

Deterioro de recubrimientos orgánicos: Principales modelos y métodos de cuantificación

Organic coatings deterioration: Mean
models and quantification methods

Ángela Bermúdez-Castañeda*

Juan Guillermo Castaño-González**

Félix Echeverría Echeverría***

Universidad de Antioquia (Colombia)

* Ingeniera de Materiales de la Universidad del Valle, Cali (Colombia). Actualmente es estudiante de Maestría en Ingeniería de la Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia). angela.bermudez@udea.edu.co

** Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (España). Actualmente es docente del Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia). jcasta@udea.edu.co

*** Doctor en Corrosión, The Univesity of Manchester, Manchester (Inglaterra). Actualmente es docente del Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia). fecheve@udea.edu.co

Correspondencia: Ángela Bermúdez-Castañeda, Universidad de Antioquia, CIDEMAT, Sede de Investigaciones Universitaria, Carrera 53 n°. 61 - 30, Medellín (Colombia). Tel: 574-2196616, Fax: 574-2196402, 574-2196565.

Resumen

Las pinturas constituyen uno de los principales métodos de protección contra el deterioro atmosférico de estructuras metálicas. El desempeño en servicio de las mismas depende en gran medida de la naturaleza de los recubrimientos orgánicos y del efecto de diversos factores ambientales y meteorológicos. Por esta razón, es esencial tanto para el desarrollo de nuevos recubrimientos como para los procesos de evaluación de pinturas identificar la fenomenología del deterioro, así como los métodos usados para modelar y predecir el comportamiento de los recubrimientos, las fechas de mantenimiento preventivo o reemplazo, además del tiempo de vida de la estructura reparada. Esta revisión recoge los principales métodos empleados para la modelación de dicho deterioro con fines predictivos.

Palabras Claves: Deterioro, fenomenología, modelos, pinturas anti-corrosivas.

Abstract

Paints are the main protection method for atmospheric deterioration of metallic structures. Their performance in service depends largely on the nature of organic coatings and environmental and meteorological factors. For these reasons, it is essential for development, selection and evaluation of paints to identify the deterioration phenomenology as well as the methods used for modeling and predicting the behavior of coatings, the preventive maintenance or replacement dates and the life time of repaired structures. In this review the main employed methods used for the modeling of such deterioration for predictive purposes are presented.

Keywords: Anticorrosive paints, models, deterioration, phenomenology.

Fecha de recepción: 22 de mayo de 2012
Fecha de aceptación: 22 de agosto de 2012

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales retos de los desarrolladores y usuarios de sistemas de recubrimientos orgánicos es determinar el tiempo de falla y el tipo de deterioro preferencial de una pintura en determinados ambientes. Sin embargo, debido a que tanto el tiempo como el tipo de falla dependen de diversos factores meteorológicos o ambientales, ha sido difícil el diseño de modelos que integren e interpreten todos los escenarios posibles.

Con el objeto de identificar la importancia y el efecto de los factores que causan el deterioro de pinturas, en numerosos estudios se realizan ensayos de campo, campo simulado y ensayos acelerados. La metodología de los ensayos de campo consiste en la exposición de placas metálicas, tanto desnudas como recubiertas, bajo condiciones reales de operación. En las pruebas de campo simulado, la concentración de contaminantes del ambiente es alterado por el rociado frecuente de sales sobre las probetas de ensayo. Por su parte, los test acelerados simulan diferentes ambientes con contaminantes como SO_x , Cl^- , CO_2 y NO_x y condiciones meteorológicas, tales como radiación, porcentaje de humedad relativa (%HR), temperatura y lluvia ácida. Para este tipo de ensayos se ha encontrado que la degradación obtenida de pruebas cíclicas es más aproximada a la realidad que la alcanzada por ensayos acelerados con condiciones constantes [1]-[7].

En muchos casos, se realizan de forma simultánea diversos ensayos acelerados con el fin de establecer correlaciones entre las respuestas de los recubrimientos obtenidas a partir de una y otra prueba. Sin embargo, uno de los mayores inconvenientes lo constituyen las diferencias que se presentan en la respuesta de los diferentes materiales en ensayos acelerados con respecto al deterioro en campo y en servicio. Estas diferencias pueden presentarse, por ejemplo, en la reproducción del nivel, tipo de deterioro o en el ordenamiento cristalino de un óxido, y pueden estar causadas por el efecto aislado de contaminantes o de factores ambientales que en la realidad actúan de manera sinérgica [4], [8], [9]. De acuerdo con lo anterior, se ha avanzado tanto en el diseño de ensayos acelerados cíclicos, como en la aproximación a modelos tanto estocásticos como determinísticos que permitan realizar mejores ajustes y análisis que conlleven menor tiempo que los ensayos de campo [10], [11]. Por otro lado, existen estudios donde

a partir de los datos de degradación puede hacerse inferencia con niveles aceptables de fiabilidad, aun cuando no existan fallas. Esta modelación de la degradación tiene más credibilidad para modelos de aceleración extrapolados que son más cercanos a los mecanismos físicos de la falla [12].

Este artículo describe los principales modelos matemáticos aplicados al deterioro de recubrimientos orgánicos por efecto de la intemperie. Para comprender claramente el deterioro se presentan en forma inicial los factores más influyentes en los diferentes tipos de falla y posteriormente los principales métodos de aproximación citados en la literatura.

2. INCIDENCIA DE DIFERENTES FACTORES EN EL DETERIORO DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

El comportamiento de una pintura expuesta a un medio específico está gobernado básicamente por la influencia de los diversos factores meteorológicos, ambientales, de preparación superficial, así como de las características de aplicación y del sustrato [5], [13]-[15]. La radiación solar (UV, principalmente), la humedad, los contaminantes, la temperatura, la periodicidad de fenómenos climatológicos y la lluvia ácida son los factores de mayor efecto negativo sobre los recubrimientos orgánicos y los materiales en general [1], [8], [16], [17]. De acuerdo con los diversos estudios que se han realizado para analizar el deterioro de materiales y las regulaciones tanto ISO como ASTM existentes, se han establecido estándares internacionales que regulan la instalación de bastidores, la disposición de las placas y la medición de la agresividad del ambiente, entre otros aspectos [18]-[21].

