

SiO₂ polysilicate 및 Melamine 조성에 따른 유/무기하이브리드 용액에 의한 자동차용 냉연강판의 내식성

Corrosion Resistance of Cold Rolled Steel by Organic/Inorganic Hybrid Solution according to Composition of SiO₂ polysilicate and Melamine

남기우* · 정희록** · 안병건*** · 이광호****†
Ki-Woo Nam*, Hee-Rok Jeong**, Byung-Gun Ahn*** and Kwang-Ho Lee****†

(Received 25 April 2016, Revision received 28 September 2016, Accepted 28 September 2016)

Abstract: This study has developed an organic/inorganic hybrid solution by addition of SiO₂ polysilicate and Melamine to the urethane. The three types of cold rolled steel were evaluated a corrosion resistance properties by using these solutions. The urethane solution(U) and the urethane solution with SiO₂ polysilicate(US₇) were generate a lot of corrosion. The urethane solution with SiO₂ polysilicate and melamine(US₇M₃) was excellent in corrosion resistance, regardless of the steel type. In addition, corrosion resistance has been shown to depend on the tensile strength. The appearance of coating by U and US₇ solution is bumpy surface, and were a lot of fine defects. US₇M₃ solution is made a sophisticated molecular cross-linking structure inside the coating, it was a slick surface. Other characteristics are exhibited the excellent property for all solutions.

Key Words : Organic/Inorganic Hybrid Solution, Corrosion Resistance, Cold Rolled Steel, Tensile Strength

1. 서 론

자동차는 경량화 및 안전성을 위하여 강성이 큰 재료를 적용하고 있다. 특히 자동차 외관은 깨끗하고 보기 좋아야 하는 특성을 요구하고 있다.

즉, 부식이 잘 발생하지 않아야 하는 것을 요구한다. 따라서 내식성이 좋은 첨가액을 개발하고, 페인트에 혼합하여 도색하여야 한다. 기존의 내식성 향상을 위한 크로메이트 처리액에 포함된 6가 크롬은 인체 위험성 때문에 다양한 규제에 의하여

****† 이광호(교신저자) : 부경대학교 대학원 학연협동기계공학(현 대우해양조선 특수선 사업부)

E-mail : LKH09BROTHER@naver.com, Tel : 055-735-8636

*남기우 : 부경대학교 재료공학과

**정희록 : ㈜프리폴

***안병건 : 한국폴리텍대학 부산캠퍼스

****† Kwang-Ho Lee(corresponding author) : UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering, Graduate School, Pukyong National University(present Daewoo Shipbuilding & Marine Engineering Co. Ltd.).

E-mail : lkh09@dsme.co.kr, Tel : 055-735-8636

*Ki-Woo Nam : Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.

**Hee-Rok Jeong : Prepoll Co. Ltd.

***Byung-Gun Ahn : Busan Campus, Korea Polytechnics.

사용이 금지되었다. 이러한 규제에 대응하기 위한 크로메이트 대체를 위하여 Cr³⁺ 크로메이트,¹⁻⁴⁾ Cr-free,^{5,6)} 무기 또는 유기계 피막처리⁷⁻¹¹⁾ 등의 친환경 방청 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹²⁾ 또한 아연도금강판에 6가 크롬 코팅을 대체할 코팅 용액을 개발하여 부착성, 안정성 및 내식성 등의 연구가 실시되었으며,¹³⁻¹⁵⁾ Ti 아몰퍼스가 함유된 유/무기 하이브리드 크롬 프리 코팅 용액을 개발하여, 냉간압연강판의 내식성도 평가하였다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 그리고 저자들이 발표한 연구에서 SiO₂ 폴리실리케이트 7 wt.%, 멜라민 3 wt.%가 가장 우수한 내식성을 나타내었다.¹⁹⁾

본 연구는 우레탄 용액, 우레탄에 SiO₂ 폴리실리케이트를 합성한 용액 및 우레탄에 SiO₂ 폴리실리케이트와 멜라민을 합성하여, 제조한 유/무기 하이브리드 용액을 자동차용 냉연 강판에 도포하여, 내식성을 평가하였다.

