

# ĐỘ BỀN MÀNG SƠN POLYURETAN VÀ FLOPOLYME ĐÓNG RẮN NGUỘI TRONG MÔI TRƯỜNG NHIỆT ĐỚI

Nguyễn Nhị Trụ<sup>(1)</sup>, Nguyễn Thị Phương Thoa<sup>(2)</sup>, Nguyễn Thúy Ái<sup>(1)</sup>, Hiroyuki Tanabe<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và Bảo vệ Môi trường, <sup>(2)</sup>Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

<sup>(3)</sup>Dai Nippon Toryo Co. Ltd

(Bài nhận ngày 01 tháng 12 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 17 tháng 01 năm 2005)

**TÓM TẮT:** Kết quả phơi mẫu tự nhiên tại Huế, Nha Trang và TP. Hồ Chí Minh cho thấy độ bền thời tiết cao của màng sơn flopolyme đóng rắn nguội và polyuretan trong điều kiện khí hậu nhiệt đới, trong đó màng flopolyme thể hiện tính vượt trội về tính năng này. Mẫu sơn flopolyme thể hiện khả năng bảo tồn độ bóng cao, đạt trên 60% sau 3 năm thử nghiệm và tốc độ lão hóa giảm dần theo thời gian. Trong khi đó, mẫu sơn polyuretan có tốc độ lão hóa lớn hơn, sau 3 năm phơi mẫu bảo tồn độ bóng chỉ còn 20 – 40%. Kết quả này cũng được khẳng định qua ảnh chụp laser 3 chiều và phép đo độ nhám bề mặt màng sơn. Phổ tổng trở điện hóa cho thấy điện trở thuần  $R_c$  và điện dung  $C$  của mẫu sơn flopolyme trước và sau 4 năm thử nghiệm tự nhiên thay đổi không đáng kể, chứng tỏ màng sơn khá bền và vẫn đảm bảo khả năng bảo vệ kim loại chống ăn mòn tốt. Trong cùng thời gian thử nghiệm đó, điện trở màng sơn polyuretan giảm 3 bậc.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thông thường độ bền của màng sơn được xem xét dưới góc độ khả năng chịu thời tiết của lớp sơn phủ ngoài và khả năng chống ăn mòn kim loại dưới màng sơn. Đối với vùng khí hậu nhiệt đới khắc nghiệt, cả hai khả năng đó đều có tầm quan trọng đặc biệt và liên quan mật thiết với nhau. Vì vậy, việc tìm kiếm các hệ sơn phủ đáp ứng các yêu cầu nêu trên luôn được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực bảo vệ vật liệu. Màng sơn trên cơ sở polyuretan và flopolyme được xem là có độ bền thời tiết cao, khi kết hợp với các hệ sơn chống ăn mòn tốt, có thể kéo dài tuổi thọ công trình lên nhiều năm.

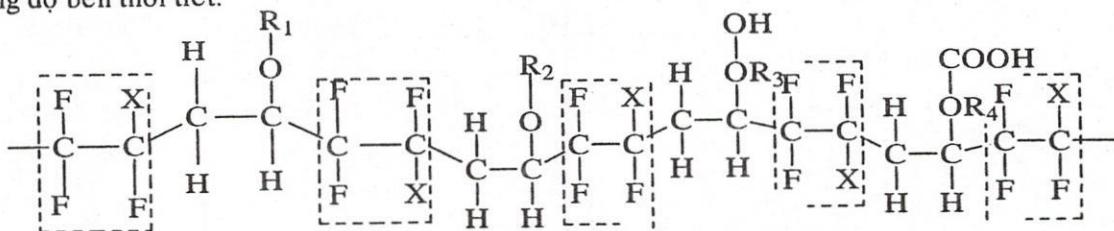
Trong hai loại màng sơn trên, sơn flopolyme đóng rắn nguội có độ bền rất cao: chịu nhiệt, chịu hóa chất và chịu thời tiết... nhờ liên kết bền vững giữa nguyên tử cacbon và nguyên tử flo trong cấu trúc của phân tử. Trên thế giới hiện có nhiều hãng sản xuất sơn flopolyme đóng rắn nguội, chẳng hạn hãng Dai Nippon Toryo [1], Asahi Glass (Nhật Bản) [1], [2], Pigment (Nga) [3]... Theo thông tin của Pigment, sơn "Pigma Vinifitor" trên cơ sở copolymer hóa floolephin với các vinyl este, có khả năng chịu tia tử ngoại rất cao và được dự báo tuổi thọ tới 20 - 25 năm trong môi trường xâm thực mạnh. Ba lớp "Pigma Vinifitor" với một lớp lót sơn epoxy EP-0236C đảm bảo tuổi thọ lớp phủ không dưới 30 năm [3]. Một loạt bài báo khác cũng đề cập tới loại sơn trên cơ sở flopolyme [4], [5].

