

아연도금강판의 방식을 위한 새로운 방청안료인 이온 교환된 제올라이트의 방청 성능

김정택 · 정호수 · 유상수* · 이근대** · 박종명†

포항공과대학교 철강대학원
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31
*포스코강판

790-705 경북 포항시 남구 장흥동 470

**부경대학교 공업화학과

608-739 부산시 남구 용당동 산 100

(2011년 3월 9일 접수, 2011년 4월 4일 채택)

Anti-Corrosion Performance of the Novel Pigment, Ion-Exchanged Zeolite for the Protection of Galvanized Steel

Jung-Teag Kim, Ho-Su Jeong, Sang-Su Ryu*, Gun Dae Lee** and Jong Myung Park†

Graduate Institute of Ferrous Technology, Postech, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea

*POSCO Coated & Color Steel Co., Ltd., 470 Janghung-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-705, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 9 March 2011; accepted 4 April 2011)

요 약

내부식성이 강화된 새로운 방청안료를 개발하기 위한 연구의 일환으로, 본 연구에서는 높은 내부식성을 제공하는 아연 및 세륨 이온 교환된 제올라이트를 도입하였다. 그리고 이온교환 제올라이트를 이용하여 프라이머 도료 제조 및 도장을 수행한 후, 그것의 방청성능을 측정하였다. 도장을 위한 금속 기재는 아연도금(galvanized, GI) 강판이었고, 도장된 강판의 방청성능은 electrochemical impedance spectroscopy(EIS)와 scanning vibrating electrode technique(SVET)으로 측정되었다. EIS 및 절단면의 내부식성을 확인하기 위한 SVET 측정으로부터 세륨이온 교환된 제올라이트가 가장 높은 효율을 제시하였고, 아연 및 세륨 이온 교환된 제올라이트의 경우 GI 강판에 대하여 cathodic 부식 방지제로 기여함을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, zinc or cerium exchanged zeolite was introduced to develop a novel anti-corrosion pigment. The primer paint was made using them and was coated on galvanized(GI) steel. The anti-corrosion performance was measured using electrochemical impedance spectroscopy(EIS). And scanning vibrating electrode technique(SVET) was employed to observe the cut-edge corrosion process of the coated GI steel. From EIS and SVET results, it could be confirmed that Ce ion-exchanged zeolite showed the anti-corrosion performance higher than Shieldex C303 and Zn ion-exchanged zeolite. Finally, it was found that metal ion-exchanged zeolite may provide new possibility as the smart cathodic corrosion inhibitor delivery systems on galvanized steels.

Key words: Galvanized Steel, EIS, SVET, Primer, Zeolite

1. 서 론

최근 선도장강판(pre-painted or coil-coated steel)이 건축 및 가전 산업에 다양하게 응용되고 있으며, 강판에 프라이머(primer) 및 탑코트(top coat) 도료를 선도장함으로써 제조된다[1,2]. 하지만 선도장강판의 경우 가공공정이 도장 후에 시행되기 때문에 절단면(cut-edge)에 강판기재가 노출되어 직접적으로 부식이 일어난다[1,3,4]. 따라서

이러한 절단면 부식 현상을 방지하고 내부식성 향상을 위한 기술이 요구되어진다[5].

절단면 부식 현상을 방지하고자 Bohm 등[3]은 다가의 금속이온이 이온 교환된 광물을 이용한 새로운 개념의 방청안료를 제시하였다. 일반적으로 다가금속이온(M^{m+})이 부식 환경 하에서 난용성 수산화물($M(OH)_n$)을 형성함으로써 cathodic 부식 방지제로 작용하는 것이 알려져 있다. 이러한 원리에 따라 방청성이 높은 금속이온을 이온교환 기질에 삽입함으로써 절단면 부식 방지가 가능한 것으로 언급하고 있다. 따라서 Bohm은 벤토나이트(bentonite)에 칼슘 및 세륨을 이

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongpark@postech.ac.kr

온 교환하여 그 방식성능을 측정된 결과, 칼슘 <세륨 <크롬 순으로 방식성을 제시하였고, 절단면에 대한 도막의 박리의 저항성은 크롬 > 칼슘 > 세륨 순으로 나타난다고 언급하였다.

Defloriam 등[6]과 Williams 등[7]은 칼슘이온 교환된 실리카, 상업명으로 shieldex가 어떤 특정한 환경에서 기존의 크롬산(chromate, CrO_4^{2-}) 염과 비슷한 방청수준을 제시한다고 보고한 바 있다. Shieldex의 방식 기구는 실리케이트 음이온이 용해된다는 것을 가정한다. 먼저 도장면이 부식 환경에 노출되어 도장면이 물을 흡수하고, shieldex의 칼슘이온이 수소이온과 이온 교환됨에 따라 칼슘이온이 방출된다. 이렇게 방출된 두 종의 이온이 금속 기재 방향으로 확산되고 침전되어 부식 방지에 기여하게 된다. 뿐만 아니라 방출된 두 이온 종은 고분자 도막 내에 존재하는 기공에 침전되어 강판에 대한 도막의 방어(barrier) 기능도 강화시킨다[6].