2. 재료 및 실험방법

본 연구에 사용한 재료는 자동차의 외판에 널리 사용되는 두께 1 mm의 냉연 강판 SPCC, 냉연 고장력강판 SPFC590과 SPFC780이다. 자동차용 강판인 SPCC, SPFC590 및 SPFC780의 기계적 성질 및 화학적 성분은 Table 1과 2에 나타낸다. 염수분무 시험편의 크기는 KS D 9502 규정의 150 × 70 mm보다 약간 큰 160×85 mm이다. 이것은 염수분무 시험을 할 때 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위하여 테이핑 처리를 위한 것이다. 실험에 사용한 냉연 강판은 탈지제를 사용하여, 기름을 제거한 후, 이소프로판올에서 5 분간 초음파 세척하였다.

코팅 용액은 우레탄 수지, SiO₂ 폴리실리케이트 및 멜라민(경화제)을 증류수와 에탄올에 합성하여

Table 1 Mechanical properties

	σ_y (MPa)	σ_U (MPa)	ϵ (%)
SPCC	167.7	306.0	47
SPFC590	512.9	640.4	25
SPFC780	519	807	27

제조한 것이다. Fig. 1은 (a) SiO₂ 폴리실리케이트와 (b) 코팅액 제조 공정을 나타낸다. Table 3은 사용한 용액의 조성 성분을 나타낸다.

코팅은 습도막 두께가 6.86 μm 인 바코터(bar coater) 3호를 사용하였다. 이때 경화된 코팅층의 두께는 습도막의 두께 x 코팅액의 고형분으로 계산한다. 코팅의 경화조건은 경화온도 463 K에서 경화시간 1~3분으로 하였다.

Table 2 Chemical compositions (%)

	C	Si	Mn	P	S
SPCC	0.0023	0.003	0.1	0.015	0.005
SPFC590	0.0836	0.185	1.863	0.02	0.005
SPFC780	0.1393	1.023	2.102	0.0118	0.003

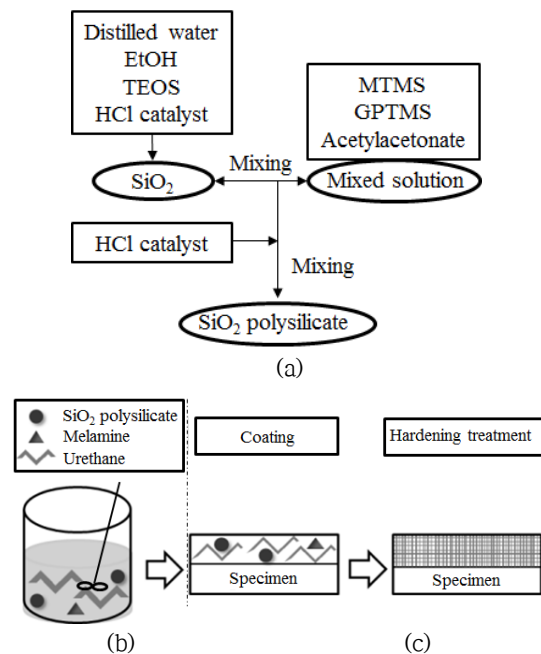


Fig. 1 Manufacturing process of (a) SiO₂ polysilicate, (b) Coating solutions, and (c) Production method of organic/inorganic hybrid coating layer

염수분무시험은 코팅된 냉연 강판의 내식성을 평가하기 위하여 염수 분무 시험기(ATS-SST900)를 사용하였다. 용액 및 경화 시간에 따른 내식성

을 비교하기 위하여 코팅 시험편은 각 조건 3개씩 사용하였으며, 내식성 평가는 KS D 9502의 규정에 따랐다. 코팅된 시험편은 챔버 내의 45° 기울어진 거치대에 설치하고, 챔버의 온도를 35±2 °C로 유지하면서 5%의 NaCl 중성 염수를 분무하여 실험을 실시하였다. SPCC와 SPFC590 시험편은 7시간 관찰하였으며, SPFC780 시험편은 96시간 관찰하였다. 시험편의 내식성 평가는 촬영한 사진으로 초기 부식의 발생시간과 부식의 넓이로 판단하였다. 평가는 모눈 종이법으로 하였다. Fig. 2는 염수분무 시험의 흐름도이다.