Dentro de los factores meteorológicos y climatológicos, la radiación solar ha sido caracterizada ampliamente, sobre todo en la fracción ultravioleta (entre 295 y 400 nm), puesto que se considera el elemento más dañino para recubrimientos orgánicos debido a la degradación que origina en las cadenas poliméricas. Adicionalmente, la radiación juega un papel muy importante en el efecto sinérgico cuando se combinan diferentes factores que pueden deteriorar una pintura. La luz solar puede variar tanto en intensidad como en la distribución de energía con la estación climática, la localización y la presencia de agentes atmosféricos, tales

como aerosoles o contaminantes. Tales variaciones pueden afectar la permeabilidad, la estructura del polímero, las propiedades mecánicas y las características superficiales de los recubrimientos, generando defectos como entizamiento, cambios en la rugosidad, fragilidad, endurecimiento de la película, pérdida de brillo y cambios en el color inicial, entre otros [3], [10], [16], [22]-[24]. Estos defectos son comúnmente reproducidos en laboratorios por cámaras de radiación con lámparas UVA (340 nm), UVB (313nm) y Xenón, en las cuales se pueden exponer recubrimientos con fines anticorrosivos, diversos tipos de pinturas como las arquitectónicas, u otros materiales como los plásticos sintéticos y la madera.

En este orden de ideas, se ha buscado establecer correlaciones entre los diferentes dispositivos, con base en el espectro de radiación que tiene cada una de las lámparas utilizadas en las cámaras de intemperie. Asimismo, se ha analizado la forma en que se pueden complementar o reemplazar entre sí estas lámparas, en ensayos de exposición aislada o en combinación con contaminantes, humedad, temperatura, etc. [4]-[6].

El deterioro de las pinturas en ensayos de campo puede ser comparado con los resultados obtenidos en ensayos en cámaras de intemperie (QUV) con ciclos de condensación y secado, con el objetivo de establecer similitudes o diferencias a partir de la pérdida de brillo, cambio de color, delaminación y entizamiento, entre otras características. Este tipo de estudios permite la realización de análisis descriptivos, la comparación de propiedades entre materiales expuestos en condiciones similares y la predicción de fallas [9], [25]. Por ejemplo, en Estados Unidos se han realizado estudios en una estación de exposición de materiales ubicada en el sur de la Florida, la cual es considerada actualmente como una estación de referencia para ensayos a la intemperie [26]. Por otro lado, existen estudios como el de Santos et. al. [8], donde se toman dos recubrimientos, uno de poliéster y otro de poliéster-silicona en dos colores (azul y marrón), que son expuestos en la atmosfera de Lumiar (Portugal), así como en cámara de radiación/humedad con lámparas UVA y UVB. Se estableció que el poliéster-silicona marrón fue el que presentó mejor desempeño evaluado en dichas condiciones, aunque se determinó que los cambios de color, pérdidas de brillo y entizamiento se presentaron en las tres condiciones de exposición pero en niveles diferentes para cada pintura. Los cambios más notorios en la película se presentaron en el ensayo con exposición UVB,

mientras que el comportamiento de los recubrimientos sometidos a UVA fue el más cercano a los observados en campo natural. Lo anterior puede corresponder a la relación inversamente proporcional entre el grado de deterioro y la longitud de onda.

Por otra parte, se han desarrollado métodos que permiten modelar la radiación y los fenómenos que ella genera en los materiales. Estas aproximaciones son posibles debido a que la radiación recibida por un material depende de la absorbancia con respecto al tiempo, la longitud de onda emitida y la irradiancia, lo que conlleva a que los cambios o fenómenos producidos en el sustrato puedan relacionarse con estos parámetros [27]-[29]. De hecho, una forma de modelar la radiación meteorológica es a través de las fracciones solares, en cuyo manejo deben tenerse en cuenta diversos parámetros que afectan desde la incidencia de la radiación sobre la película o sustrato expuesto hasta la cantidad de energía generada a través de esta fuente [30].

En este orden de ideas, se encuentran los modelos basados en la reciprocidad de la fotodegradación o en la reciprocidad límite. En el primer caso, existe una relación inversamente proporcional entre el tiempo para alcanzar cierto nivel de deterioro y la tasa a la cual los fotones atacan al material para que se degrade. En el segundo caso, dicha relación se ve alterada por cambios en la intensidad de la luz (por filtros, por ejemplo) [31].

Otro factor de gran importancia en el deterioro de pinturas es la humedad, puesto que muchos estudios han demostrado que las pérdidas de adhesión están relacionadas con la presencia de humedad en la interfase metal/pintura (La interfase corresponde a la zona de contacto entre el metal y la pintura). La naturaleza hidrofílica de las capas de óxido presentes en la superficie metálica, el agua y los componentes hidrofílicos de la pintura, hacen que estos sean absorbidos, generando una mala adherencia de la capa húmeda [32], [33].

De otro lado, para que ocurran las reacciones de corrosión es necesaria la presencia de humedad que promueve el deterioro tanto por procesos químicos como electroquímicos. La absorción de agua dentro del material puede originar la expansión volumétrica de la capa de recubrimiento por formación de óxidos o acumulación de humedad. Lo anterior genera

esfuerzos que conducen a delaminación, fatiga, ampollamiento osmótico en presencia de sales y contaminantes, entre otros problemas. Puesto que la humedad acelera la cinética de las reacciones, dicho efecto puede incrementarse aún más a medida que aumenta la temperatura [3], [10], [31], [34]-[36].

Según la investigación realizada por Del Amo et. al. [32], en la que se estudiaron 4 sistemas de pinturas expuestos a niebla salina y ensayos de inmersión, la pérdida de adhesión del recubrimiento depende también de la permeabilidad. En dicho trabajo se evaluaron la adherencia, el ampollamiento y el comportamiento de las películas en ensayos electroquímicos. Ellos encontraron fallas en la adhesión de los recubrimientos, tanto en la zona en contacto con el electrolito como a cierta distancia de las celdas de análisis, debido a la permeabilidad de la pintura y a la difusión del electrolito. Adicionalmente, los investigadores afirman que las fuerzas de adhesión en la interfase desempeñan un rol importante durante los procesos de formación de ampollas y delaminaciones por exposición en cámara salina. Estos defectos se presentan por el debilitamiento de los enlaces en la interfase metal/pintura causado por la irrupción de productos acuosos dada la sensibilidad al agua de los enlaces de Van der Waals, que son los enlaces que garantizan la adhesión de la película orgánica [33], o al avance de la humedad a través de zonas de baja adhesión [32]. La pérdida de adherencia, además, puede presentarse a causa de preparaciones superficiales pobres que pueden dejar grasa, sales, polvo y óxido que afectarán las fuerzas adhesivas de la pintura y causaran posiblemente fenómenos como delaminación, exfoliación, etc. [35].

