

Degradación atmosférica de un recubrimiento de pintura intumescente

B. CHICO, A. LÓPEZ-DELGADO, M^a Á. LOBO, D. DE LA FUENTE, J. G. CASTAÑO, F. A. LÓPEZ, M. MORCILLO
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040-Madrid

Es de sobra conocida la influencia que ejerce la temperatura en la capacidad resistente del acero estructural. Un sistema de protección del acero, altamente efectivo y de uso creciente, consiste en la utilización de pinturas intumescentes, las cuales en el caso eventual de un incendio, retardan la acción destructora del mismo. Su efectividad se basa en el hecho de que 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. Aunque en general estas pinturas no precisan de un mantenimiento continuo, su comportamiento en servicio depende de las condiciones de exposición. Este trabajo estudia el comportamiento de un sistema intumescente de tipo caucho acrilado expuesto en dos atmósferas de exterior. Al mismo tiempo se estudia también dicho sistema protegido mediante la aplicación de una capa de acabado posterior. La capacidad de intumescer del recubrimiento ha sido medida antes y después de la exposición a la atmósfera correspondiente, mediante ensayos de resistencia al fuego aplicados a escala de laboratorio. La evolución con el tiempo de exposición del comportamiento del recubrimiento ha sido estudiada mediante análisis térmico (TG/DTA) y espectroscopía infrarroja (FTIR).

Palabras clave: intumescencia, resistencia al fuego, protección del acero, TG/DTA, FTIR

Atmospheric degradation of an intumescent paint coating

The influence exerted by temperature on the resistant capacity of structural steel is well known. A highly efficient and increasingly widely used protection system for steel consists of the application of intumescent paints, which in the case of fire retard its destructive action. 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. Though in general these paints do not require continuous maintenance, their service behaviour depends on the exposure conditions to which they are exposed. This paper studies the behaviour of an acrylated rubber type intumescent system exposed to two outdoor atmospheres. The same system is also studied with the protection of a topcoat paint layer. The coating's capacity to intumesce has been measured before and after its exposure to the corresponding atmospheres by means of fire resistance tests applied at laboratory scale. The evolution of the coating's behaviour with exposure time has been studied by means of thermal analysis (TG/DTA) and infrared spectroscopy (FTIR).

Key words: intumescence, fire resistance, protection of steel, TG/DTA, FTIR.

1. INTRODUCCIÓN

La intumescencia se describe como la reacción, bajo el efecto del calor, de una serie de componentes activos que se expanden varias veces su espesor original, creando una espuma carbonosa que protege al sustrato sobre el que se aplica la pintura. Una de las aplicaciones de las pinturas intumescentes consiste en el aislamiento de las estructuras de acero en el caso eventual de un incendio, suministrándoles protección y asegurando la estabilidad al fuego exigible a una determinada estructura, en función del tipo de edificio, y de acuerdo con la normativa existente (1).

Un ejemplo de la efectividad de la aplicación de pinturas intumescentes es el Pabellón Insignia de la Expo'92, el Pabellón de los Descubrimientos, que se vio afectado por un incendio en varias de sus salas. La acción de la pintura intumescente fue determinante para que la estructura resistiese más de tres horas sin que la zona siniestrada presentara síntomas de colapso estructural (2).

Las pinturas intumescentes contienen 4 componentes básicos interdependientes: un aglomerante y tres componentes activos intumescentes. El *aglomerante* es una resina termoplástica "no convertible" de un determinado punto de fusión, y los *componentes activos intumescentes* son: (i) *catalizador*: normalmente polifosfato de amonio, que reacciona liberando un agente deshidratante, ácido fosfórico; (ii) *compuesto formador de residuo carbonoso*: sustancia orgánica, comúnmente pentaeritritol, que se descompone por la acción del ácido liberado en

la catálisis originando un residuo carbonoso; (iii) *agente espumógeno*: generalmente melamina, que constituye una fuente de gases volátiles inertes (dióxido de carbono, amoníaco y vapor de agua) que ayuda a la formación de una espuma de espesor varias veces superior al del recubrimiento original y que aísla al sustrato del calor.

Actualmente se está llevando a cabo un Proyecto europeo (CECA) sobre el desarrollo de tecnologías alternativas para recubrimientos intumescentes no aplicados in situ (3). Uno de los objetivos del citado proyecto consiste 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 y vida en servicio. En este trabajo se presenta una parte de los resultados obtenidos en este Proyecto, en el que un recubrimiento intumescente de tipo caucho acrilado ha sido expuesto durante 6 meses a dos atmósferas de exterior: Avilés y Portugalete (categoría de corrosividad C4-alta, y C3-media, respectivamente, según ISO 9223). El objetivo ha sido estudiar la influencia del medio ambiente sobre la efectividad del recubrimiento y, en concreto, evaluar su capacidad para intumescer cuando es sometido a un calentamiento. El recubrimiento fue analizado por espectroscopia infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TG) (aplicado a las muestras sin exponer a la atmósfera), análisis termodiferencial (DTA) y ensayo de resistencia al fuego (este último realizado únicamente en las probetas expuestas en Avilés).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Material utilizado