Table 3 Organic/inorganic hybrid coating solutions by additive of SiO₂ polysilicate and melamine (wt.%)

	U	US ₇	US ₇ M ₃
Distilled water	53	49.5	48
EtOH	28	22.5	21
SiO ₂ polysilicate	-	7	7
Urethane resin	21	21	21
Melamine	-	-	3

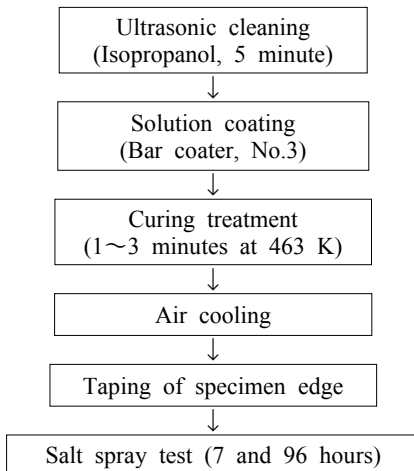


Fig. 2 Flow chart of salt spray test

부착성 평가는 코팅한 시험편에 10×10 mm 면적에 커터를 사용하여 1 mm 간격으로 100칸의 바둑판무늬가 되도록 선을 긋고 3M 테이프를 이

용하여 시험편 표면에 붙였다 떼어내었다. 이 때 코팅층의 박리 여부로 부착성을 평가하였다. 내습성 평가는 끓는 물에 시험편을 침수시켜 1시간 동안 가열하였다. 그 후 시험편을 꺼내어 물기를 제거하고, 서냉시킨 후 코팅층의 부풀음 및 변색을 관찰하였다. 내습성 평가는 내식성 시험에서 얻어진 최적코팅 조건의 시험편으로 실시하였다. 코팅층의 문지르기 특성은 면봉에 에틸알코올을 적신 후, 30회 문질러 표면의 색변화를 관찰하였다. 내굴곡성은 3분 경화한 시험편을 180° 굽혀서, 코팅층의 크랙 및 박리 등 발생 유무를 관찰하였다. 내식성 평가에서 코팅층은 코팅액의 조성에 따라서 부식 발생 정도가 다르게 나타났다. 이와 같은 이유를 규명하기 위하여 코팅층을 SEM으로 촬영하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염수분무에 의한 내식성

Table 3과 같은 조성의 용액이 냉연 강판의 내식성에 미치는 영향을 검토하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 대표적으로 US₇M₃ 용액으로 (a) SPCC, (b) SPFC590, (c) SPFC780에 코팅하여 염수분무시험을 실시한 것이다. 염수분무시험은 SPCC와 SPFC590에서 7시간, SPFC780에서 96시간 실시하였다. 용액에 관계없이 부식은 경화 시간이 증가할수록 적게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

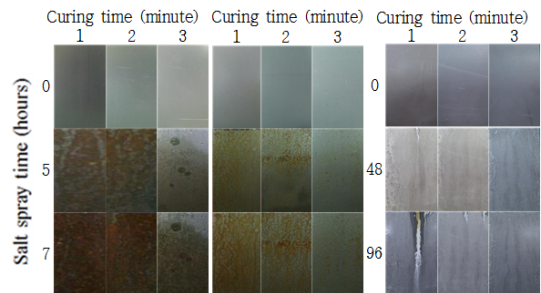


Fig. 3 Appearance from salt spray test of US₇M₃ solution coating. (a) SPCC, (b) SPFC590, (c) SPFC780