기존의 크롬산은 높은 내식성을 제공하기 때문에 크롬산스트론튬(strontium chromate, SrCrO_4)과 같은 화합물이 방청안료로서 많이 사용되었다. 하지만 그것의 강한 독성 때문에 크롬산 계열의 안료를 대체할 수 있는 방청안료의 개발에 대한 연구가 약 10년 전부터 진행되어 왔다[1-3,6-9]. 그것의 대안으로 상기에 제시된 바와 같이 이온교환안료(ion-exchange pigment)가 기존 크롬산 계열의 안료를 대체하면서 동시에 절단면에 대한 부식 방지에도 기여할 수 있음을 상기문헌[3,6,7]으로부터 확인할 수 있었다.

그리고 문헌[10-14]으로부터 크롬산 화성피막처리(conversion coating)를 대체하기 위해 제올라이트 화성피막처리를 이용한 몇 가지 사례를 확인할 수 있었다. 그리고 Cai와 Yan[13]은 향후 제올라이트 계열의 안료가 크롬산 계열의 안료를 대체할 수 있으며, 더 나아가 제올라이트 계열의 안료에 대한 상업화가 진행될 것이라고 언급하고 있다.

따라서 내부식성이 강화된 새로운 방청안료를 개발하기 위한 연구의 일환으로, 본 연구에서는 아연 및 세륨이 이온 교환된 제올라이트를 도입하였다. 그리고 합성된 이온교환 제올라이트를 이용하여 프라이머 도료 제조 및 도장을 수행한 후, 그것의 방식성능을 측정하였다. 도장을 위한 금속 기재는 아연도금(galvanized steel, GI) 강판이었고, 도장된 강판의 방식성능은 electrochemical impedance spectroscopy(EIS)와 scanning vibrating electrode technique(SVET)으로 측정되었다. 그리고 아연 및 세륨 이온 교환된 제올라이트와 Shieldex C303를 이용하여 개별적으로 도료를 제조하여 도장한 후 이온 교환된 제올라이트와 비교분석하였다.

2. 실험

2-1. Zeolite의 이온 교환

본 연구에서 이온교환 기질로 사용된 제올라이트는 JST-MS40F였고, 아연이온 교환된 제품과 함께 (주)지심테크로부터 제공받았다. 세륨이온 교환된 제올라이트는 cerium(III) chloride heptahydrate (Aldrich)로 직접 이온교환을 수행하였다.

제올라이트에 대한 세륨의 이온교환은 Haron[15]의 보고서에 제시된 방법으로 수행하였다. 그의 보고서로부터 이온 교환이 90 °C에서 수행될 때 가장 높은 이온 교환 효율을 제시함을 확인할 수 있었고, 본 연구에서도 이온교환반응 조건을 90 °C, 36시간으로 선택하였다. 실험은 0.1 M의 세륨 용액 45 mL 당 투입되는 JST-MS40F의 양을 변화시키면서 수행되었다. 이온교환율은 252 nm의 흡수파장에서 UV-가시광선 분광광도기(UV-visible spectroscopy)를 이용하여

Table 1. The formulation of the primer used in this study

	Product Name	Solid %	content [wt%]
Mill base	Polyester resin	60	20.81
	3-ethoxypropanoic acid ethyl ester	0	6.03
	Kocosol #150	0	6.03
	CAB-O-SIL® M-5	100	0.21
	Tronox CR-826	100	3.29
	Anti-corrosion pigment*	100	8.67
	ASP-200	100	14.24
Let down	Polyester resin	60	23.86
	Desmodur® BL3175A	75	7.03
	Kocosol #150	0	3.60
	dibutyl tin dilaurate	0	0.26
	Syloid® C807	100	0.21
	3-ethoxypropanoic acid ethyl ester	0	5.64
	Modaflow® resin	0	0.11

*The added amount of Zn-zeolite, Ce-zeolite or Shieldex C303 and Anti-col Yellow.

확인하였다. 이온교환반응 종료 후 상온에서 여과 및 수세를 수행하였다. 수세 시 여액에 포함된 세륨이온의 농도를 5.2×10^{-4} M 이하의 수준까지 증류수로 세척하였으며, 60 °C에서 24 시간 동안 건조함으로써 세륨이온 교환된 제올라이트를 획득할 수 있었다. 마지막으로 X선 형광분석법(X-ray fluorescence, XRF)으로 제올라이트에 포함된 세륨의 양을 정량하였다.

2-2. 도장

방청안료로서 본 연구에서 사용한 아연 및 세륨 이온 교환된 제올라이트와 현재 상용화된 Shieldex C303을 개별적으로 부가하여 프라이머 도료를 제조하였으며, 그 도료의 배합비는 Table 1에 제시하였다. 도막형성요소(Binder)로 사용된 폴리에스테르 수지는 PPG Korea로부터 제공받았으며, 경화제는 blocked hexamethylene diisocyanate(Desmodur BL3175A)를 사용하였다.