Do sơn flopolyme đóng rắn nguội là một loại vật liệu tương đối mới và có nhiều tính ưu việt so với những loại sơn khác, cho nên việc khảo sát độ bền của màng sơn flopolyme trong các môi trường khác nhau, đặc biệt trong môi trường nhiệt đới, là hết sức cần thiết, để đưa ra kết luận đáng tin cậy về khả năng ứng dụng và thương mại. Gần đây đã có một vài thông tin về phơi mẫu tự nhiên [5], [6], tuy nhiên đó mới chỉ là kết quả bước đầu mang tính quan trắc, chưa đi sâu vào bản chất quá trình phá hủy. Một số kết quả khảo sát hóa lý và điện hóa khác đối với sơn flopolyme đã bước đầu cố gắng lý giải về độ bền khí hậu của màng [7], [8], [9]. Báo cáo này tiếp tục đi sâu nghiên cứu độ bền màng sơn flopolyme có so sánh với màng sơn polyuretan bền thời tiết đang được sử dụng phổ biến hiện nay.

## 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Sơn flopolyme phủ ngoài do Dai Nippon Toryo (Nhật Bản) chế tạo, có tên thương mại là V-Flon #100H. Màng sơn được đóng rắn ở nhiệt độ thường. Pigment sử dụng là  $TiO_2$ . Chất tạo màng flopolyme có cấu trúc trên Hình 1 với  $X = F, CF_3, Cl$ ;  $R_1, R_2 =$  gốc alkyl và  $R_3, R_4 =$  gốc alkylen.  $R_1$  có

chức năng làm tăng độ tan, độ bóng, độ cứng; R<sub>2</sub> tăng độ mềm dẻo, OR<sub>3</sub>OH tăng khả năng đóng rắn, bám dính và OR<sub>4</sub>COOH tăng độ tương hợp với pigment, độ bám dính. Các đoạn mạch chứa F đóng vai trò tăng độ bền thời tiết.



Hình 1. Cấu trúc mạch flopolyme sử dụng trong màng sơn

Sơn polyuretan hai thành phần trên cơ sở nhựa polyol cộng hợp với diizoxianat, pigment TiO<sub>2</sub>, dung môi xylene và một số phụ gia khác, do Dai Nippon Toryo cung cấp.

Tiến hành khảo sát độ bền trong các môi trường khác nhau của hai loại màng sơn phủ ngoài polyuretan và flopolyme chứa pigment trắng, kết cấu như trên Bảng 1.

Bảng 1. Kết cấu các hệ sơn khảo sát

TT	Nền	Lớp lót	Lớp giữa	Lớp ngoài	Độ dày, $\mu\text{m}$
1	Thép phun cát	Sơn lót kẽm vô cơ	Epoxy	Polyuretan	84,3
2	Thép phun cát	Sơn lót kẽm vô cơ	Epoxy	Flopolyme	150,2

Các hệ sơn trên được thử nghiệm ở 3 vùng: nông thôn (Huế, viết tắt HU), ven biển (Nha Trang - NT) và công nghiệp-đô thị (TP. Hồ Chí Minh - SG). Kết quả thử nghiệm được tổng hợp so sánh với kết quả thử ở 3 địa điểm khác: Okinawa (Nhật Bản, viết tắt OK), Bãi Cháy và Hà Nội (viết tắt tương ứng BC và HN) của cùng nhóm nghiên cứu và được trích từ tài liệu [1] và [7]. Một số thông số môi trường cơ bản tại các địa điểm trong thời gian thử nghiệm (1998-2003) được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Một số thông số môi trường tại các địa điểm thử nghiệm