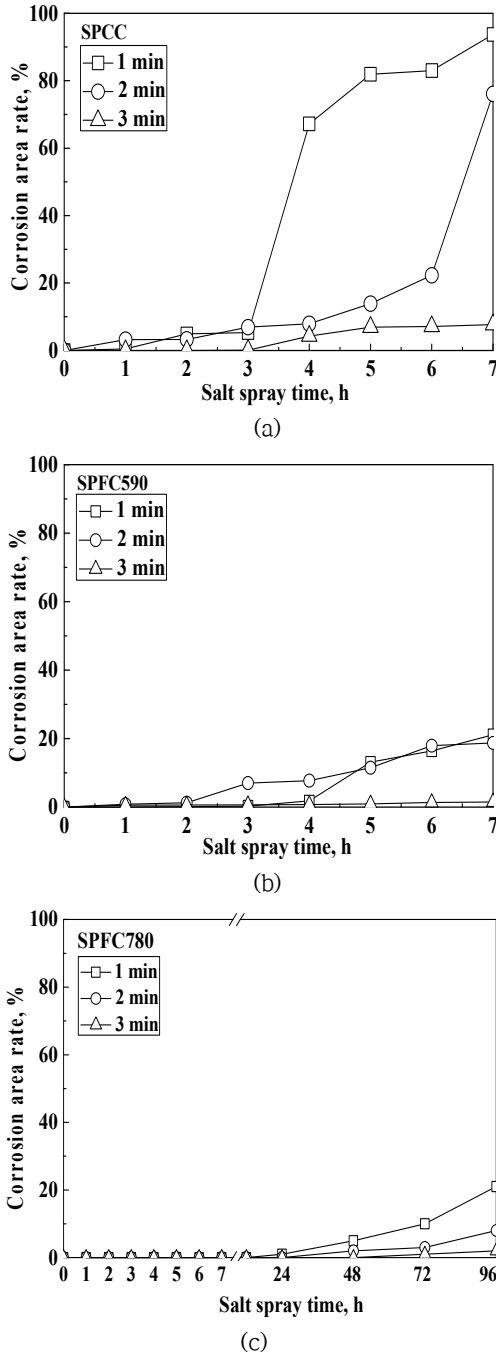


Fig. 4 Relationship between salt spray time and corrosion area rate in US7M3 solution coating specimen. (a) SPCC, (b) SPFC590, (c) SPFC780

Fig. 4는 SPCC, SPFC590, SPFC780 강판에 US₇M₃ 용액을 코팅한 시험편의 염수분무 시간과 부식 면적율과의 관계를 각각 나타낸다.

Fig. 4(a) SPCC의 1분 경화 시험편은 7시간에서 약 90% 이상의 부식면적율을 나타내었지만, 2분 경화 시험편은 7시간에서 약 75%를 나타내었다. 반면 3분 경화 시험편은 7시간에서 약 7.7%의 부식면적율을 나타내었다. Fig. 4(b) SPFC590의 1분 및 2분 경화 시험편은 7시간에서 약 20% 정도의 부식면적율을 나타내었으나, 3분 경화 시험편은 7시간에서 약 1.5%의 매우 작은 부식면적율을 나타내었다. Fig. 4(c) SPFC780의 1분 경화 시험편은 48시간에서 약 5% 정도의 부식면적율을 나타내었으나, 그 후 급격하게 부식이 발생하여 96시간에서 약 25%의 부식면적율을 나타내었다. 2분 경화 시험편은 48시간까지 부식이 거의 발생하지 않았으며, 96시간에서 약 7% 정도의 부식면적율을 나타내었다. 한편 3분 경화 시험편은 96시간에서 약 1.5%의 부식면적율을 나타내어, 우수한 내식성을 나타내었다. US₇M₃ 용액을 코팅한 시험편은 U 용액과 US₇ 용액의 코팅 시험편보다 부식면적률이 매우 적었다.

이것으로부터 우레탄 용액 만 코팅하는 것보다 SiO₂ 폴리실리케이트를 첨가하는 것이 더 우수하였다. 더욱이 경화제인 멜라민을 첨가하였을 때 부식면적률이 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 4 Corrosion area rate in 7 and 96 hours of salt spray time

Speci.	Ct Solution	Solution			Remarks
		1 min	2 min	3 min	
SPCC	U	71.2	68.5	57.1	7 hours
	US ₇	93.8	89.5	78.7	
	US ₇ M ₃	93.7	76.1	7.7	
SPFC590	U	78.8	72.0	66.6	7 hours
	US ₇	68.3	64.2	63.2	
	US ₇ M ₃	21.0	18.7	1.5	
SPFC780	U	97.0	82.6	72.1	96 hours
	US ₇	22.0	17.2	7.6	
	US ₇ M ₃	23.3	7.4	1.2	

Ct : Curing time

Table 4는 U, US₇, US₇M₃ 용액을 코팅하여 염수 분무 7시간(SPCC와 SPFC590) 및 96시간(SPFC780)에서 부식면적률을 나타낸 것이다.