도장 소재는 도금량 180 g/m² 및 두께 0.8 mm의 GI 강판을 사용하였고, 도장은 전처리와 프라이머 모두 바코터(bar coater)로 수행되었다. 전처리는 입시화학의 무크롬형 알칼리계 전처리제인 NC-COAT #3300을 사용하여 60~80 mg/m²로 도막을 형성시켰고 PMT는 75~85 °C였다. 그리고 연속적으로 프라이머 도장을 시행하였고, 여기서 프라이머 형성 조건은 PMT 232 °C와 도막 두께 15 µm이었다. 그리고 도막 두께는 QNix 8500(AUTOMATION Dr. NIX GmbH & Co.)을 사용하여 측정하였다.

2-3. 방식성능 평가

내식성 평가는 EIS 및 SVET를 사용하여 평가하였다. EIS는 3.0 wt% 염수 분위기에서 30 mV의 전압을 입력하여 10^{-3} ~ 10^5 Hz의 파장으로 측정하였다. 절단면의 내식과정을 확인하기 위해 SVET이 사용되었고, 0.1 M의 염화나트륨 용액에서 1 시간 간격으로 측정하였다. 이때 SVET 탐침과 시편 사이의 간격은 200 µm이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Zeolite의 이온교환

본 연구에서는 먼저 이온교환반응을 진행하여 세륨이온 교환된 제

Table 2. The results of cerium ion-exchange reaction

Zeolite Concentration [kg/L]	Amount of Loaded Cerium		Ion-exchange Ratio [wt%]	XRF Analysis Result [g Ce ³⁺ /g (Si + Al)]
	[mol/kg]	[wt ratio]		
0.044	1.403	0.197	62	0.616
0.078	1.237	0.173	96	0.516
0.111	0.883	0.124	98	0.421

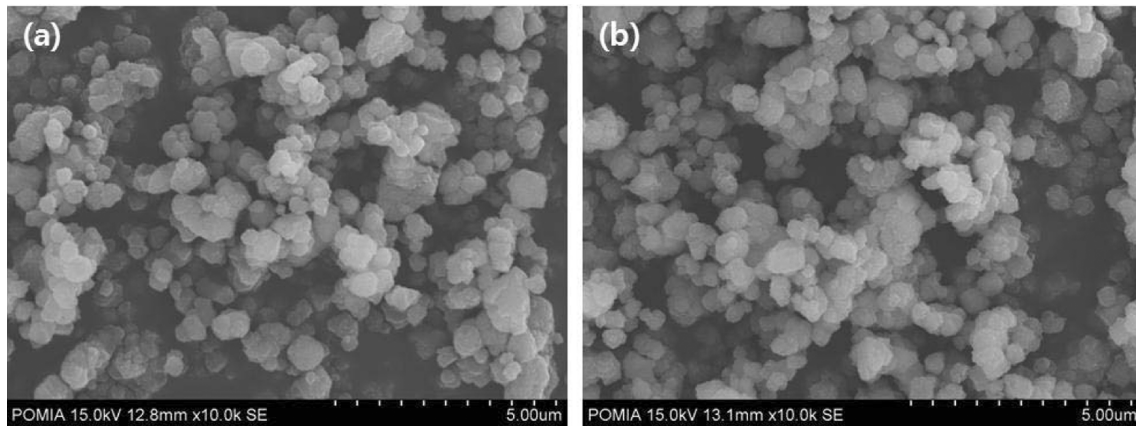


Fig. 1. SEM image of (a) MS-40F and (b) Ce-zeolite.

올라이트를 제조하였다. Table 2에 그 결과를 제시하였다. UV-가시광선 분광법 및 X선 형광 분석법을 통하여 농도(0.1 M)의 세류 용액에 대한 제올라이트 투입량)가 높아질수록 이온교환율이 높아지는 것을 확인할 수 있지만, 이온교환반응의 전환율(conversion)을 고찰할 경우 농도가 0.044 kg/L보다는 0.078 kg/L가 더 적당할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 이 조건에서 이온교환반응을 시행하여 세류이온 교환된 제올라이트를 제조하였다.

Fig. 1은 이온교환 기질로 사용된 제올라이트(MS-40F)와 세류이온 교환된 제올라이트의 전자 현미경(secondary electron microscopy, SEM) 사진을 제시한 것이다. MS-40F와 세류이온 교환된 제올라이트의 입자 크기는 1 μm 으로 거의 유사한 것으로 판명되었다.

3-2. EIS를 이용한 내부식성 평가

본 연구는 이하 본문에서 아연 및 세류 이온 교환된 제올라이트를 각각 Zn-zeolite 및 Ce-zeolite로 표기하였다. 프라이머 도료는 Table 1과 같이 Shieldex C303, Zn-zeolite 및 Ce-Zeolite와 방청안료 Anti-col. Yellow를 각각 동일한 양으로 투입하여 배합하였다.

Fig. 2에 부식방지제를 포함하는 프라이머가 도장된 GI 강판의 시간에 대한 Bode 선도를 제시하였다. Bode 선도로부터 급격한 위상각(phase angle)의 감소 구간을 확인할 수 있다. 이것은 물의 침투에 기인하여 정전용량이 급격하게 증가되어 발생하는 것으로 판단된다. Fig. 3은 시간에 대한 임피던스(impedance)를 제시한 것으로 초기에는 Zn-zeolite가 높은 임피던스를 제시하였으나, 이후에는 Ce-zeolite가 가장 높은 값을 제시하였다. 이러한 현상의 원인을 확인하기 위해 Nyquist 선도(Fig. 4)를 고찰하였다.