Finalmente, dentro de los principales factores que influyen en la degradación se encuentra la temperatura. Debe aclararse que la temperatura que se registra ambientalmente no coincide con la que se presenta en la superficie de la pintura, puesto que esta se encuentra influenciada por los componentes que tenga el recubrimiento con el fin de retrasar el envejecimiento o la pérdida de propiedades del mismo, así como por la conductividad térmica del sustrato; esta diferencia entre la temperatura ambiente y la que se registra en la superficie genera grandes incertidumbres en los modelos de predicción [10], [37].

3. FENOMENOLOGÍA Y ANÁLISIS DEL DETERIORO

El estudio de la fenomenología del deterioro se justifica bajo argumentos técnicos y económicos. La identificación de defectos o características en el recubrimiento que una vez en servicio puedan constituir una alerta de los cambios de la pintura es clave para tomar medidas preventivas. Adicionalmente, permite establecer las condiciones ambientales de una atmosfera determinada [38], así como las bondades y limitaciones de los diferentes sistemas de protección. En este orden de ideas, deben considerarse dentro de los motivos económicos, los costos en los que se incurre por mantenimiento y por acciones correctivas una vez que la falla ha ocurrido, puesto que, por lo general, traen consecuencias mayores que las operaciones de mantenimiento. Por ello, se han planteado diversas investigaciones en las que se trata de establecer, por diferentes vías, los tiempos estimados de duración de un recubrimiento o, en su defecto, los mejores tipos de pinturas en función de las condiciones de exposición, estudiando mediante análisis cualitativo, descriptivo y cuantitativo el deterioro de las mismas.

Análisis descriptivo

Dentro del análisis descriptivo se encuentra abundante bibliografía sobre la respuesta de las pinturas a diferentes variables. Un ejemplo de ello es el estudio realizado por Santos et. al. [39], en el que se hace una descripción detallada de los defectos producidos, que incluyen ampollamiento, corrosión, entizamiento, cambio de color, además del avance de corrosión en la incisión de 4 tipos de pinturas expuestas en atmósferas de alta agresividad. La caracterización de los recubrimientos se hizo mediante FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier). Todo el análisis condujo a la clasificación de los sistemas en función de su durabilidad y a relacionar la aparición de defectos de probetas sometidas a ensayos de campo con las evaluadas bajo ensayos acelerados.

En esta misma línea se encuentra el estudio planteado por Deflorian et. al. [40], en el que se realizaron comparaciones en pinturas expuestas en ensayos acelerados y ensayos de campo. Gracias a que se tuvieron en cuenta los datos meteorológicos de los lugares de exposición, se estableció que es de gran importancia analizar la sinergia entre la radiación Ultra-

Violeta (UV) y la condensación para establecer ciclos de ensayo más adecuados a la realidad. Adicionalmente, se encontró que las propiedades tipo barrera de películas de bajo espesor disminuyen con el efecto de los ciclos térmicos y de los ensayos de niebla salina, por lo que se concluye que la resistencia a la intemperie está fuertemente ligada con el espesor.

Es posible observar una gran cantidad de formas de falla, y cada pintura se comporta de manera diferente, lo cual dificulta sobremanera este tipo de estudios. Por otro lado, aún cuando los ensayos y sus respectivos ciclos se encuentran estandarizados por normas internacionales, no existe consenso entre la validez de un ensayo acelerado para reproducir o acercarse al deterioro causado naturalmente. Por ejemplo, en la investigación planteada por Almeida et. al. [41], se evaluaron alrededor de 19 sistemas de pinturas en diferentes sustratos. Los sistemas se expusieron en cinco lugares diferentes y en cuatro tipos de ensayos acelerados. Dentro del estudio se evaluó la eficiencia de recubrimientos base agua con respecto a los de base solvente en diferentes atmósferas, así como el comportamiento en cámaras, donde se encontraron diferentes grados de deterioro con respecto a la escala ISO. Los investigadores describen los tipos de deterioro en función del ambiente al que fueron sometidos y a la naturaleza del recubrimiento. Se concluyó que algunos de los valores obtenidos en los ensayos de adherencia a partir de los métodos *cross-cut* y *pull-off* no tienen correlaciones importantes con el comportamiento anticorrosivo observado en los diversos ensayos de campo.

Análisis cuantitativo y modelos de deterioro de materiales

La fenomenología del deterioro bajo ambientes de alta agresividad puede ser utilizada como una ayuda para realizar diagnósticos del comportamiento de los sistemas de protección, pero no como una herramienta suficiente para determinar la durabilidad de la pintura. Esto solo puede lograrse a través del tratamiento de los datos obtenidos en los diversos tipos de ensayos. Como ya se mencionó, las manifestaciones del deterioro pueden ser un indicativo de los cambios que está sufriendo el recubrimiento orgánico. Sin embargo, el objetivo principal es encontrar correlaciones y/o modelos que provean un soporte a la información a través de la interpretación de resultados y su uso potencial como herramienta de predicción.

De manera general, Meeker et. al. [42] plantean que los modelos de degradación se inician con una descripción determinística de la degradación y posteriormente la aleatoriedad es introducida con una distribución de probabilidad, donde se describe la variabilidad definiendo unas condiciones iniciales y los parámetros del modelo como tasas constantes o propiedades del material.

El interés de estos estudios se basa principalmente en la determinación de los tiempos de falla, para lo cual los datos de degradación pueden ser caracterizadas en función del tiempo en el que ocurren. Meeker y Escobar [12] definen la forma en la que los modelos de degradación de materiales pueden ser interpretados, ya sea de forma lineal, convexa o cóncava. En los modelos lineales, la cantidad de desgaste va a ser proporcional a un tiempo. Los convexos pueden corresponder a un incremento en la tasa de degradación con el respectivo aumento del nivel del mismo. Finalmente, los de forma cóncava corresponden a degradaciones que no dependen en mayor parte del tiempo ni del nivel de deterioro, sino de otros factores, como la presencia de algún contaminante que acelere la falla.

De otro lado, también se establece que dentro de las condiciones necesarias a tener en cuenta para la modelación debe incluirse, en primer lugar, la variabilidad de unidad a unidad, es decir, las diferencias entre las probetas o el material expuesto tanto en geometría, propiedades y características. En segundo lugar, deben tomarse en cuenta las variabilidades en las condiciones de degradación que puedan resultar en procesos estocásticos y presentar variaciones en el tiempo de forma aleatoria. Y en tercer lugar, las limitaciones de los datos de degradación, puesto que pueden verse afectadas por mediciones con márgenes de error elevados o cuando se monitorea la degradación pero esta no es cercana a la falla [12].