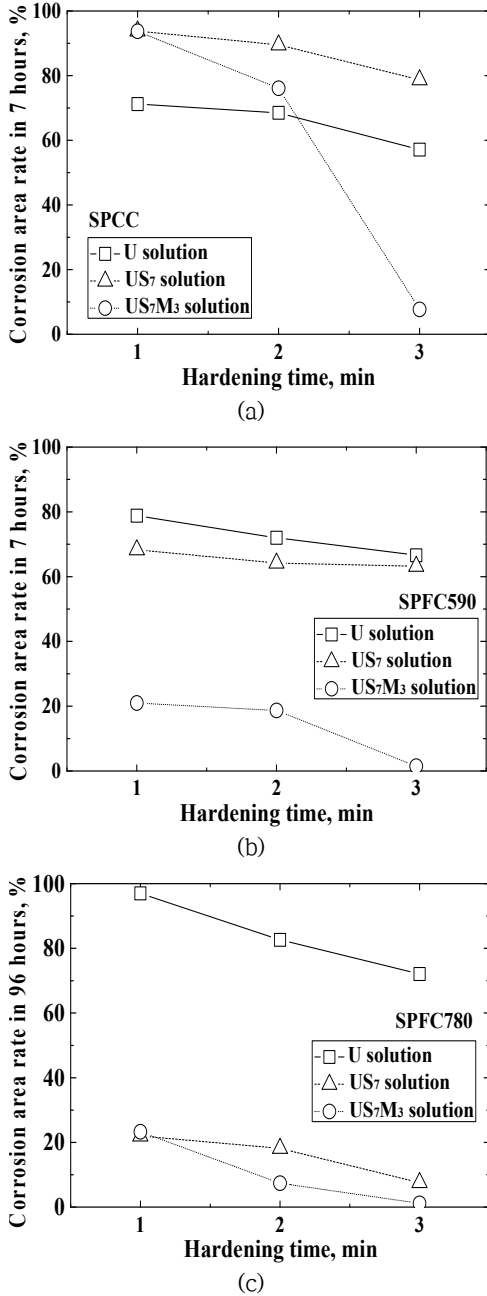


Fig. 5 Relationship between corrosion area rate and hardening time. (a) SPCC, (b) SPFC590, (c) SPFC780

Fig. 5는 Table 4를 그래프로 나타낸 것이다. 이 그림에서 (a)는 SPCC, (b)는 SPFC590, (c)는 SPFC780의 결과이다. (a) SPCC에서 U 용액은 경화 시간 1분, 2분 및 3분의 부식면적률이 각각 71.2%, 68.5% 및 57.1%로 완만하게 감소하였다. 그러나 SiO₂ 폴리실리케이트를 합성한 US₇ 용액은 U 용액보다 부식면적률이 30% 이상 많이 나타났다. 이것은 우레탄과 SiO₂ 폴리실리케이트와의 계면에 틈이 발생하여 부식이 많이 나타난 것이라 판단된다. US₇M₃ 용액은 Fig. 4에서 설명하였듯이 경화 시간의 증가에 따라서 부식 면적율이 현저하게 감소하였으며, 경화 시간 3분에서 약 7.7%의 부식면적률을 나타내었다. (b) SPFC590에서 U 용액과 US₇ 용액은 경화 시간 1분, 2분 및 3분에서 거의 비슷한 부식면적률을 나타내었으며, US₇ 용액은 SPCC보다 SPFC590에 내식성이 있는 것으로 나타났다. 그리고 US₇M₃ 용액은 경화 시간 1분, 2분 및 3분에서 우수한 내식성을 나타내었다. 특히 경화시간 3분은 약 1.5%의 부식면적률을 나타내었다. (c) SPFC780에서 U 용액은 경화 시간 13분에서 97%의 부식면적률을 나타내고, 3분에서 약 72%를 나타내었다. 그러나 US₇ 용액은 현저한 내식성을 나타내어, U 용액보다 경화 시간 1분, 2분, 3분에서 각각 약 440%, 약 480%, 약 955%의 내식성이 증가하였다. US₇M₃ 용액은 경화 시간의 증가와 더욱 우수한 내식성을 나타내어, U 용액보다 경화 시간 1분, 2분, 3분에서 각각 약 420%, 약 1,120%, 약 6,000%의 내식성이 증가하였다.