일반적으로 방청안료가 포함된 유기 도장된 강판의 경우 3 개의 시상수(time constant)를 가진다. 고주파 영역의 응답은 도막과 저주파 영역의 응답은 부식과 연관이 되고, 고주파와 저주파 사이에 방청안료의 영향에 기인하는 응답을 가진다[6,16]. 따라서 Fig. 4에 제

시된 바와 같이, Zn-zeolite를 제외한 나머지 시편의 경우 거의 겹쳐진 2 개의 반원(semicircle) 만을 제시하지만, Zn-zeolite의 경우 3 개의 반원을 제시하고 있다. 3개의 반원을 제시하는 Zn-zeolite의 경우 부식환경이 강판 표면 영역까지 확산되어진 것을 의미하는 것이다. 그러므로 다른 방청안료의 효과보다 Zn-zeolite가 더욱 빠르게 부식하는 것으로 결론내릴 수 있을 것이다. 또한 12일간 3 wt% sodium chloride 용액에 부식된 Zn-zeolite에서는 강판에 생성된 부식 생성물의 영향에 기인하여 그 영향성이 감소한 것으로 판단된다.

그리고 반원의 점진적인 겹침 현상은 도막에 존재하는 공극과 방청안료에 의해 발생하는 부식 생성물의 영향으로 보고된 바 있다[1]. 결론적으로 Nyquist 선도로부터 도막에 대한 내부식성이 Zn-zeolite보다 Ce-zeolite가 더 우수하다는 사실을 확인할 수 있었다.

Mansfield와 Tsai[17]는 45° 위상각에 대한 주파수를 파괴점 주파수(breakpoint frequency, f_b)라고 정의하였고, 이 주파수가 저주파일수록 도막의 박리에 대한 저항이 크다고 언급하고 있다. Fig. 5는 시간에 대한 파괴점 주파수에 대한 도해를 제시한다. 결론적으로 도막의 박리에 대한 저항성도 Ce-zeolite가 포함된 시편에서 가장 큰 값을 제시하고 있다. 그리고 이 결과는 Nyquist 선도에 대한 해석의 결과와도 일치하는 것으로 판단된다. Zn-zeolite의 경우 강판 영역까지 확산되었기 때문에 도막의 박리가 더욱 빠르게 진행되는 것이다.

이러한 결과들은 본 연구에서 개발한 금속이온 교환된 제올라이트를 방청안료로 활용할 수 있음을 제시하는 확실한 근거이다.

3-3. SVET를 이용한 절단면의 내부식성 평가

본 연구에서는 절단면 부식에 대한 영향을 고찰하기 위해 SVET를 이용하였다. SVET 측정을 위해 도막은 Table 1에 제시된 폴리에스테르 수지 및 경화제(Desmodur BL3175A)와 방청안료(Zn-zeolite, Ce-zeolite) 만으로 구성된 프라이머 도료를 제조하여 GI 강판에 도