Por otra parte, existen modelos que han sido obtenidos por varios métodos, tales como: (i) los modelos estadísticos *black – box*, para calcular el tiempo de falla cuando no puede ser identificada una relación evidente, (ii) los modelos de esfuerzo-resistencia *grey – box*, basados en mediciones cuantitativas que indican la dependencia del deterioro y las fallas con el tiempo, y (iii) los modelos *white-box*, que se han desarrollado a partir de la simulación de los procesos físicos de deterioro y falla. Dentro de los más utilizados se encuentran tanto los métodos determinísticos co-

mo las técnicas de regresión, que evalúan la incidencia de condiciones ambientales, así como los métodos estocásticos (incluyendo los procesos de cadenas de Markov) donde la probabilidad de falla depende de un evento anterior [43]-[45].

Dado que la tasa de degradación de un recubrimiento depende de factores como el sustrato, la naturaleza de la pintura, el clima, el sitio de exposición, la técnica de aplicación, el diseño de la estructura recubierta, las propiedades de los componentes del sistema de protección, entre otros, se generan respuestas que, al no tener una relación lineal con dichas variables, hacen difícil la predicción en términos de durabilidad [16], [46]. Esto puede corroborarse en las ecuaciones que modelan los datos para polímeros sintéticos y madera en función de condiciones atmosféricas y ambientales, donde las relaciones no son lineales [25], [26].

Algunos de los modelos más representativos de degradación de recubrimientos se muestran en la tabla 1.

Modelo de Movimiento Browniano y proceso Gamma

En un estudio realizado por Nicolai et. al. [43], [47], se planteó el análisis del deterioro de pinturas con información porcentual (escalas de degradación de 0 a 100%) analizada mediante modelos estocásticos de deterioro, como el modelo de Movimiento Browniano (MB) y el proceso Gamma. Con el modelo MB puede obtenerse la probabilidad de deterioro una vez se excedan unos valores o niveles representados por parámetros en un intervalo de tiempo dado. Sin embargo, se obtienen incrementos positivos y negativos en nivel de deterioro, lo cual no refleja la realidad, pues el deterioro es un proceso creciente. Por su parte, el proceso Gamma permite calcular la probabilidad de deterioro por medio de una función de densidad en la que los incrementos son siempre positivos. Estos dos métodos fueron comparados con una simulación física del proceso en el que los lugares de inicio del deterioro, llamados *spots*, se distribuyen de acuerdo con su aparición en unidades de tiempo discreto siguiendo un proceso Poisson no homogéneo. Al compararlos, es posible evidenciar que aunque los dos modelos mencionados inicialmente tienen buenas aproximaciones, el modelo de simulación física da una visión más clara del fenómeno real aunque se considera que no es el mejor que existe.

Modelos basados en propiedades físicas y mecánicas de pinturas

Por otra parte, según Croll et. al. [48], los cambios químicos de las pinturas influyen sobre las propiedades macroscópicas, por lo cual es posible relacionar el deterioro con el cambio de alguna característica morfológica y superficial. Se propone, entonces, un método para calcular el ángulo de contacto y sus valores en diferentes tiempos de exposición en función de la pérdida de brillo y la rugosidad. Al ir aumentando estos fenómenos por la exposición y al irse generando la erosión, se supone que el deterioro se distribuye normalmente (de forma Gaussiana) sobre la película, provocando disminuciones en el ángulo de contacto. De esta manera, se proponen relaciones lineales o logarítmicas que permitan calcular o predecir la vida útil del recubrimiento.

Con el objetivo de comprender la respuesta de las pinturas sometidas a factores externos, se han desarrollado modelos para encontrar relaciones entre factores y respuestas en los que se incluyen las propiedades de los recubrimientos. Tal es el caso del estudio desarrollado por Lost et al. [49], en el cual se realizaron modelaciones con base en medidas de macrodureza Vickers, microdureza Vickers y ultra dureza Vickers. Los autores relacionaron la respuesta del sistema recubrimiento-sustrato con la variación de la longitud de la diagonal del indentador y el espesor residual después de la aplicación de la carga.

Modelos de distribución de tiempos de vida y cálculo de tasas de riesgo

Martin et al. [46], en su metodología para evaluación de recubrimientos, especifican que para determinar el tiempo de vida se debe escoger un valor crítico que define un nivel de falla y adicionalmente establecen unos pasos de deterioro. Inicialmente, por lo general, hay un período de inducción donde no hay cambios sustanciales, seguido por un período de aceleración. En muy raras ocasiones se presentan fallas instantáneas. Las muestras o estructuras donde no se presentan fallas ni se registran por tanto los tiempos de ocurrencia de estas se consideran datos censurados. Esta información, junto con la alta variabilidad de los datos en servicio y el efecto de los riesgos competitivos, es analizada para determinar los cambios que han ocurrido, relacionar tiempos de falla o reformular parámetros para modelos de predicción. Dentro de este trabajo se presentan

estimaciones y distribuciones de vida (Weibull, Exponencial, Lognormal, Gumbel, Gamma, y Gamma generalizada) así como la confiabilidad que tomará forma de acuerdo con los eventos que presente el recubrimiento. En primer lugar, puede darse un decrecimiento lineal de la tasa de riesgo cuando hay presencia de fallas o defectos prematuros (como lixiviación de pinturas alquídicas, lixiviación de surfactantes, hinchamiento de bordes y algunas formas de ampollamiento, entre otros). En segundo lugar, puede presentarse una tasa de riesgo constante donde la probabilidad de falla en el futuro inmediato está dada por el comportamiento hasta el presente (desprendimiento de la pintura, ampollamiento). En el tercer caso, puede ocurrir un incremento de la tasa de riesgo, puesto que la probabilidad de falla en el futuro inmediato es mayor teniendo en cuenta el riesgo actual. Dicho incremento constituye un indicativo de envejecimiento (corrosión, entizamiento, color, agrietamiento y hongos). Finalmente, puede presentarse una mezcla de los diferentes modos de fallas, lo cual se representa gráficamente en forma de bañera. En esta metodología, además, se muestran las tasas de riesgo que define la probabilidad de que un individuo falle dado que ha sobrevivido un tiempo t y se resalta la importancia de la estimación de parámetros en presencia de riesgos competitivos.

Modelos de deterioro en función de la radiación solar

Otro grupo de modelos desarrollados son los que usan la radiación y su incidencia sobre los recubrimientos para evaluar el deterioro de la película o la estabilidad de foto-estabilizadores, entre otros aspectos. Existen investigaciones, como la de Bauer [50], donde se presentan modelos en los que se establecen los factores de aceleración que pueden registrarse por someter la pintura a diferentes cámaras y a ensayos en campo (Florida y Arizona). Estos se presentan con las respectivas correcciones de temperatura, longitud de onda, humedad y la consideración de las pérdidas por radiación UVA.

Escobar et. al. [31] plantean una combinación de modelos para predecir el contenido de humedad y la dosis UV efectiva total en la foto-degradación originada en ensayos acelerados.