앞에서 설명한 것과 같이 US₇M₃ 용액은 SiO₂ 폴리실리케이트 및 우레탄 수지의 합성에 멜라민 경화제가 가교 역할을 하였기 때문에, 경화 시간 3분에서 우수한 내식성을 나타내었다. 또한 US₇M₃ 용액은 인장강도가 큰 재료일수록 내식성이 우수한 것을 알 수 있었다.

3.2 코팅층 특성

3종류 용액의 부착성, 내비등수성, 문지르기, 내굴곡성 및 SEM에 의한 표면관찰은 SPCC, SPFC590 및 SPFC780에 코팅하여, 463 K에서 3분 경화 처리하여 평가하였다.

부착성의 결과는 Fig. 6에 나타난다. 3종류의 용액은 세 종류의 냉연강판에서 박리가 전혀 발생하지 않아, 부착성은 3 종류의 자동차용 냉연강판에 대하여 매우 양호하였다.

U 용액에 의한 내비등수성의 대표적인 결과는 Fig. 7에 나타난다. U용액 코팅 시험편을 1시간 동안 끓인 후, 표면의 변화를 관찰한 것이다. 3종류의 코팅 표면은 전혀 변화가 없었다. US₇ 및 US₇M₃ 용액에 의한 코팅층도 변화가 없었다.

문지르기는 냉연 강판에 3종류의 용액을 코팅하고, 면봉에 에틸알코올을 적신 다음 30회 문질러 표면의 색변화와 부풀음을 관찰하였다. US₇M₃

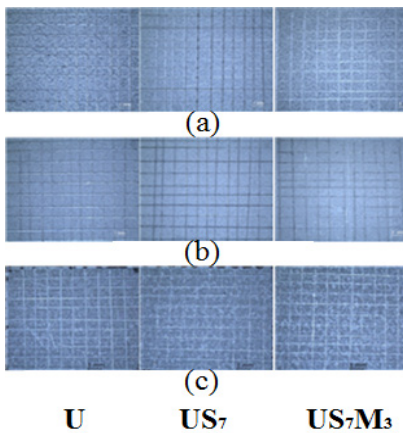


Fig. 6 Results from adhesion test. (a) SPCC, (b) SPFC590, (c) SPFC780

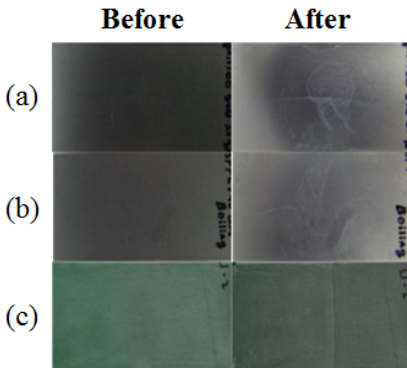


Fig. 7 Results from boiling water resistance test using U solution. (a) SPCC, (b) SPFC590, (c) SPFC780

용액을 SPFC780에 코팅한 대표적인 결과를 Fig. 8에 나타난다. US₇M₃는 색변화가 약간 나타났지만, 비교적 양호하였으나, U와 US₇은 색변화가 많이 나타났다.

굴곡성은 180° 굽혀서, 코팅 표면의 균열 및 박리 등의 발생 유무를 관찰하였다. SPFC780 강판에 3종류의 용액의 결과를 Fig. 9에 나타난다. 3종류의 용액은 SPFC780에서 균열이나 박리가 전혀 발생하지 않았다. 2종류의 강판에서도 아무 변화가 없었다.

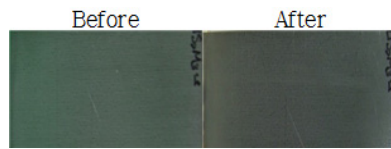


Fig. 8 Results from rubbing test of coated SPFC780 using US₇M₃ solution.