TT	Địa điểm	Nhiệt độ, °C	Độ ẩm, %	Thời gian nắng, h	Cl <sup>-</sup> , mg/m <sup>2</sup> .ng	SO <sub>2</sub> , $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	TP. HCM	27,0	83,0	1968	8,0	18,6
2	Nha Trang	26,9	79,8	2240	21,2	0,6
3	Huế	25,2	88,0	1486	8,0	0,8
4	Hà Nội (*)	23,9	83,0	1624	10,0	8,7
5	Bãi Cháy (*)	26,7	87,0	1800	16,4	-

Ghi chú: (\*) Số liệu trích từ tài liệu [7]

Các thông số theo dõi là tình trạng bề mặt, sự suy giảm độ bóng được đo bằng máy BYK-Gardner dưới góc 60°, sự vôi hóa, ăn mòn; đo độ nhám và chụp ảnh laser ba chiều bằng Laser profilometer với khoảng quét 40-45  $\mu\text{m}$ . Tính năng cơ lý được xác định dựa trên các tiêu chuẩn Việt Nam hiện hành.

Độ bền còn được khảo sát bằng phương pháp tổng trở (EIS) trên máy PGSTAT Autolab 30 FRA2 (Ecochemie B. V., Hà Lan). Môi trường khảo sát là dung dịch NaCl 3%. Thời gian ngâm mẫu là 24 giờ trước khi đo. Giải tần số quét từ 10mHz đến 100kHz. Trong thí nghiệm này chỉ sử dụng một lớp lót nhám đảm bảo độ bám dính với nền.

### 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

#### 3.1. Tính năng cơ lý lớp phủ và độ bền thời tiết

Một số tính năng cơ lý của màng sơn được trình bày trên Bảng 3. Có thể nhận thấy các tính năng của màng polyuretan và flopolyme là tương đối tốt, đặc biệt chúng đều có độ bóng ban đầu rất cao, rất phù hợp làm lớp phủ ngoài.

Bảng 3. Một số tính năng cơ lý của các màng sơn

TT	Tính năng	Trị số đo được		
		Epoxy	Polyuretan	Flopolymer
1	Độ bóng ban đầu, GU	97,2	91,7	84,8
2	Độ bám dính, $\mu m$	<100	<100	<100
3	Độ bền uốn, mm	1	1	1
4	Độ bền va đập, kg.cm	> 50	> 50	> 50
5	Độ cứng (thủy tinh: 100)	30	30	29

Kết quả thử nghiệm độ bền màng sơn polyuretan và flopolymer trong điều kiện tự nhiên với khoảng thời gian từ 3 – 5 năm ở các khu vực khác nhau, được trình bày trong Hình 2 và Hình 3 và Bảng 4. Quan sát cho thấy các màng đều không bị phai màu, không nứt nẻ, chưa ăn mòn. Độ bóng các màng được bảo tồn tốt hơn hẳn các chủng loại sơn phủ khác như sơn alkyd, epoxy hay cao su clohóia [1], [7], [8]. Tuy nhiên, trong hai hệ sơn thử nghiệm thì hệ trên cơ sở flopolymer thể hiện độ bền thời tiết cao hơn hệ polyuretan.

Bảng 4. So sánh khả năng bảo tồn độ bóng màng sơn theo thời gian thử nghiệm

Địa điểm	Bảo tồn độ bóng sau 2 năm thử nghiệm (%)		Bảo tồn độ bóng sau 3 năm thử nghiệm (%)	
	Flopolymer	Polyuretan	Flopolymer	Polyuretan
Huế	96,18	61,09	95,72	40,02
Nha Trang	84,29	40,02	60,59	19,04
TP. HCM	94,48	73,28	74,86	27,2
Hà Nội (*)	69,62	65,30	57,14	48,30
Bãi Cháy (*)	50	30	45	32
Okinawa(*)	100	68	100	40

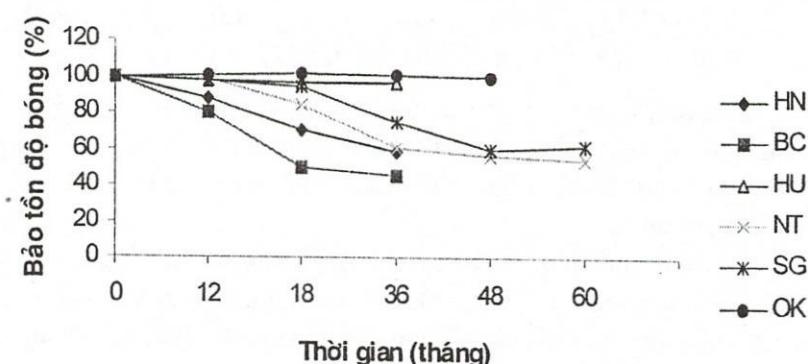
Ghi chú: (\*) Số liệu lấy từ [1], [7]