Vaca-Trigo y Meeker [51] presentaron un modelo que relaciona la respuesta de diversos recubrimientos sometidos tanto a ensayos de campo como

acelerados. Inicialmente, con los datos experimentales se establecieron los factores de aceleración. Luego, se realizó una estandarización y se definieron modelos para cada una de las variables de mayor incidencia, como el modelo para determinar el efecto de la radiación UV en la fotodegradación, en el que se tienen en cuenta la dosis de radiación y las longitudes de onda, o el modelo donde se relacionan los efectos que producen la temperatura y la humedad. Con base en lo anterior, se formuló un modelo general de daño acumulado en función del tiempo.

En esta misma línea, Gu et. al. [52] propusieron la aplicación de un modelo matemático de daño acumulado similar al anterior, basado en la degradación de pinturas epóxicas sometidas tanto a ensayos de campo como de laboratorio.

Tabla 1
Modelos de deterioro de recubrimientos orgánicos.

MODELO	NOMBRE DEL MODELO	PARÁMETROS O VARIABLES
$\eta_{(t)} = a + bt$	Valor Crítico de Comportamiento en el Tiempo [46].	$\eta_{(t)}$ = Valor crítico del comportamiento característico a un tiempo t de exposición a = Estado inicial de degradación b = Tasa de degradación
$F_t = P(T \leq t)$ $h_{(t)} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f_{(t)}}{(1 - F_{(t)})}$ $R_{(t)} = \exp(-\int_0^t h_{(s)} ds)$	Distribución de Vida Teórica Tasa de Riesgo Confiabilidad de un Sistema de Recubrimiento [46].	F_t = Función de distribución acumulada T = Tiempo de falla para una muestra aleatoria $h_{(t)}$ Tasa de riesgo $F_{(t)}$ Probabilidad de la función de densidad $R_{(t)}$ = Confiabilidad S = Muestra o espécimen
$F_{BM}(t, z) = Pr[T_D(z) \leq t]$ $= \Phi\left(\frac{\mu t - z}{\sigma\sqrt{t}}\right) + \exp\left(\frac{2\mu z}{\sigma^2}\right) \Phi\left(\frac{-\mu t - z}{\sigma\sqrt{t}}\right)$	Función de distribución acumulada (CDF) del deterioro bajo el proceso Browniano [43], [45].	Para $TD_{(z)} = \inf\{t \geq 0 : D_t \geq z\}$ Donde; $TD_{(z)}$: primer tiempo con incrementos lineales que excede un valor de deterioro z μv = media; $\sigma^2 v$ = varianza Φ = CDF de una distribución normal estándar de variable aleatoria.

Continúa...

$F_{GA}(t, z) = P[X_{(t)} \geq z]$ $= \int_{x=z}^{\infty} P X_{(t)} dx$ $= \frac{\Gamma[\mu^2 t^q], z\mu/\sigma^2}{\frac{\sigma^2}{\Gamma[\mu^2 t^q]}}$	Distribución acumulada del deterioro bajo el proceso Gamma. [43], [45].	Para $Tx_{(z)} = \inf\{t \geq 0 : x_t \geq z\}$ $Tx_{(z)}$: primer tiempo con incrementos lineales que excede un valor z μ^4 = media; $\sigma^2 t^q$ = varianza
Tasa de deterioro $(X) = \alpha - \beta * t + \gamma * t^2 + \delta t^3$	Modelos de deterioro por lugar de exposición [44].	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = Constantes dependientes de la temperatura y las condiciones ambientales. t = Tiempo de exposición en años. El exponente de esta variable está en función de cada pintura. X = Tipo de Pintura
$D(t) = [D(\infty) - D(0)] \left[\frac{\exp z}{1 + \exp(z)} \right]$ $z = \frac{\log d(t) - \mu}{\sigma}$	Deterioro del recubrimiento en el tiempo [51], [52].	μ = Localización en la curva de deterioro de datos experimentales σ = Pendiente de la curva de deterioro experimental $D(\infty)$ = Nivel estandarizado de daño en el tiempo $D(0)$ = Nivel estandarizado de daño en el tiempo 0 $d(t)$ = Dosis total de radiación efectiva (KJ/m²/nm)
$\beta(t) = \begin{cases} \beta_0 & \text{para } 0 \leq t \leq t_i \\ \beta_0 - \alpha_1(t - t_i) - \alpha_2(t - t_i)^p \dots & \text{para } t > t_i \end{cases}$	Deterioro sin mantenimiento [53].	α_x = Índices de confiabilidad de las tasas de deterioro t_i = Tiempo de iniciación del deterioro p = Incremento en la tasa de confiabilidad del índice de deterioro β = Índice de confiabilidad
$\beta_j(t) = \beta_{j,0}(t) + \sum_{i=1}^{n_j} \Delta\beta_{j,i}(t)$	Deterioro con mantenimiento [53].	n_j = Número de acciones de mantenimiento. t_j = Tiempo de iniciación del deterioro en años t = Tiempo de vida en años β = Índice de confiabilidad $\beta_{j,0}$ = índice de confiabilidad sin mantenimiento
$F(t) = Pr\{T \leq t\} = Pr\{X(t) \geq r_0 - s\}$	Deterioro del recubrimiento Proceso Gamma [53].	r_0 = Resistencia inicial S = Carga
$q_i = F_i - F_{(i-1)}$ $F(t) = Pr\{T \leq t\} = \frac{\Gamma\left(\frac{at}{\theta}\right)^b, y/\theta}{\Gamma\left(\frac{at^b}{\theta}\right)}$	Deterioro de recubrimiento Proceso Gamma [54].	F_i = Probabilidad de falla por año = Incertidumbre en el proceso y = resistencia inicial a, b = Parámetro de la ley de potencia > 0 t = tiempo T = Tiempo de vida

Cuantificación del deterioro por análisis de imágenes

Para dar respaldo a los análisis descriptivos y con el ánimo de evitar la variabilidad o error que puede darle un evaluador al grado final de clasificación de degradación de una pintura (por su alto grado de subjetividad), se han desarrollado técnicas de análisis de imagen que permiten correlacionar el desgaste con características, tales como la reflectividad o el oscurecimiento de las imágenes con el aumento de la degradación, entre otros [55]. Estas técnicas han tenido gran aceptación debido a su exactitud, objetividad, velocidad y consistencia [56]. Con su uso se evita la variabilidad de las medidas dadas por diferentes observadores y se posibilita la detección de defectos que no son fácilmente observables por examen óptico. Además, facilita la inspección cuando la pieza no puede ser llevada a laboratorio para examinar su superficie [57]. Empleando esta técnica, Lee y colaboradores [55] analizaron pinturas de naturaleza epóxica, poliuretano y melanina en función de ciclos de *scratch* y de la carga aplicada durante dicha deformación, determinando de esta manera que existe una relación entre la retención del brillo y el grado de desgaste.