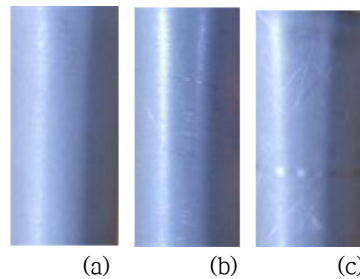


Fig. 9 Results from bending resistance test of SPFC780. (a) U, (b) US7, (c) US₇M₃

용액에 의한 표면 상태를 관찰하기 위하여, 냉연 강판에 3종류의 용액을 코팅하고, 463 K에서 3분 경화한 것을 SEM으로 촬영하였다. 그 결과를 Fig. 10에 나타난다. 우레탄 용액인 U와 우레탄에 SiO₂ 폴리실리케이트를 혼합한 US₇ 용액은 표면이 울퉁불퉁하여 미세한 결함이 많은 것으로 나타났다. 우레탄에 SiO₂ 폴리실리케이트 및 멜라민을 혼합한 US₇M₃ 용액은 유/무기 하이브리드 코팅층은 층 내부에 정교한 분자 가교 구조를 만들어, 표면이 매끈하게 나타났다. 이러한 외관은 물에 의하여 부풀지 않는 강한 코팅층을 만들기 때문에 내식성이 우수하다.

유/무기 하이브리드 코팅층은 층 내부에 정교한 분자 가교 구조를 만든다. 유/무기 하이브리드 코팅층은 치밀한 친수성/소수성 제어에 의하여 표면 방향으로 배열한다. 이러한 구조는 Fig. 11과 같은 코팅층을 형성한다. 그림에서 우레탄과 SiO₂ 폴리실리케이트가 결합하여 표면 방향으로 배열하고, 멜라민이 가교 구조를 만든다. 이와 같은 정교한 분자 가교는 물에 의하여 부풀지 않는 강한 코팅층을 만든다. 즉 하이브리드로 융합된 유기 및 무기 물질은 정교한 분자 가교 구조를 형성하여, 고강도 코팅층을 만든다.²⁰⁾

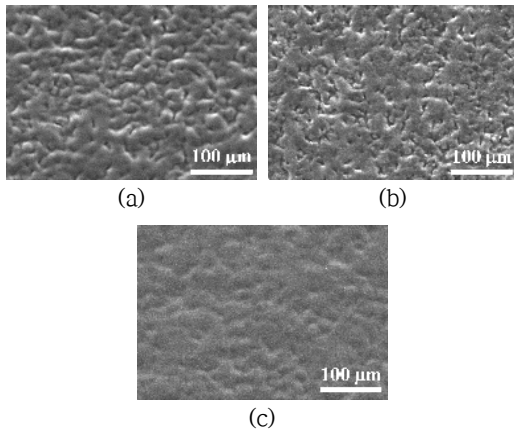


Fig. 10 SEM image of coatings Surface. (a) U solution, (b) US₇ solution, (c) US₇M₃ solution

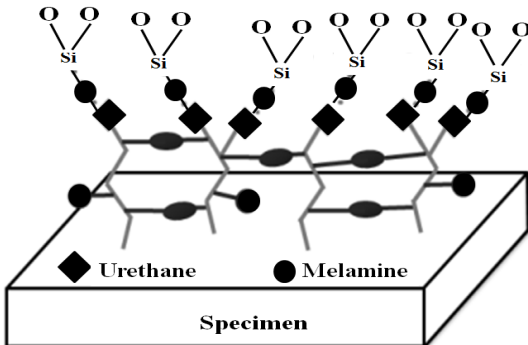


Fig. 11 Image of organic/inorganic hybrid coating layer

5. 결 론

본 연구는 우레탄 용액(U), 우레탄에 SiO₂ polysilicate를 합성한 유/무기하이브리드 용액(US₇), 우레탄에 SiO₂ polysilicate 및 Melamine을 첨가한 유/무기하이브리드 용액(US₇M₃)을 개발하여, 3종류의 냉연 강판에 대한 내식특성을 평가하였다.

(1) U 및 US₇ 용액은 부식이 많이 발생하였으나, 멜라민을 첨가한 US₇M₃ 용액은 강의 종류에 관계없이 내식성이 우수하였다. 또한 내식성은 인장강도에 의존하는 것으로 나타났다.

(2) 코팅층의 외관은 U 용액 및 US₇ 용액은 표면이 울퉁불퉁하고, 미세 결합이 많은 것으로 나타났다. 그러나, US₇M₃ 용액은 코팅층 내부에 정교한 분자 가교 구조를 만들어, 표면이 매끈하게 나타났다.

