley & Sons (2006).
2. D. H. Jang, *Transactions of Materials Processing*, **20**,160, (2011).
3. R. C. Weast, *CRC handbook of Chemistry and Physics. 61st ed*, CRC Press Inc, (1981).
4. U. C. Nwaogu, C. Blawert, N. Schamagl, W. Dietzel, and K. U. Kainer, *Corros. Sci.*, **51**, 2544 (2009).
5. W. Zhou, D. Shan, E. H. Han, and W. Ke, *Corros. Sci.*, **50**, 329 (2008).
6. X. Liu, Z. Liu, P. Liu, Y. Xiang, W. Hu, and W. Ding, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, **20**, 2185 (2010).
7. M. Turhan, R. Lynch, M. Killian, S. Virtanen, *Electrochim. Acta*, **55**, 250, (2009).
8. A. Zomorodian, F. Brusciotti, A. Fernandes, M. J. Carnezim, T. Moura e Silva, J. C. S. Fernandes, and M. F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 4368 (2012).
9. A. Němcová, O. Galal, P. Skeldon, I. Kuběna, M. Šmid, E. Briand, I. Vickridge, J. -J. Ganem, and H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, **219**, 28 (2016).
10. J. Liu and J. C. Berg, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4430. (2007).
11. T.L. Metroke, O. Kachurina, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 295, (2002).
12. H. Shi, F. Liu, and E. Han, *Prog. Org. Coat.*, **66**, 183 (2009).
13. M. H. Kim, S. T. Kwak, and M. J. Moon, *J. Kor. Inst. Surf. Ene.*, **43**, 73 (2010).
14. D. U. Yi, D. W. Kim, J. H. Baek, S. T. Kwak, and M. J. Moon, *J. Kor. Soc. Imag. Sci. Technol.*, **19**, 10 (2013).
15. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science; The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc. (1990).
16. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : Tables and Charts 3rd ed.*, John Wiley & Sons (2001).
17. E. Principles and P. Polarization Application notes CORR-1 : Basics of Corrosion Measurements, princeton applied research (1980).
18. I. G. A. Arwati, Fina, *World Chem. Eng. J.*, **1**, 65 (2017).