El análisis de imágenes puede presentarse como una herramienta de seguridad, en la medida que puede revelar grietas incipientes, pequeños puntos de corrosión, entre otros defectos, que pueden ayudar a realizar acciones de mantenimiento antes de la presencia de una falla catastrófica. Estos métodos sugieren una alternativa más confiable que algunas técnicas no destructivas que no permiten detectar todos los defectos presentes [58].

En el trabajo realizado por Ali et. al. [58], se realiza un registro de imágenes acoplado con técnicas de polarización tanto perpendicular como paralela a la superficie, siendo la primera la más útil para detectar las zonas en las que se encuentra corrosión del sustrato y grietas en el recubrimiento orgánico. El uso de programas para identificación de defectos de corrosión o deterioro de pinturas puede complementarse con el diseño de algoritmos que clasifican automáticamente este defecto con una pre-evaluación hecha por un inspector y la creación de bases de datos de imágenes. Kyvelidis et. al. [57] utilizaron un programa que les permitía identificar el defecto que afecta la pintura y el porcentaje en que se presenta, mediante la aplicación de algoritmos cuya función es detectar cambios de color.

Estos métodos de evaluación constituyen una herramienta esencial en la evaluación e inspección objetiva de recubrimientos, además de facilitar la detección del nivel o cantidad de degradación de un sistema con respecto a unos valores umbrales de deterioro definidos por el experto.

4. EL CASO DEL MANTENIMIENTO

Un aspecto fundamental a tener en cuenta al realizar repintados de mantenimiento es el de la compatibilidad entre las capas de pintura nuevas y las aplicadas previamente que necesitan ser reparadas. Dentro de tales consideraciones debe tenerse especial cuidado en las interacciones pintura/pintura, solvente/pintura, sustrato/pintura y pintura/otras técnicas de protección. Fragata et. al. [59] realizaron un estudio comparativo entre el efecto de varios sistemas de pintura sobre material envejecido sometido a ensayos acelerados (UV/humedad, ensayo prohesion) y campo acelerado. En dicho estudio encontraron amplios rangos de compatibilidad de pinturas envejecidas con sistemas alquídicos, epóxicos y poliuretanos que debido a su sistema de curado (reacción química) no presentan las fallas usuales de incompatibilidad como sangrado o arrugamiento, aunque se requiere una activación de la superficie a recubrir. En este trabajo los resultados obtenidos en el ensayo prohesion fueron los más cercanos al comportamiento en los ensayos de campo.

Por otra parte, en el campo del mantenimiento, los modelos de deterioro hallados en la literatura se formulan, por lo general, con base en el tratamiento de los datos mediante modelos Gamma, en los cuales hay una primera parte del modelo destinada al deterioro del material y una segunda parte (denominada modelo de decisión) enfocada en la sustitución por ocurrencia de falla o por vencimiento del tiempo de vida del recubrimiento. Con ello, además de conocer los tiempos óptimos de mantenimiento o reemplazo, se puede proveer información para calcular los costos asociados a estas actividades. Una característica de estos modelos es que son de consecuencias, es decir, se pueden ajustar una vez ha ocurrido el deterioro y permiten hacer predicciones [43], [45], [53], [54], [60], [61].

Dentro de los modelos de decisión se encuentran los modelos de extensión de tiempo de vida para mantenimiento. En este caso, se optimizan los intervalos de reemplazo con respecto a las acciones de reemplazo correctivas

y preventivas. Se consideran dos periodos: uno de iniciación y otro de propagación. Durante el primer período no hay pérdidas de la protección, mientras que durante el segundo se mide la pérdida de la efectividad de la protección y su deterioro. Además, no hay cambios o reemplazos. Estos periodos se repetirán en tanto se realicen acciones de mantenimiento [62].

De otro lado, en el artículo presentado por Goodwin y Weyers [63] se plantean dos enfoques de mantenimiento: el ideal/óptimo y el práctico. El primero se realiza cuando se rompe del 3-5% de la capa superior (siendo más rentable), mientras que para el segundo este porcentaje oscila entre el 5 y el 10%.

5. CONCLUSIÓN

La fenomenología del deterioro de recubrimientos orgánicos y los diferentes métodos que la describen, caracterizan y modelan ha sido ampliamente estudiada y desarrollada en los últimos años, debido a su importancia en las actividades de predicción de vida útil, mantenimiento y desarrollo de nuevos sistemas de pinturas. Los modelos de deterioro que existen recogen diversos parámetros que influyen de manera aislada en el deterioro de los recubrimientos orgánicos. Sin embargo, cada uno de estos parámetros varía con respecto a los lugares de exposición y los tipos de pintura, entre otras variables. En su mayoría los modelos son de tipo determinístico o probabilístico, y están influenciados por las ocurrencias, mas no por los factores involucrados en el deterioro. Este tipo de modelos no permite predecir tipos o niveles de falla que se presenten preferencialmente por efecto del ambiente expuesto, ni que se establezca un criterio unificado de la cuantificación del deterioro. A su vez, para estos modelos no se encuentra claramente especificada la fiabilidad y bondad de ajuste, ni la concordancia entre los niveles de degradación calculados por estos métodos y los obtenidos en campo, por lo cual hay que ser muy cautelosos al considerar su posible inclusión en metodologías de evaluación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Brunner, P. Richner, U. Müller, and O. Guseva, "Test Equipment Accelerated weathering device for service life prediction for organic coatings," *Polymer Testing*, vol. 24, no. 1, pp. 25-31, Feb. 2005.