Địa điểm thử nghiệm ảnh hưởng đáng kể đến sự suy giảm độ bóng - đặc trưng của sự lão hóa màng sơn. Điều đó chứng tỏ các yếu tố môi trường-khí hậu tác động mạnh mẽ đến quá trình lão hóa của màng. Từ Hình 2 có thể thấy mức độ lão hóa màng sơn flopolymer giảm theo quy luật sau:

Bãi Cháy > Hà Nội > Nha Trang > TP. Hồ Chí Minh > Huế > Okinawa

Hình 2.

Khả năng bảo tồn độ bóng sơn flopolymer theo thời gian ở các địa điểm thử nghiệm khác nhau



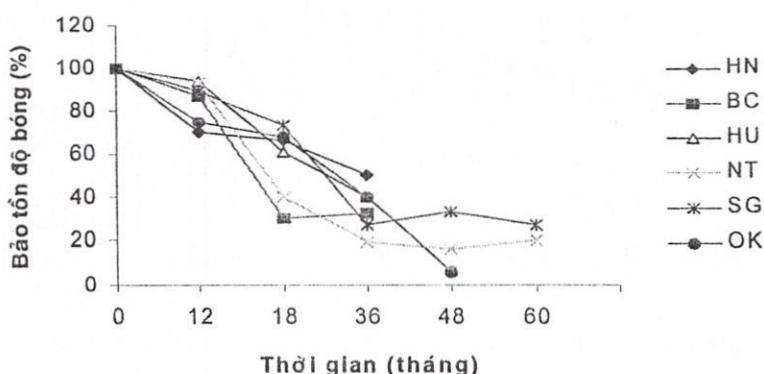
Trong khi đó, ở tất cả các địa điểm thử nghiệm mức độ lão hóa của polyuretan, loại sơn được xem là có độ bền thời tiết tốt được sử dụng rộng rãi hiện nay, vẫn nhanh hơn màng flopolymer rất nhiều. Lấy địa điểm TP. Hồ Chí Minh và Nha Trang làm ví dụ, có thể thấy sơn flopolymer vẫn bảo tồn độ bóng trên 50% sau 5 năm thử nghiệm, trong khi đối với màng sơn polyuretan, chỉ số này đã giảm xuống dưới mức 50% chỉ sau 3 năm thử nghiệm. Quy luật lão hóa của màng sơn polyuretan thay đổi

theo thời gian thử nghiệm, tuy vậy không khác nhau nhiều lắm. Sau 3 năm thử nghiệm, mức độ lão hóa thể hiện như sau:

Nha Trang > TP. Hồ Chí Minh > Bãi Cháy ~ Okinawa > Hà Nội

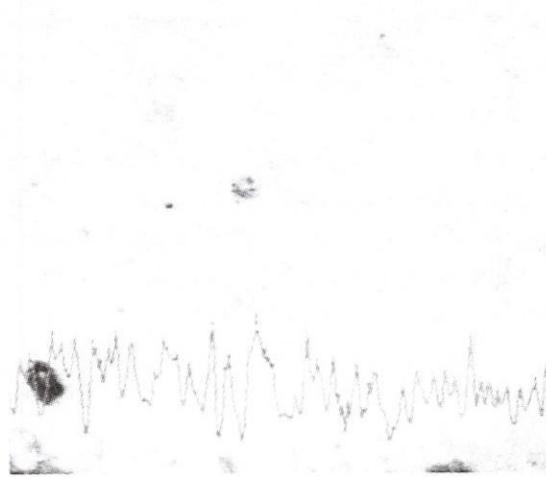
**Hình 3.**

*Khả năng bảo tồn độ bóng sơn polyuretan theo thời gian ở các địa điểm thử nghiệm khác nhau*



