Revista de metalurgia

Estudio de la capacidad para intumescer de dos sistemas de pintura expuestos a ambientes internos agresivos

B. Chico*, A. López-Delgado*, M.A. Lobo*, D. de la Fuente*, J.G. Castaño*, M. Morcillo* y F.A. López*

Resumen Es conocida la influencia que ejerce la temperatura en la capacidad resistente del acero estructural. Un sistema de protección del acero, altamente efectivo, consiste en la utilización de pinturas intumescentes. Su efectividad se basa en el hecho de que, en el caso eventual de un incendio, al entrar en contacto con la llama reaccionan hinchándose y formando una capa aislante que se denomina "intumescencia" y que impide la propagación del calor. Estas pinturas no precisan de un mantenimiento continuo, aunque su comportamiento en servicio depende de las condiciones de exposición. Este trabajo estudia el comportamiento de dos sistemas intumescentes de tipo caucho acrilado expuestos en una planta de galvanizado durante 16 meses, valorando el efecto del medio ambiente sobre la capacidad para intumescer del recubrimiento cuando es sometido a un calentamiento.

Palabras clave Resistencia al fuego. Acero. Condiciones de exposición. FTIR.

Study of the capacity to intumesce of two paint systems exposed to aggressive internal environments

Abstract The influence exerted by temperature on the resistant capacity of structural steel is well known. A highly efficient protection system for steel consists of the application of intumescent paints. In the case of fire, their effectiveness is based on the property that when they come into contact with flames they react by swelling to form an insulating layer, referred to as "intumescence", which impedes the propagation of heat. These paints do not require continuous maintenance though their service behaviour depends on the exposure conditions to which they are exposed. This paper studies the behaviour of two acrylated rubber type intumescent systems exposed to a galvanising plant for 16 months, evaluating the effect of the environment on the capacity to intumesce of the coating when subjected to heating.

Keywords Fire resistance. Steel. Exposure conditions. FTIR.

1. INTRODUCCIÓN

Es conocida la influencia que ejerce la temperatura en la capacidad resistente del acero estructural. En el caso eventual de un incendio, un perfil expuesto pierde su capacidad portante cuando la temperatura sobrepasa un valor crítico de 500 °C, aproximadamente. Un sistema de protección del acero, altamente efectivo, consiste en la utilización de pinturas intumescentes. Estas pinturas contienen una serie de componentes activos que al entrar en contacto con la llama se expanden varias veces su espesor inicial, produciendo una espuma carbonosa aislante que impide la propagación del calor, retardando así la acción destructora del incendio.

La tecnología intumescente ha experimentado pocos cambios en los últimos años y casi todos los recubrimientos están basados en la presencia de cuatro componentes genéricos: un agente deshidratante (normalmente polifosfato de amonio), un compuesto formador de residuo carbonoso (penta o dipentaeritritol), un agente espumógeno (melamina) y una resina, normalmente basada en caucho acrilado. A partir de los 200 °C, aproximadamente,

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid, Spain.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

estos componentes inician una serie de reacciones entre sí, originando una capa aislante denominada intumescencia[1 y 2]:

$$(NH_4PO_3)n \xrightarrow{\Delta} \times P_2O_5 + y\,H_2O\uparrow + z\,NH_3\uparrow \quad (1)$$

deshidratante ácido

$$2R\text{-}OH + P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3 + \boxed{R\text{-}R}^{\text{espuma carbonizada (intumescencia)}} \quad (2)$$

formador de residuo carbonoso

$$P_2O_5 + H_2O\uparrow \quad (3)$$

El sistema funde durante el proceso de esterificación y deshidratación. Durante esta etapa, el agente espumógeno debe descomponerse, suministrando gases que facilitan el espumado de la masa, hasta que ésta se carboniza y solidifica con lo que deja un lecho de espesor controlado que aísla el substrato del calor.