- [2] V. D. Sherbondy, "Accelerated Weathering," in *Paint and Coating Testing Manual*, J. V. Koleske, Ed., 14 ed. Philadelphia, United States: American Society for Testing and Materials, 1995, pp. 643-653.
- [3] R. G. Buchheit, "Corrosion Resistant Coatings and Paints," in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. vol. 1, M. Kutz, Ed., 2nd ed. New York: William Andrew Publishing, 2005, pp. 367-384.
- [4] P. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, New York: McGraw-Hill, 2000.
- [5] G. Wypyt, *Handbook of Material Weathering*, 4th ed. Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2008.
- [6] J. Pospíšil, J. Pilař, N. C. Billingham, A. Marek, Z. Horák, and S. Nešpůrek, "Factors affecting accelerated testing of polymer photostability," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 3, pp. 417 - 422, Mar. 2006.
- [7] D. D. L. Fuente, S. Flores, and M. Morcillo, "Deterioration of paint systems applied on zinc substrates contaminated with soluble salts," *Progress in Organic Coatings*, vol. 41, no. 1-3, pp. 183-190, Mar. 2001.
- [8] D. Santos, M. R. Costa, and M. T. Santos, "Performance of polyester and modified polyester coil coatings exposed in different environments with high UV radiation," *Progress in Organic Coatings*, vol. 58, no. 4, pp. 296-302, Mar. 2007.
- [9] S. K. Roy, L. B. Thye, and D. Northwood, "The evaluation of paint performance for exterior applications in tropical environment Singapore's," *Budding and Environment*, vol. 31, no. 5, pp. 477-486, Sept. 1996.
- [10] L. F. E. Jacques, "Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coating," *Progress Polymer Science*, vol. 25, no. 9, pp. 1337 - 1362., 2000.
- [11] H. Ochs, J. Vogelsang, and G. Meyer, "Enhanced surface roughness of organic coatings due to UV-degradation: an unknown source of EIS-artifacts," *Progress in Organic Coatings*, vol. 46, no. 3, pp. 182-190, May 2003.
- [12] L. A. Escobar, W. Q. Meeker, D. L. Kugler, and L. L. Kramer, "Accelerated Destructive Degradation Tests: Data, Models, and Analysis," in *Mathematical and Statistical Methods in Reliability*, New Jersey: World Sci. Publ, 2002, pp. 319-338.
- [13] M. E. M. Almeida, "Minimisation of steel atmospheric corrosion: Updated structure of intervention," *Progress in Organic Coatings*, vol. 54, no. 2, pp. 81-90, Oct. 2005.
- [14] J. Simancas and M. Morcillo, "Factores condicionantes de la durabilidad de los sistemas de pinturas anticorrosivas sobre acero en exposiciones atmosféricas", *Revista de Metalurgia*, vol. 34, n°. Extra, pp. 132-136, May 1998.
- [15] D. J. Bartlett, "Why Protective Coatings Sometimes Go Wrong," presented at the 13TH International Corrosion Congress, Melbourne, Australia, Nov. 1996, Paper 085.

- [16] B. W. Johnson and R. McIntyre, "Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 27, no. 1-4, pp. 95-106, Jan. - Ap. 1996.
- [17] L. Espada, M. E. Vázquez, and A. Sánchez, "Acid Rain: Its Influence on Corrosion Processes," presented at the 13TH International Corrosion Congress, Melbourn, Australia, Nov. 1996, Paper 010.
- [18] *Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Test on Metals*, ASTM G - 50, 2003.
- [19] R. Vera, B. M. Rosales, and C. Tapia, "Effect of the exposure angle in the corrosion rate of plain carbon steel in a marine atmosphere," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 2, pp. 321-337, Feb. 2003.
- [20] D. A. Bayliss and D. H. Deacon, "Testing of coatings," in *Steelwork Corrosion Control*, T. Francis, Ed., 2nd ed. New York: Spon Press, 2002, pp. 367-403.
- [21] M. Morcillo, B. Chico, L. Mariaca, and E. Otero, "Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site," *Corrosion Science*, vol. 42, no. 1, pp. 91-104, Feb. 2000.
- [22] Cidepint, "Protección de Superficies Metálicas Parte I," in *Protección de Superficies Metálicas*, La Plata, Argentina: CIDEPINT, 2005.
- [23] F. X. Perrin, M. Irigoyen, E. Aragon, and J. L. Vernet, "Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints: a micro-ATR spectroscopic study," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, no. 3, pp. 469-475, 2000.
- [24] X. Shi and S. G. Croll, "Recovery of surface defects on epoxy coatings and implications for the use of accelerated weathering," *Progress in Organic Coatings*, vol. 2, no. 67, pp. 120-128, Feb. 2010.
- [25] H. T. Chang and S. T. Chang, "Correlation between softwood discoloration induced by accelerated lightfastness testing and by indoor exposure," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 2, no. 72, pp. 361-365, May 2001.
- [26] X. Yang and X. Ding, "Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests," *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 2, no. 24, pp. 103-109, 2006.
- [27] K. M. White, R. M. Fischer, and W. D. Ketola, "An Analysis of the Effect of Irradiance on the Weathering of Polymeric Materials," in *Service life Prediction of Polymeric Materials. Global Perspectives*, J. W. Martin, R. A. Ryntz, J. Chin, and R. A. Dickey, Ed., New York: Springer, 2009, pp. 71-82.
- [28] K. P. Scott and H. K. H. III, "A New Approach to Characterizing Weathering Reciprocity in Xenon Arc Weathering Devices," in *Service life Prediction of Polymeric Materials. Global Perspectives*, J. W. Martin, R. A. Ryntz, J. Chin, and R. A. Dickey, Ed., New York: Springer, 2009, pp. 83-91.
- [29] J. Mallécol, M. Poelman, and M. G. Olivier, "Influence of UV weathering on corrosion resistance of prepainted steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 61, no. 2-4, pp. 126-135, Feb. 2008.

- [30] T. Muneer, S. Younes, and S. Munawwar, "Discourses on solar radiation modeling," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 4, pp. 551-602, May 2007.
- [31] L. A. Escobar and W. Q. Meeker, "A review of accelerated test models," *Statistical Science*, vol. 21, no. 4, pp. 552-577, Nov. 2006.
- [32] B. D. Amo, L. Véleva, A. R. D. Sarli, and C. I. Elsner, "Performance of coated steel systems exposed to different media Part I. Painted galvanized steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, no. 3, pp. 179-192, Aug. 2004.
- [33] W. Funke, "Corrosion-protective quality of organic coatings and interfacial conditions at the metal surface and the adjacent coating layer," presented at the 15th International Corrosion Congress Frontiers in Corrosion Science and Technology, Granada, España, 2002.
- [34] M. Morcillo, "Review Paper Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints," *Progress in Organic Coatings*, vol. 36, no. 3, pp. 137-147, Jul. 1999.
- [35] D. A. Bayliss and D. H. Deacon, "Coating defects and failures," in *Steelwork Corrosion Control*, T. Francis, Ed., 2nd ed. New York: Spon Press, 2002.
- [36] J. Morales, S. Martín-Krijer, F. Díaz, J. Hernández-Borges, and S. González, "Atmospheric corrosion in subtropical areas: influences of time of wetness and deficiency of the ISO 9223 norm," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 8, pp. 2005-2019, Aug. 2005.
- [37] P. Bijl, A. Heikkilä, S. Syrjälä, A. Aarva, and A. Poikonen, "Property modelling of sample surface temperature in an outdoor weathering test," *Polymer Testing*, vol. 5, no. 30, pp. 485-492, Aug. 2011.
- [38] F. Fragata, Almeida, E., Herrera, F., Corvo, F., Simancas, J, Rivero, S., Rincon, O.T., "Conventional Painting Coating for Steel Protection in the Atmosphere," presented at the 14th International Corrosion Congress Co-operation in Control, Cape Town, South Africa, 1999.
- [39] D. Santos, C. Brites, M. R. Costa, and M. T. Santos, "Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category," *Progress in Organic Coatings*, vol. 54, no. 4, pp. 344-352, Dec. 2005.
- [40] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, and C. Zanella, "Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data," *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, no. 3, pp. 244-250, Jun. 2007.
- [41] E. Almeida, D. Santos, F. Fragata, D. D. L. Fuente, and M. Morcillo, "Anti-corrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: Environmental-friendly versus traditional paint systems," *Progress in Organic Coatings*, vol. 57, no. 1, pp. 11-22, Sept. 2006.
- [42] W. Q. Meeker and L. A. Escobar, *Statistical Methods for Reliability Data*. Estados Unidos: Jhon Wiley & Sons, 1998.