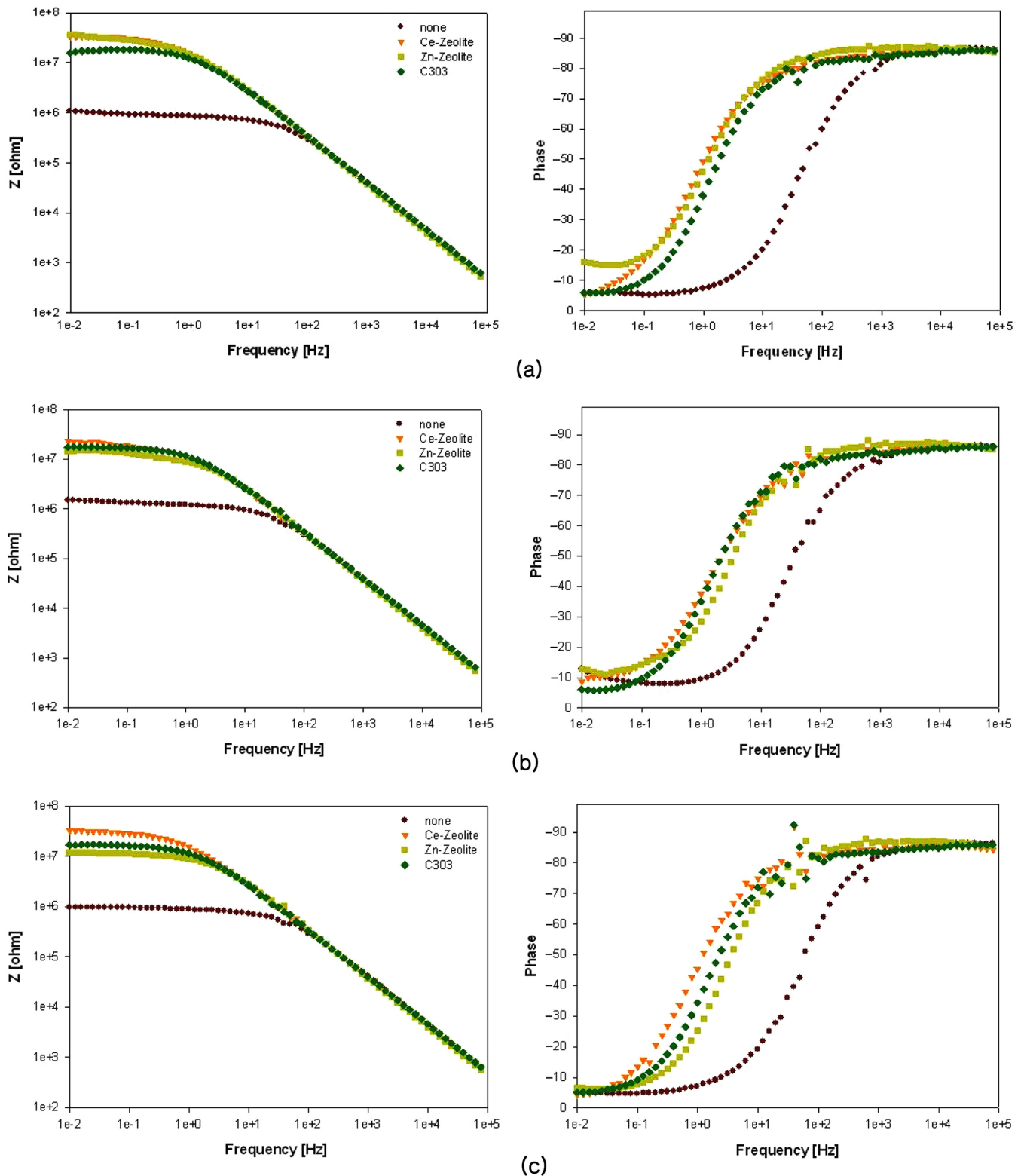


Fig. 2. Bode plots of the primer including each of corrosion inhibitors after immersion in 3.0 wt% NaCl solution for different times; (a) 5 days, (b) 9 days, and (c) 12 days.

장하였다.

Fig. 6은 방청안료를 포함하지 않은 시편에 대한 SVET 결과를, Fig. 7은 방청안료를 포함하는 시편에 대한 결과를 제시한다. Fig. 6과 7의 가장 큰 차이는 6 시간 부식된 시편에 대하여 cathodic 활성

의 증감(増減)으로 나타난다. 방청안료를 포함하지 않은 시편은 3 시간 이후 cathodic 활성이 감소하였으며, 방청안료를 포함하는 시편은 그 활성이 증가하고 있다. 이러한 결과는 금속이 이온 교환된 제올라이트가 cathodic 부식 방지제로 작용하는 것을 나타내는 것으로 판

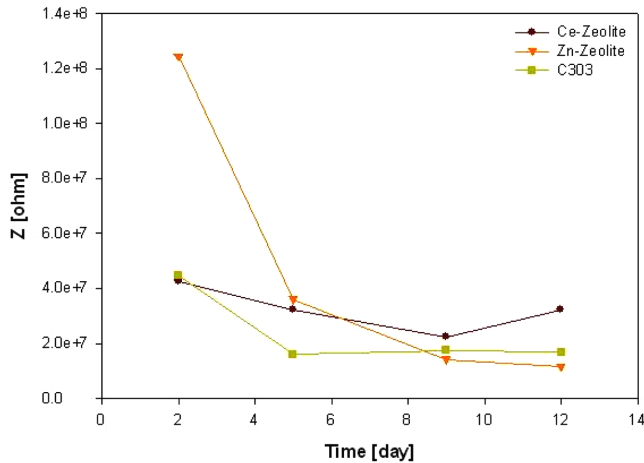


Fig. 3. The change of the impedance values with time for the primer including each of corrosion inhibitors after immersion in 3.0 wt% NaCl solution.

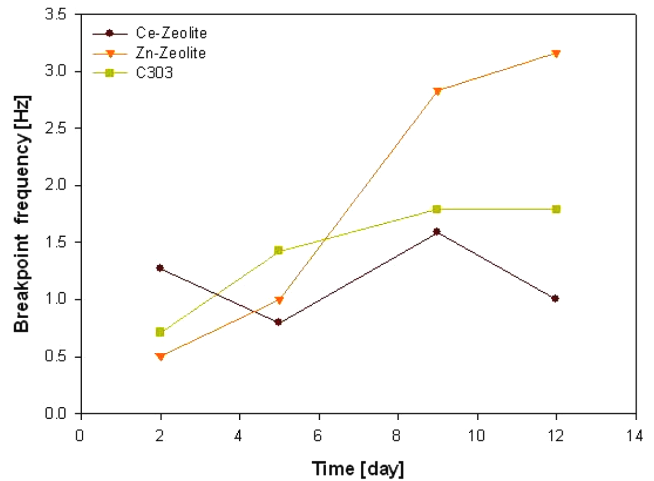


Fig. 5. The change of the breakpoint frequency with time for the primer including each of corrosion inhibitors after immersion in 3.0 wt% NaCl solution.