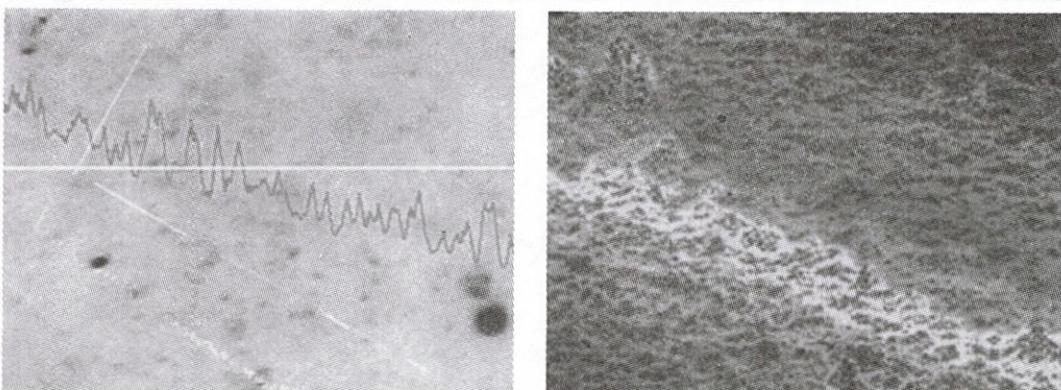
Chúng ta biết rằng, quá trình lão hóa phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, trước hết là bức xạ mặt trời, oxy, độ ẩm và nhiệt độ. Một loạt yếu tố vật lý và hóa học khác như chu kỳ nhiệt, tạp chất trong khí quyển... cũng có thể ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến quá trình này [10]. Sự suy giảm nhanh của cả hai loại màng sơn ở các địa điểm Nha Trang, TP. Hồ Chí Minh, Bãi Cháy là do thời gian nắng dài hơn (tương ứng 2240, 1968 và 1800h/năm so với 1624 h/năm ở Hà Nội) và lượng tạp chất cao trong khí quyển, như hàm lượng muối cao ở Nha Trang, Bãi Cháy, TP. Hồ Chí Minh (tương ứng 21,2; 10,0 g/m<sup>2</sup>.ngày so với 8,0g/m<sup>2</sup>.ngày ở Huế và Hà Nội) hay hàm lượng SO<sub>2</sub> lớn: 18,6μg/m<sup>3</sup> ở TPHCM so với 0,8μg/m<sup>3</sup> ở Huế hay 8,7μg/m<sup>3</sup> ở Hà Nội [7], [8].

Trên các Hình 4 và 5 là ảnh laser ba chiều tình trạng bề mặt của màng sơn flopolyme và polyuretan sau 4 năm thử nghiệm tại TP. Hồ Chí Minh. Ảnh chụp cho thấy bề mặt màng sơn flopolyme còn khá tốt, độ nhám bề mặt không cao, màng không bị mất nhựa và để lộ pigment ra ngoài, chứng tỏ sau 4 năm phơi mầu màng sơn ít bị lão hóa. Điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu màng sơn gốc flopolyme mà nhóm nghiên cứu đã thực hiện ở các địa điểm khác [1], [11]. Đối với màng sơn polyuretan, tuy độ nhám cũng không cao, nhưng đã ít nhiều lộ pigment, biểu hiện sự lão hóa.



**Hình 4. Độ nhám (trái) và ảnh 3D Laser profilometer (phải) bề mặt màng sơn flopolyme sau 4 năm thử nghiệm ngoài trời tại TP. Hồ Chí Minh**

Kết quả này cũng phù hợp với các kết quả khảo sát bề mặt bằng SEM trước đây [1], [8]. Màng polyuretan có sự thay đổi khi mất đi lớp nhựa mỏng chừng 1μm sau 2 năm, trong khi điều đó không xảy ra với flopolyme sau 4 năm phơi mầu.



**Hình 5. Độ nhám (trái) và ảnh 3D Laser profilometer (phải) bề mặt màng sơn polyuretan sau 4 năm thử nghiệm ngoài trời tại TP. Hồ Chí Minh**

Toàn bộ kết quả nêu trên cho thấy sơn flopolymer bị biến dạng bề mặt trong điều kiện tự nhiên. Điều này xảy ra có thể nhờ liên kết rất chặt của nguyên tử flo trong mạch polymer, khó tạo thành gốc tự do trong quá trình phân hủy oxy hóa quang hóa [1].