- [43] R. Nicolai, R. Dekker, and J. M. Noortwijk, "A comparison of models for measurable deterioration: An application to coatings on steel structures," *Reliability Engineering and System*, vol. 92, no. 12, pp. 1635-1650, Dec. 2007.
- [44] J. D. Fricker, T. Zayed, and L. M. Chang, *Steel Bridge Protection Policy: Life Cycle Cost Analysis and Maintenance Plan*. Indiana: Indiana Department of Transportation and Purdue University, 1999.
- [45] R. P. Nicolai, J. B. G. Frenk, and R. Dekker, "Modelling and optimizing imperfect maintenance of coatings on steel structures," *Structural Safety*, vol. 31, no. 3, pp. 234-244, May 2009.
- [46] J. W. Martin, S. C. Saunders, F. L. Floyd, and W. J.P, *Methodologies for Predicting the Services Lives of Coating Systems* vol. 172. Philadelphia, USA: Diane Pub Co, 1994.
- [47] R. P. Nicolai, G. Budai, R. Dekker, and M. Vreijling, "Modeling the deterioration of the coating on steel structures: a comparison of methods," in *IEEE International Conference on System, Man and Cybernetics*, Hammamet, Tunisia, 2004, pp. 4177-4182.
- [48] S. G. Croll, B. R. Hinderliter, and S. Liu, "Statistical approaches for predicting weathering degradation and service life," *Progress in Organic Coatings*, vol. 55, no. 2, pp. 75-87, Feb. 2006.
- [49] A. Lost, D. Najjar, and R. Hellouin, "Modelling of the Vickers hardness of paint coatings deposited on metallic substrates," *Surface and Coatings Technology*, vol. 165, no. 2, pp. 126-132, Feb. 2003.
- [50] D. R. Bauer, "Interpreting weathering acceleration factors for automotive coatings using exposure models," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, no. 3, pp. 307-316, Sept. 2000.
- [51] I. Vaca-Trigo and W. Q. Meeker, "A Statistical Model for Linking Field and Laboratory Exposure Results for a Model Coating," in *Service Life Prediction of Polymeric Materials. Global Perspectives*, J. W. Martin, R. A. Ryntz, J. Chin, and R. A. Dickey, Ed., New York: Springer, 2009, pp. 29-43.
- [52] D. X. Gu, Stanley, W. E. Byrd, B. Dickens, I. Vaca-Trigo, W. Q. Meeker, T. Nguyen, J. W. Chin, and J. W. Martin, "Linking Accelerated Laboratory Test with Outdoor Performance Results for a Model Epoxy Coating System," in *Service Life Prediction of Polymeric Materials. Global Perspectives*, J. W. Martin, R. A. Ryntz, J. Chin, and R. A. Dickey, Ed., New York: Springer, 2009, pp. 3-28.
- [53] D. M. Frangopol, M. J. Kallen, and M. J. V. Noortwijk, "Probabilistic models for life-cycle performance of deteriorating structures: review and future directions," *Progress in Structural Engineering and Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 197-212, Oct. - Dec. 2004.
- [54] J. M. V. Noortwijk and M. D. Frangopol, "Two probabilistic life-cycle maintenance models for deteriorating civil infrastructures," *Probabilistic Engineering Mechanics*, vol. 19, no. 4, pp. 345-359, Oct. 2004.

- [55] E. Lee, B. Pourdeyhi, C. Hazzard, and J. Summerville, "Analysis of coatings appearance and durability testing induced surface defects using image capture/processing/analysis," *Revista de Metalurgia Madrid*, vol. 39, no. Extra, pp. 206-212, Dec. 2003.
- [56] S. Lee, "Color Image-based Defect Detection Method and Steel Bridge Coating," presented at the Texas 47th ASC Annual International Conference Proceedings, Texas, 2011.
- [57] S. T. Kyvelidis, L. Lykouropoulos, and N. Kouloumbi, "Digital system for detecting, classifying, and fast retrieving corrosion generated defects," *Journal of Coatings Technology*, vol. 73, no. 915, pp. 67-73, Ap. 2001.
- [58] J. H. Ali, W. B. Wang, R. R. Alfano, and M. K. Kassir, "Detection of corrosion and cracking beneath paint using photonic techniques," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 41, no. 1-3, pp. 1-7, Ap. 2004.
- [59] F. Fragata, R. P. Salai, C. Amorim, and E. Almeida, "Compatibility and incompatibility in anticorrosive painting: The particular case of maintenance painting," *Progress in Organic Coatings*, vol. 56, no. 4, pp. 257-268, Aug. 2006.
- [60] M. D. Pandey, X. X. Yuan, and J. M. V. Noortwijk, "Gamma process model for reliability analysis and replacement of aging structural components," in *ICOSSAR*, Roma, Italia, 2005, pp. 2439-2444.
- [61] J. M. V. Noortwijk, "A survey of the application of gamma processes in maintenance," *Reliability Engineering and System Safety*, vol. 94, no. 1, pp. 2-21, Jan. 2009.
- [62] J. D. Bakker, H. J. V. d. Graaf, and J. M. V. Noortwijk, "Model of Lifetime-Extending Maintenance," in *8th International Conference on Structural Faults and Repair*, London, United Kingdom, 1999, pp. 1-13.
- [63] F. E. Goodwin, Weyers, R., "Life Cycle Cost Analysis for Zinc and Other Protective Coatings for Steel Structures," presented at the 14th International Corrosion Congress, Cape Town, South Africa, 1999.