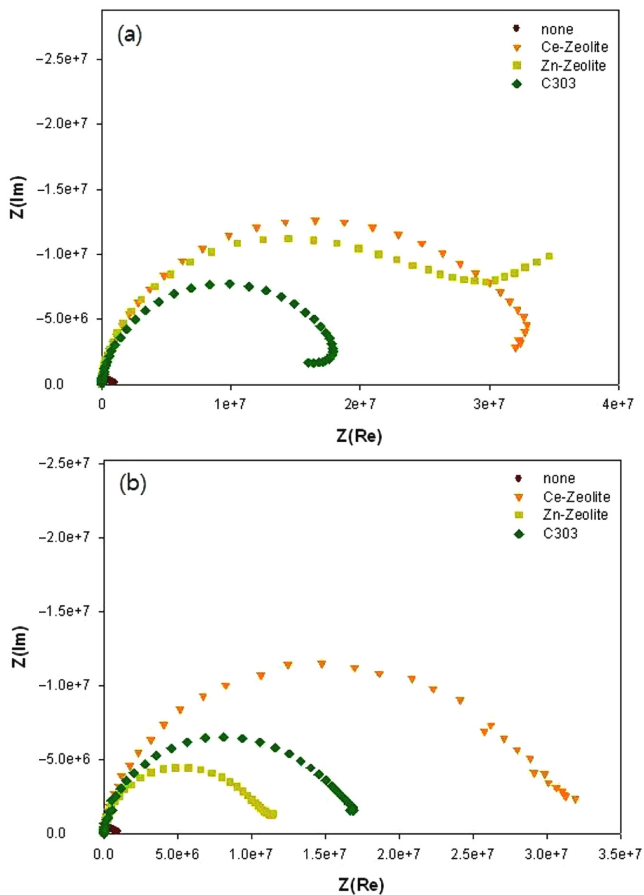


Fig. 4. Nyquist plot Bode plots of the primer including each of corrosion inhibitors after immersion in 3.0 wt% NaCl solution for different times; (a) 5 days, and (c) 12 days.

단된다. Cathodic 부식 방지 기구는 아래의 반응식처럼 산소의 환원을 통하여 수소의 생성을 방지함으로써 내부식성을 강화하는 것이다.

절단면의 경우 강판 기재가 직접적으로 노출되어있고 노출된 철 성분에 비하여 아연 도금층의 두께가 얇기 때문에 절단면의 부식 방

지에 제약이 따른다. 즉 Anodic 부식 방지제만으로는 그 역할을 다 하기 힘든 것이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 cathodic 부식 방지제를 이용하였고, 그 방식기구를 다음과 같이 추정하였다. Cathodic 부식 방지제에 의하여 hydroxide 이온이 발생하는 동안, 노출된 철 성분 쪽으로 난용성 염을 형성할 수 있는 금속 성분이 확산되어 염을 형성하는 것이다. 즉 금속 성분의 확산 시간을 연장함으로써 노출된 철 성분의 더 넓은 영역까지 염을 형성할 수 있기 때문에 cathodic 부식 방지제가 절단면의 내부식성 향상에 기여하는 것으로 판단된다.

Fig. 7로부터 Ce-zeolite의 경우 cathodic 활성의 점진적인 확산을 확인할 수 있었다. Bohm 등[3]은 세륨이 anodic 활성을 감소시키며 cathodic 부식 방지제로 작용한다 언급한 바 있고, Aldykiewicz 등 [18]은 상기 세 반응식에 의해 생성된 이산화세륨에 의해 부식 방지에 더 높은 효율을 획득할 수 있음을 확인하였다.

결론적으로 절단면에 대한 내부식성도 EIS 결과와 동일하게 Zn-zeolite보다 Ce-zeolite가 더욱 좋은 것으로 판단된다. 하지만 Zn-zeolite와 Ce-zeolite와 같은 cathodic 부식 방지제만으로 직접적인 내부식성을 강화하는 것은 힘들다. 따라서 cathodic 부식 방지제의 단점을 보완할 수 있는 anodic 부식 방지제와 함께 사용한다면 더욱 높은 내부식성을 제공할 것으로 판단된다. 그러므로 cathodic 및 anodic 부식 방지제를 함께 사용할 때 극대화된 내부식성을 제공하는 부식 방지제의 조합 및 조건에 대한 연구가 더 수행되어야 할 것이다.

4. 결 론

방식능이 강화된 새로운 방청안료를 개발하기위한 연구의 일환으로, 본 연구에서는 높은 방식성을 제공하는 아연 및 세륨이 이온 교환된 제올라이트로부터 도료를 제조하여 GI 강판에 도장을 수행하였고, EIS 및 SVET 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 획득할 수 있었다.