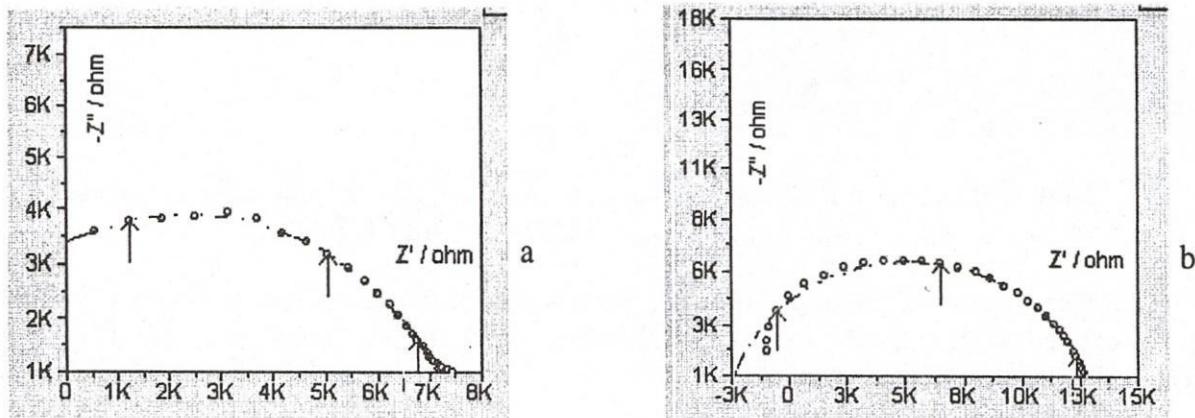
### 3.2. Tính chất điện hóa màng sơn

Độ bền màng sơn flopolymer cũng được đánh giá thông qua việc khảo sát phổ tổng trở màng sơn trước và sau khi đã qua thử nghiệm 4 năm trong môi trường tự nhiên TP. Hồ Chí Minh. Phổ tổng trở màng sơn (chỉ gồm 1 lớp flopolymer/polyuretan và 1 lớp epoxy) trong dung dịch NaCl 3% của màng sơn trước và sau thử nghiệm được trình bày tương ứng trên Hình 6 và Hình 7. Thông số điện hóa được xử lý và tổng hợp trong Bảng 5.

**Bảng 5. Thông số điện hóa màng sơn trước và sau 4 năm thử nghiệm tự nhiên**

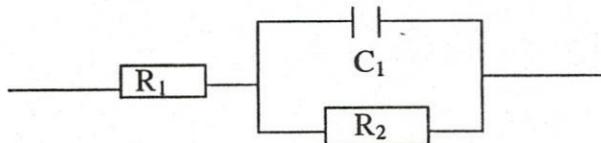
TT	Tên mẫu	Độ dày màng, $\mu\text{m}$	$R_c, \Omega\text{cm}^2$	C, F
1	Mẫu flopolymer trước khi thử nghiệm	84,3	$3,8 \cdot 10^4$	$1,75 \cdot 10^{-10}$
2	Mẫu flopolymer sau khi thử nghiệm 4 năm	84,3	$1,5 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^{-10}$
3	Mẫu polyuretan trước khi thử nghiệm	150,2	$2,8 \cdot 10^7$	$5,21 \cdot 10^{-10}$
4	Mẫu polyuretan sau khi thử nghiệm 4 năm	150,2	$2,7 \cdot 10^4$	$5,36 \cdot 10^{-11}$

Theo Bảng 5 có thể nhận thấy điện trở  $R_c$  và điện dung C màng sơn flopolymer sau 4 năm thử nghiệm trong điều kiện tự nhiên thay đổi không nhiều. Điều này chứng tỏ màng sơn rất ít biến đổi về tính năng và vẫn duy trì tốt khả năng ngăn cản sự xâm nhập của tác nhân xâm thực. Trong khi đó, đối với sơn polyuretan, điện trở lại giảm đến khoảng 1.000 lần, thể hiện sự biến đổi mạnh mẽ về mặt cấu trúc dưới tác động của môi trường.