$$H_6N_6C_3 \xrightarrow{\Delta,\,O_2} 2NH_3\uparrow + 2N_2\uparrow + CO_2\uparrow + \boxed{\begin{matrix} | & | \\ -C & -C- \\ | & | \end{matrix}}$$

agente espumógeno

carbono adicional

Los recubrimientos intumescentes de capa fina se basan, generalmente, en resinas termoplásticas que contienen elevadas concentraciones de los componentes activos citados anteriormente. Se aplican con un espesor en capa seca entre 250 y 3.000 μm, expandiéndose 50 veces su espesor inicial cuando se someten a un calentamiento, y suministran una resistencia al fuego del acero estructural de 30-120 min. Sin embargo, es conocido que son sensibles al agua y susceptibles a degradarse en ambientes exteriores de elevada humedad, haciéndose necesaria su protección mediante la aplicación de una capa de acabado.

Por otro lado, la mayoría de las aplicaciones de recubrimientos intumescentes han sido tradicionalmente realizadas *in-situ*, mientras que las aplicaciones fuera del lugar de exposición se restringían únicamente a situaciones especiales. Las aplicaciones no *in-situ* presentan una serie de ventajas significativas, que incluyen, entre otras, disminución en el tiempo de construcción de la estructura, reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, etc. Sin embargo, la generación actual de recubrimientos intumescentes tiene una serie de debilidades a la hora de aplicarse fuera del lugar de exposición, como el que son fácilmente dañadas, susceptibles a la degradación durante el almacenamiento y construcción, etc.

Recientemente, se ha llevado a cabo un Proyecto europeo (CECA) que versa sobre el desarrollo de tecnologías alternativas para recubrimientos intumescentes no aplicados *in situ*[3]. Uno de los objetivos del citado proyecto consistía en determinar los mecanismos a través de los cuales los recubrimientos intumescentes interaccionan con el medio durante el transporte y almacenaje de la estructura, período de construcción[4] y vida en servicio. En este trabajo se presentan una parte de los resultados que incluyen el estudio y comportamiento de dos recubrimientos comerciales de capa fina, expuestos durante 16 meses en un ambiente interno agresivo, en concreto, en una planta de galvanizado.

Cabe citar que la inmensa mayoría de los recubrimientos intumescentes de capa fina se exponen en ambientes internos no agresivos, en los cuales el papel de una capa de acabado resulta poco significativo. Por otro lado, y como alternativa a la utilización de esta capa de protección, algunos recubrimientos intumescentes incorporan en su composición componentes activos con inferiores solubilidades en agua. En este estudio, la composición de ambos recubrimientos estaba basada en la misma tecnología intumescente de 4 componentes citada anteriormente, diferenciándose ambos por la solubilidad de uno de los componentes activos. El objetivo era valorar el efecto de la presencia de una capa de acabado sobre la capacidad para intumescer de ambos recubrimientos expuestos en un ambiente agresivo y que, posteriormente, son sometidos a un calentamiento. Las propiedades intumescentes del recubrimiento fueron medidas mediante un ensayo de resistencia al fuego aplicado a escala de laboratorio, mientras que la evolución con el tiempo de exposición del comportamiento del recubrimiento ha sido estudiada mediante espectroscopía infrarroja (FTIR).

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material utilizado

Se seleccionaron probetas de acero, de dimensiones 150 mm × 100 mm × 5 mm y chorreadas con abrasivo hasta grado Sa 2 1/2 [5] con un perfil de profundidad ≈ 65 μm, recubiertas con dos pinturas intumescentes comerciales de tipo caucho acrilado, de 1.000 μm de espesor en capa seca y que serán referidas en este artículo como recubrimiento 1 y recubrimiento 2. Asimismo, las propiedades intumescentes del recubrimiento también se evaluaron en presencia de una capa de acabado de 75 μm de

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

espesor. Las probetas se expusieron en una planta de galvanizado, ensayándose por cuadruplicado, y se expusieron en horizontal para fomentar el estancamiento de agua. Tres probetas fueron utilizadas para llevar a cabo un ensayo de medida de resistencia al fuego a escala de laboratorio[6], y otra probeta se utilizó para seguir la evolución de las propiedades del recubrimiento con el tiempo de exposición mediante FTIR.