(1) 제올라이트의 세륨 이온교환반응으로부터 0.1 M의 세륨 용액에 대한 제올라이트의 농도가 0.078 kg/L에서 96%의 이온 교환율과

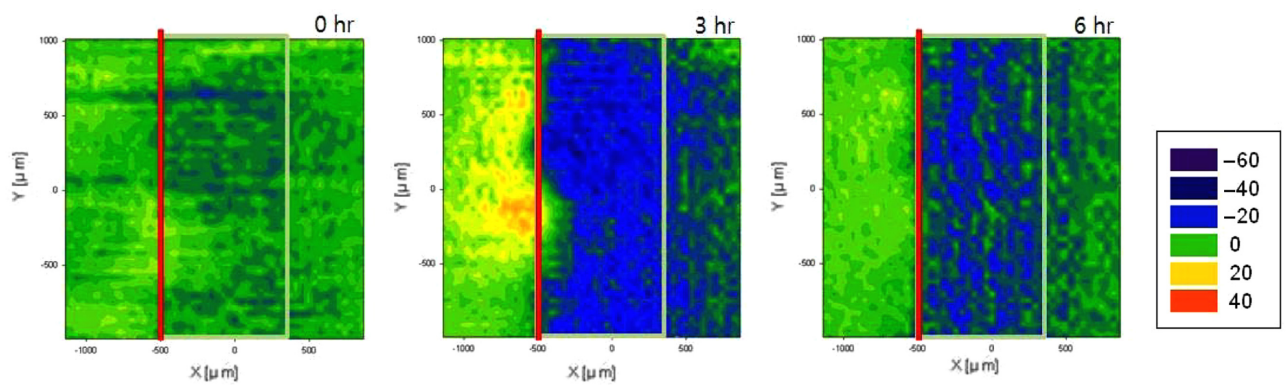


Fig. 6. Iso-potential contour maps derived from SVET scans above cut-edge for the sample excluding the anit-corrosion pigments; red color - primer coating, light yellow green - sample area.

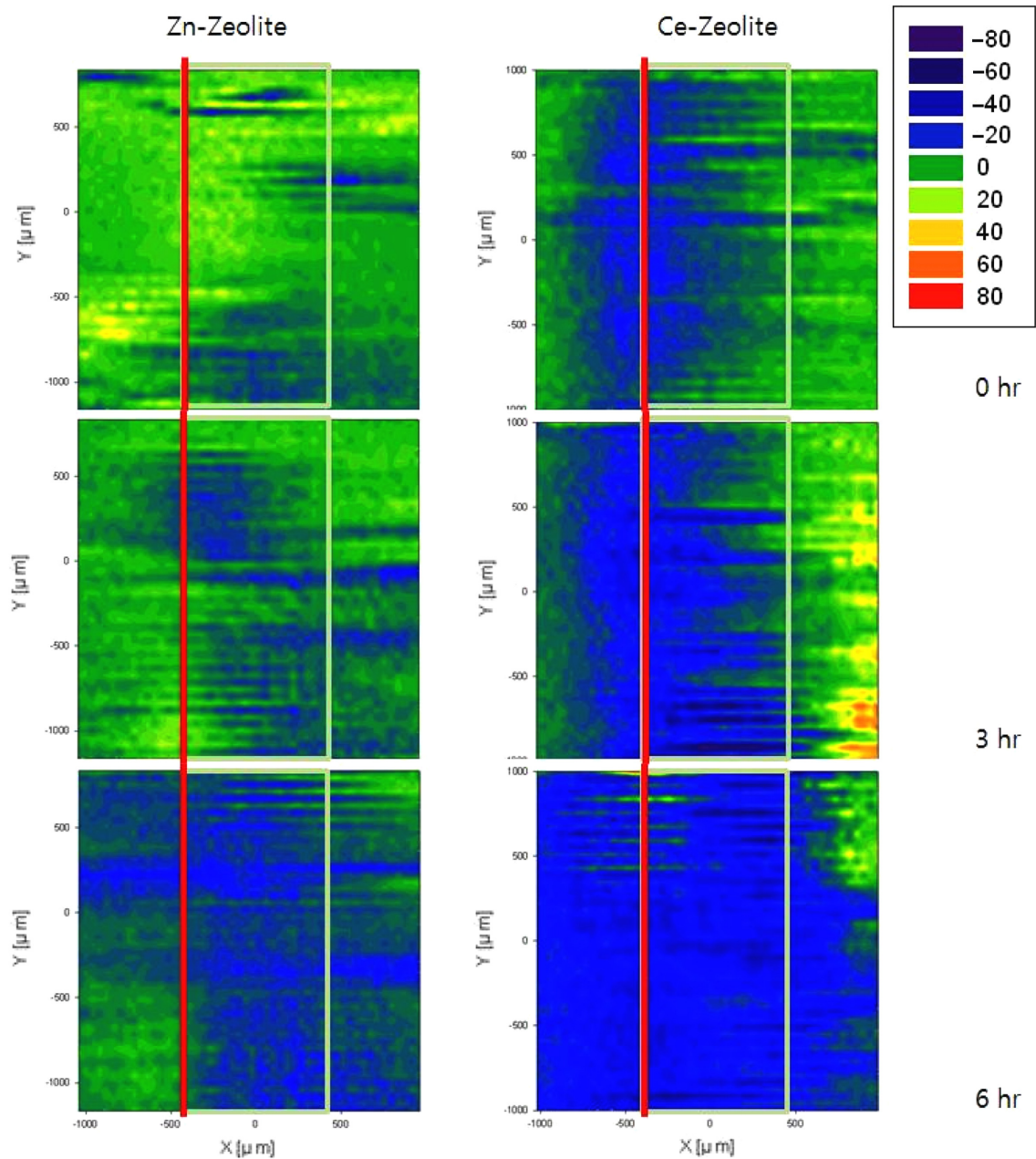


Fig. 7. Iso-potential contour maps derived from SVET scans above cut-edge for the sample including the anit-corrosion pigments; red color - primer coating, light yellow green - sample area.