**Hình 6. Giản đồ Nyquist của màng flopolymer trước (a) và sau (b) khi phơi mầu**

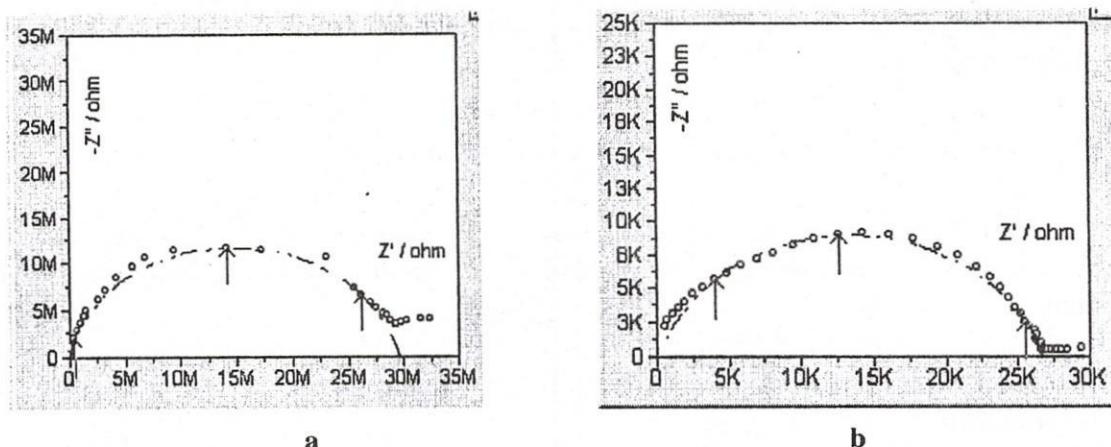
Kết quả đo tổng trở mẫu flopolyme trên Hình 6 cho thấy giản đồ Nyquist có dạng đặc trưng cho màng sơn. Mô hình mạch tương đương phù hợp nhất trong khoảng sai số cho phép, ký hiệu là  $R_1(C_1[R_2])$  với  $R_1$ : điện trở dung dịch,  $C_1$ : điện dung lớp kép,  $R_2$ : điện trở màng sơn, được thể hiện trên Hình 7 (đường liên kết là đồ thị theo mô hình; chấm tròn là phổ thực nghiệm).



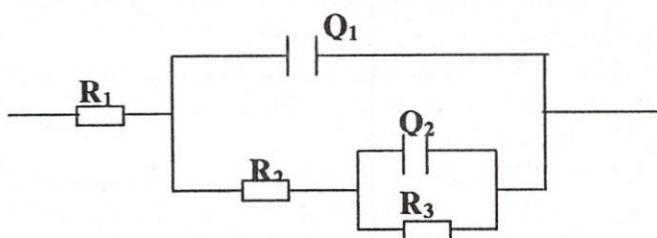
Hình 7

Mô hình mạch tương đương của màng sơn flopolyme

Trên Hình 8 là giản đồ Nyquist của màng polyuretan trước và sau khi thử nghiệm. Sau khi xử lý có thể thấy, mô hình mạch điện hoá tương đương có dạng:  $R_1(Q_1[R_2(Q_2R_3)])$  (Hình 9), trong đó  $R_1$ : điện trở dung dịch;  $R_2$ : điện trở màng sơn;  $R_3$ : điện trở phân cực;  $Q_1$ : hằng số pha không đổi của màng sơn (tương đương một điện dung);  $Q_2$ : hằng số pha không đổi của quá trình phân cực. Tổng trở của yếu tố mắc song song, ( $Q_2R_3$ ), xuất phát từ phản ứng Faraday tại bề mặt tiếp xúc kim loại – dung dịch.



Hình 8. Giản đồ Nyquist của màng polyuretan trước (a) và sau (b) khi phơi mầu



Hình 9. Sơ đồ mạch tương đương của màng sơn polyuretan

Tổng hợp kết quả nghiên cứu phơi mầu tự nhiên và đo tổng trở điện hóa trong môi trường NaCl 3% của hai loại mầu sơn, có thể nhận thấy rằng sơn flopolyme có khả năng chịu thời tiết và chống ăn mòn tốt nên rất phù hợp với lớp phủ trong điều kiện nhiệt đới.

#### 4. KẾT LUẬN

- Sơn gốc flopolyme đóng rắn nguội và sơn polyuretan là loại sơn phủ bề mặt có độ bền thời tiết cao, phù hợp cho mục đích sử dụng làm lớp phủ ngoài bảo vệ kim loại trong môi trường khí hậu khắc nghiệt.
- Kết quả thử nghiệm tự nhiên trong nhiều năm, ở nhiều địa điểm, cho thấy hệ sơn phủ với màng flopolyme bên ngoài ít bị suy giảm tính năng bảo vệ - trang trí hơn so với hệ sơn polyuretan. Điều này xảy ra có khả năng do liên kết chặt chẽ của flo nguyên tử trong mạch polyme, ngăn cản quá trình tạo gốc tự do trong các phản ứng quang hóa dưới tác động của bức xạ cực tím, nhiệt độ và độ ẩm.
- Các thông số điện hóa nhận được từ phổ tổng trở màng sơn flopolyme trước và sau 4 năm thử nghiệm tự nhiên chứng tỏ màng vẫn giữ được độ bền cao dưới tác động khắc nghiệt của môi trường nhiệt đới.