2.2. Ensayo de resistencia al fuego

Para la realización de este ensayo se utilizó un molde "TARKMUL" Z30AZS (Circon-Mullita) con un termopar acoplado en uno de los lados exteriores para monitorizar la temperatura del mismo[4]. Se precalienta el molde a 160 °C y se colocan las probetas en su interior sometiéndolas a un calentamiento durante 10 min, monitorizándose, asimismo, la temperatura en el reverso de las probetas. El grado de extensión de la intumescencia es medido en cinco puntos distintos, calculándose un valor promedio.

2.3. Análisis por FTIR

Los espectros FTIR se registraron en el intervalo de 4.000-400 cm^{-1} en pastilla de CsI (espectrofotómetro Nicolet Magna 550). Las muestras fueron tomadas a los 0, 6, 9, 12 y 16 meses de exposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayo de resistencia al fuego

En la tabla I se muestran los resultados de los ensayos de resistencia al fuego (temperatura alcanzada por la probeta y altura de la espuma), en función del tiempo de exposición y de la presencia o ausencia de la capa de acabado.

En la figura 1 se muestran dos fotografías del estado de las probetas sin exponer a la atmósfera, una vez sometidas al ensayo de calentamiento, y donde se observa la formación de una espuma sólida (recubrimiento 1) y algo más estratificada (recubrimiento 2) presentándose, en ambos casos, una ligera resistencia al raspado para su retirada del metal.

Después de 16 meses de exposición en la planta de galvanizado, el recubrimiento 1, tanto en presencia o ausencia de una capa de acabado, no presentó variaciones muy significativas. Aunque, en ambos casos, la temperatura alcanzada al finalizar el ensayo es más alta en comparación con la muestras de referencia, el grado de expansión del recubrimiento (altura de la espuma) no presentó diferencias antes y después de la exposición, permaneciendo prácticamente inalterado (Tabla I). Por el contrario, el recubrimiento 2, sin la protección de una capa de acabado, mostró modificaciones después de la exposición. En presencia de esta capa no se observa degradación alguna en cuanto al grado de expansión del recubrimiento intumescente, fenómeno que sí ocurre en ausencia de la capa de acabado, reduciéndose a la mitad la extensión de la intumescencia (Tabla I). En este último recubrimiento sí que se hace patente la efectividad de la presencia de esta capa mientras que en el recubrimiento 1 el papel que juega es poco significativo.

Tabla I. Resultados de los ensayos de resistencia al fuego

Table I. Results of fire resistance tests

Recubrimiento		T (meses)	T* (°C)	Altura* (mm)
1	Sin capa de acabado	0	364	24,4
		16	410	24,3
	Con capa de acabado	0	335	20,4
		16	417	21,7
2	Sin capa de acabado	0	338	15,8
		16	438	7,7
	Con capa de acabado	0	324	12,1
		16	414	12,1

* Valor promedio de tres probetas

Figura 1. Intumescencia de los dos recubrimientos ensayados (1 y 2) sin exponer.

Figure 1. Intumescence of the two unexposed coatings tested (1 and 2).

3.2. Análisis por FTIR

Ambos sistemas comerciales están basados en la misma resina y química intumescente, es decir, caucho acrilado como resina base y melamina

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

(MEL) (o derivado), polifosfato de amonio (APP) (o derivado) y pentaeritritol (PER) (o derivado). La figura 2 muestra una comparación de los espectros FTIR de ambos recubrimientos sin exponer, con la asignación más probable de los principales modos de vibración atribuidos a los compuestos citados anteriormente.

En la figura 3 se muestran los espectros FTIR de los dos recubrimientos sin capa de acabado expuestos durante 0, 6, 9, 12 y 16 meses en la planta de galvanizado. Modificaciones en las bandas atribuidas a MEL, PER y APP con el tiempo de exposición, permiten evaluar la posible alteración de los recubrimientos y explicar las diferencias de comportamiento entre ambos. Así, en la figura 3 a) correspondiente al recubrimiento 1, se observan cambios poco significativos en las diferentes bandas al cabo de los 16 meses de exposición. Sin embargo, el recubrimiento 2 sí muestra alteraciones en el grupo melamina. A partir de 9 meses de exposición las bandas $\nu_{N\text{-}H}$ y δ_{NH2} no son detectadas, aunque las bandas correspondientes al PER y APP no parecen sufrir modificaciones. En el caso del recubrimiento 2 + acabado, la pintura intumescente se mantuvo inalterada, no observándose modificaciones significativas en el espectro al finalizar la exposición de 16 meses.