0.516 gCe³⁺/g(Si +Al)의 이온 교환량을 얻을 수 있었고, 그것의 입자 크기가 약 1 μm임을 확인할 수 있었다.

(2) EIS 측정을 통하여 획득한 Bode 선도와 Nyquist 선도로부터 Zn-zeolite보다 Ce-zeolite가 내부식성과 도막 박리 저항성에 대하여 더욱 우수한 성능을 나타내었다.

(3) 절단면에 내부식성을 확인하기 위해 SVET 측정 결과로부터 Zn-zeolite와 Ce-zeolite가 cathodic 부식 방지제로 작용하는 것을 확인하였고, 절단면 부식에 대해서도 EIS 분석 결과와 동일하게 Zn-zeolite보다 Ce-zeolite가 더욱 높은 내부식성을 나타내었다.

참고문헌

- Howard, R. L., Zin, I. M., Scantlebury, J. D. and Lyon, S. B., "Inhibition of Cut Edge Corrosion of Coil-coated Architectural Cladding," *Prog. Org. Coat.*, **37**, 83-90(1999).
- Delucchi, M., Barbucci, A. and Cerisola, G., "Optimization of Coil Coating Systems by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Electrochim. Acta.*, **44**, 4297-4305(1999).
- Bohm, S., McMurray, H. N., Powell, S. M. and Worsley, D. A., "Novel Environment Friendly Corrosion Inhibitor Pigments Based on Naturally Occurring Clay Minerals," *Mater. Corros.*, **52**, 896-903(2001).
- Simes, A. M., Torres, J., Picciochi, R. and Fernandes, J. C. S., "Corrosion Inhibition at Galvanized Steel Cut Edges by Phosphate Pigments," *Electrochim. Acta.*, **54**, 3857-3865(2009).
- Hwang, H.-D., Lee, Y.-H., Kim, H. J., Noh, S. M., Nam, J. H., Park, J. M. and Kim, J.-H., "Technology for Innovation Automotive Coating Process - Technological Development Trend of Automotive Pre-coated Metal Sheet -," *KIC news*, **13**, 36-53(2010).
- Deflorian, F., Felhosi, I., Rossi, S., Fedrizzi, L. and Bonora, P.L., "Performance of Primers Containing Polyphosphate-Based Ion-Exchange Pigments for the Protection of Galvanized Steel," *Macromol. Symp.*, **187**, 87-96(2002).
- Williams, G., McMurray, H. N. and Loveridge, M. J., "Inhibition of Corrosion-driven Organic Coating Disbondment on Galvanized Steel by Smart Release Group II and Zn(II)-exchanged Bentonite Pigments," *Electrochim. Acta.*, **55**, 1740-1748(2010).
- Powell, S. M., McMurray, H. N. and Worsley, D. A., "Use of the Scanning Reference Electrode Technique for the Evaluation of Environmentally Friendly, Nonchromate Corrosion Inhibitors," *Corrosion*, **55**, 1040-1051(1999).
- Williams, G., McMurray, H. N. and Worsley, D. A., "Cerium(III) Inhibition of Corrosion-Driven Organic Coating Delamination Studied Using a Scanning Kelvin Probe Technique," *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B154-B162(2002).
- Cheng, X., Wang, Z. and Yan, Y., "Corrosion-Resistant Zeolite Coatings by In Situ Crystallization," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, B23-B26(2001).
- Mitra, A., Wang, Z., Cao, T., Wang, H., Huang, L. and Yan, Y., "Synthesis and Corrosion Resistance of High-Silica Zeolite MTW, BEA, and MFI Coatings on Steel and Aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B472-B478(2002).
- Beving, D. E., McDonnell, A. M. P., Yang, W. and Yan, Y., "Corrosion Resistant High-Silica-Zeolite MFI Coating; One General Solution Formulation for Aluminum Alloy AA-2024-T3, AA-5052-H32, AA-6061-T4, and AA-7075-T6," *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B325-B329(2006).
- Cai, R. and Yan, Y., "Corrosion-Resistant Zeolite Coatings," *Corrosion*, **64**, 271-278(2008).
- Lew, C. M., Cai, R. and Yan, Y., "Zeolite Thin films: From Computer Chips to Space Stations," *Acc. Chem. Res.*, **43**, 210-219(2010).
- Haron, M. J., Rahim, F. A., Abdullah, A. H., Hussein, M. Z. and Kassim, A., "Sorption Removal of Arsenic by Cerium-exchanged Zeolite P," *Mater. Sci. Eng., B*, **149**, 204-208(2008).
- Fedrizzi, L., Deflorian, F., Boni, G., Bonora, P. L. and Pasini, E., "EIS Study of Environmentally Friendly Coil Coating Performances," *Prog. Org. Coat.*, **29**, 89-96(1996).
- Mansfeld, F. and Tsai, C. H., "Determination of Coating Deterioration with EIS, 1. Basic Relationships," *Corrosion*, **47**, 958-963(1991).
- Aldykiewicz, Jr. A. J., Davenport, A. J. and Isaacs, H. S., "Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 147-154(1996).