## THE DURABILITY OF POLYURETHANE AND NORMAL TEMPERATURE-CURED FLUOROPOLYMER COATINGS IN TROPICAL ENVIRONMENT

Nguyen Nhi Tru<sup>(1)</sup>, Nguyen Thi Phuong Thoa<sup>(2)</sup>, Nguyen Thuy Ai<sup>(2)</sup>, Hiroyuki Tanabe<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Institute for Tropical Technology and Environmental Protection

<sup>(2)</sup>Vietnam National University HCMC, <sup>(3)</sup>Dai Nippon Toryo Co. Ltd

**ABSTRACT:** Results of EIS investigation, outdoor exposure and accelerated testing for polyurethane and the normal temperature-cured fluoropolymer top coatings are presented. Both systems show very high durability in tropical environment. It was demonstrated that fluoropolymer coating is extremely superior to the other systems in weatherability. Its gloss retention is over 60% after 3 years of testing, meanwhile this value is only 20 – 40% for polyurethane coating. Similar conclusions are obtained from data of roughness and 3D profiles of coating surface. Values of fluoropolymer coating resistance  $R_c$  and capacitance  $C$ , calculated from Nyquist plots, unremarkably changed before and after 4 years of outdoor testing.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tanabe H., Nakayama S. Ikeda A., Shinohara T. The Durability of Fluoropolymer Top Coating System, *Môi trường nhiệt đới Việt Nam với vấn đề ăn mòn và bảo vệ kim loại*. TP. Hồ Chí Minh, tr. 241 (1997).
- [2]. Takayanagi T., Yamabe M., Progress of Fluoropolymers on Coating Applications. Development of Mineral Spirit Soluble Polymer and Aqueous Dispersion, *Progress in Organic Coatings* **40**, 185-190 (2000) .
- [3]. Agafonov G. I. et al. Scientific Ground to Create Paint Coatings of the New Generation which are Effective in Heavy Climatic Conditions, *Proc. of the 11<sup>th</sup> Asian-Pacific Corrosion Control Conference*, Hochiminh City, Vietnam, pp. 1-9 (1999).
- [4]. Цукерман А.М., Рухадзе Е. Г. Современные пути создания эффективных и экологически безопасных противообрастающих покрытий..., *Биоповреждения, обрастание и защита от него*. Москва, "Наука", с. 103 (1996).
- [5]. Zhong Ping , Qiu Da-jian, Liu Xiu-sheng. Ambient Curing Fluorocarbon Coating with High Performance Index, *Materials Protection Magazine*, Vol. 37, No. 1 (2004).
- [6]. A. Barbucci, et al. Electrochemical and Physico-chemical Characterization of Fluorinated Organic Coatings for Steel and Concrete Protection : Influence of Pigment Volume Concentration, *Progress in Organic Coatings* **33**, 139-148 (1998) .
- [7]. To Thi Xuan Hang, Pham Gia Vu, Vu Ke Oanh, Trinh Anh Truc, T. Kodama, H. Tanabe. Degradation of Coatings under Atmospheric Tropical Conditions, *Proc. of the 12<sup>th</sup> Asian-Pacific Corrosion Control Conference*, Seoul (2001).
- [8]. H. Tanabe, M. Nagai, T. Kodama, T. Matsumoto, Nguyen Nhi Tru. Environmental Degradation of Coatings in Humid Tropical Atmosphere, *Proc. of the 13<sup>th</sup> Asian-Pacific Corrosion Control Conference*, Osaka, Japan (2003).
- [9]. P.L. Bonora, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 7/8, pp. 1073-1082 (1996).
- [10]. P. Parsons et al., *Surface Coatings, Vol. 1: Raw Materials and their Usage*, Publ. by UNSW, Australia (1993)
- [11]. H. Tanabe, et al. Coating Systems of Bridges and their Performances Using Current Interrupter Technique, *Proc. of the 11<sup>th</sup> Asian-Pacific Corrosion Control Conference*, Hochiminh City, Vietnam, 228-237 (1999).