(3) 부착성, 내비등수성, 문지르기 및 내굴곡성은 U 용액, US₇ 용액 및 US₇M₃ 용액에 대하여 우수한 특성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학연협력 기술개발사업(기업부설연구소 신규설치)(No. C0268714)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. S. W. Kim and C. T. Lee, 2006, "Environment-friendly Trivalent Chromate Treatment for Zn Electroplating", Journal of The Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 17, No. 5, pp. 433-442.
2. C. T. Lee, 2007, "Enlargement of Anti-corrosion of Zinc Plating by the Trivalent Chromium Sulfate Conversion Coating", Journal of The Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, No. 3, pp. 296-302.

3. M. Kim, J. J. Lee, D. Y. Kim, S. U. Park and S. C. Kwon, 2004, "The Trend of Study of Echo-Friendly Hard Trivalent Chromium Deposition", *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, Vol. 37, No. 3, pp. 179-184.
4. F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi and P. L. Bonora, 2005, "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 52, pp. 271-279.
5. C. Müllera, M. Sarreta, E. Garcia and J. A. Ortega, 2004, "Cr-Free Passivation on ZnNi Alloys", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, pp. C149-C154.
6. E. N. Michael and P. B. Gordon, 2004, "Mg-rich coatings: A new paradigm for Cr-free corrosion protection of Al aerospace alloys", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 1, No. 2, pp. 69-80.
7. H. J. Kim, 1993, "Development of Anti-Finger Printed EGI Steel Sheet With High Corrosion Resistance", *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, Vol. 26, No. 6, pp. 307-315.
8. J. B. Bajat, V. B. Miskovic-Stankovic, N. Bibic, D. M. Drazic, 2007, "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel", *Progress in Organic Coating*, Vol. 58, pp. 323-330.
9. D. Wang and P. B. Gordon, 2009, "Sol-gel coatings on metals for corrosion", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 64, pp. 327-338.
10. J. H. Steven, C. Lowe, T. M. James and F. W. John, 2005, "Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, pp. 104-112.
11. M. L. Zheludkevich, S. I. Miranda and M. G. S. Ferreira, 2005, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *J. Mater. Chem* Vol. 15, pp. 5099-5111.
12. N. U. Cho, J. W. Jeon and J. H. Jeon, 2001, "Development trends in alternative technologies for chromate treatment", *RIST Research Paper*, Vol. 15, No. 1, pp. 108-113.
13. H. S. Seo, H. J. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion resistance of galvanized iron by treating modified Si organic/inorganic hybrid coating solution", *J. Ocean Engineering and Technology*, Vol. 25, No. 1, pp. 32-38.
14. H. S. Seo, H. H. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion resistance of zinc coating steel coated Cr-free coating solution according to the heat treatment time", *J. Ocean Engineering and Technology*, Vol. 24, No. 5, pp. 67-74.
15. H. S. Seo, H. J. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion resistance according to the heat treatment temperature of Cr-free coating solution on zinc coated steel", *J. Ocean Engineering and Technology*, Vol. 24, No. 5, pp. 60-66.
16. K. W. Nam, J. R. Kim and C. M. Choi, 2011, "Corrosion resistance of cold rolled steel coated organic/inorganic hybrid coating solution according to the heat treatment temperature", *J. Ocean Engineering and Technology*, Vol. 25, No. 6, pp. 56-59.
17. J. R. Kim, C. M. Choi and K. W. Nam, 2012, "Corrosion resistance of cold rolled carbon steel by treating organic/inorganic hybrid coating solution", *Transactions of The KSME(A)*, Vol. 36, No. 4, pp. 405-412.
18. K. W. Nam, J. R. Kim and C. M. Choi, 2013, "Corrosion resistance characteristics of cold rolled steel by Cr-free green organic/inorganic hybrid coating solution", *J. Ocean Engineering and Technology*, Vol. 27, No. 2, pp. 33-38.

19. S. Y. Lee, K. H. Lee, H. R. Jeong and K. W. Nam, 2015, "Corrosion Resistance by Organic-inorganic Hybrid Solution for Cold Rolled Steel of SPCC and SPFC590 for Automobile", Journal of The Korean Society for Power System Engineering, Vol. 19, No. 5, pp. 38-44.
20. S. Yamasaki, S. Tanaka, M. Fukuda, Y. Murayama, Y. Kondo, H. Ogasawara and O. Uchida, 2010, "Development of the Organic-inorganic Hybrid Super-hydrophilic Layer", Fujifilm Research & Development, No. 55, pp. 29-32.