Como se ha comentado en el apartado de Introducción, existe una secuencia bien definida de reacciones químicas que tienen lugar para que un recubrimiento intumescente se expanda formando una espuma carbonosa que retrase el calentamiento del acero en el caso eventual de un incendio. Si una de estas reacciones no ocurre, el recubrimiento no protegerá al acero. La figura 3 b) muestra que el recubrimiento 2 sufre una degradación parcial con el tiempo de exposición en la planta de galvanizado, hecho verificado a partir de los 9 meses, donde no se detectan las bandas asociadas a MEL.

Figura 2. Comparación de los espectros FTIR de los recubrimientos 1 y 2 sin exponer.

Figure 2. Comparison of the FTIR spectra of coating 1 and 2 in the non-exposed conditions.

Figura 3. Análisis FTIR de las probetas expuestas de los recubrimientos 1 y 2.

Figure 3. FTIR analysis of coating 1 and 2 panels exposed.

Los resultados FTIR muestran claramente que parte de los componentes activos intumescentes del recubrimiento 2 en ausencia de una capa de acabado son disueltos en su exposición a ambientes agresivos. En este caso, se trata de la melamina, que si no está presente pone de manifiesto la existencia de una fuente reducida de agente espumógeno para formar la espuma carbonizada. Ambos recubrimientos, están basados en la misma química intumescente, pero los resultados FTIR muestran que el recubrimiento 1 está compuesto por un agente espumógeno alternativo a la melamina, menos soluble en agua. En este caso, existen opciones entre las que cabría citar el uso de pirofosfato de melamina, que es 4 veces menos soluble en

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

agua. Con el uso de este derivado, los resultados muestran que el efecto de la aplicación de una capa de acabado para suministrar protección al recubrimiento intumescente en su exposición en la planta de galvanizado resulta poco significativo

4. CONCLUSIONES

Ambos recubrimientos, basados en la misma tecnología intumescente, presentan diferencias de durabilidad al cabo de 16 meses de exposición en un ambiente interno agresivo. Los resultados FTIR reflejan que la disolución parcial de uno de los componentes activos, en este caso concreto la melamina, originó una degradación prematura de uno de los recubrimientos por efecto de la agresividad ambiental. En este caso, la aplicación de una capa de acabado es fundamental para que el recubrimiento conserve sus propiedades intumescentes.

La incorporación de componentes intumescentes con una solubilidad menor en agua se presenta como alternativa a la aplicación de una capa de acabado, obteniendo resultados en los cuales el recubrimiento permanece inalterado después de 16 meses de exposición en un ambiente interno agresivo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ECSC (Contract No. 7210-PR/191) la financiación de este proyecto. Asimismo, agradecen a Dña. Carmen Peña y D. Antonio Delgado por la asistencia técnica en FTIR y a la empresa FUNTAM (Madrid) por las facilidades prestadas para la instalación de la estación de ensayos.

REFERENCIAS

[1] F. SALVI, *Montajes e Instalaciones*, Marzo (1995) 121-124.
[2] H.L. VANDERSALL, *J. Fire Flammability* 2 (1971) 97-139.
[3] P.J. LONGDON, ECSC Contract No 7210.PR/191, Report n°. R589, Corus Research, Development & Technology, 2003.
[4] B. CHICO, A. LÓPEZ-DELGADO, M.A. LOBO, D. DE LA FUENTE, J.G. CASTAÑO, F.A. LÓPEZ Y M. MORCILLO, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 42 (2004) 216-219.
[5] SIS 055900: "*Pictorial surface preparation standard for painting steel surfaces*", Estocolmo, 1967.
[6] P.J. LONGDON, ECSC Contract No 7210.PR/191, Report n°. S589-1(ST)992, Corus Research, Development & Technology, 1999.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es