Se seleccionaron probetas de acero, de dimensiones 150 mm x 100 mm x 5 mm, chorreadas hasta grado Sa 2 ½ (4) que produce una rugosidad de $R_a \approx 65 \mu\text{m}$, recubiertas con pintura intumescente de tipo caucho acrilado de 1000 μm de espesor en capa seca. Asimismo, las propiedades intumescentes del recubrimiento se evaluaron en otra serie de probetas en presencia de una capa de acabado, de tipo vinilalquídico, de 75 μm de espesor. Las probetas se expusieron en dos atmósferas de exterior, Avilés y Portugaleta, 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 (3), y otra probeta se utilizó para seguir la evolución de las propiedades del recubrimiento con el tiempo de exposición mediante FTIR y DTA.

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 (Fig. 1a). Se precalienta el molde a 160°C y se colocan las probetas en su interior sometiénolas a un calentamiento durante 10 minutos, 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 y TG/DTA

Los espectros FTIR se registraron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de CsI (espectrofotómetro Nicolet Magna 550). El análisis térmico se llevó a cabo sobre las muestras iniciales, en equipos Shimadzu modelo TGA-50 y DTA-50, en las siguientes condiciones experimentales: tratamiento hasta 1200°C, crisol de alúmina, atmósfera de aire (20mL/min) y velocidad de calentamiento de 20°C/min. Las muestras fueron tomadas a los 0, 3 y 6 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. Para los recubrimientos sin exponer, se observó, tras el ensayo de resistencia al fuego, la formación de una espuma estratificada (Fig. 1b) que mostró ligera resistencia al raspado para su retirada del metal. Sin embargo, después de 6 meses de exposición en Avilés, se observó la pérdida de la capacidad de intumescer, en el caso del recubrimiento sin acabado, llegando el metal a alcanzar temperaturas superiores a los 600°C. Por el contrario, los datos de altura y temperatura obtenidos por el recubrimiento en presencia de una capa de acabado (Tabla I) reflejan que este no presentó síntomas de degradación significativa en cuanto a sus propiedades para intumescer después de la exposición a la atmósfera, siendo por ello su presencia fundamental para prevenir una degradación prematura del recubrimiento.

Tabla I. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE RESISTENCIA AL FUEGO.

Recubrimiento	t (meses)	T (°C)	Altura* (mm)
Sin capa de acabado	0	314	15,8
	6	604	0
Con capa de acabado	0	324	12,1
	6	414	15,1

*Valor promedio de tres probetas

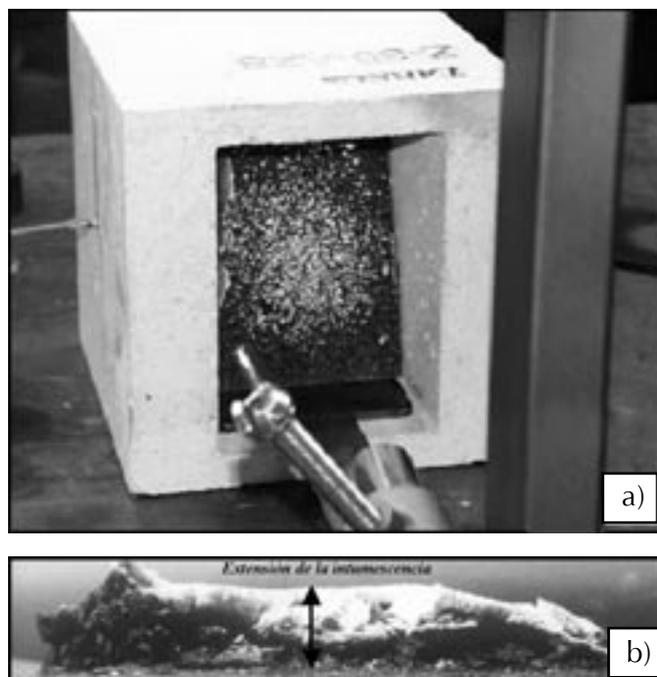


Fig. 1. Ensayo de resistencia al fuego: a) equipo utilizado, b) intumescencia de la pintura sin exponer.

3.2. Análisis por FTIR y TG/DTA

En la Figura 2a se muestran los espectros FTIR de las muestras expuestas 0, 3 y 6 meses en Avilés y Portugaleta. En la Tabla II se recoge la asignación más probable de los principales modos de vibración atribuidos a la melamina (MEL), pentaeritritol (PER) y polifosfato amónico (APP). La modificación de estas bandas en función del tiempo de exposición permite evaluar la posible alteración del recubrimiento. Así, en la pintura sin acabado se observa, en ambas atmósferas, una disminución con el tiempo de exposición de la intensidad relativa de la banda $\nu(\text{C-O})$ correspondiente al PER. También se observan modificaciones en las bandas $\nu(\text{N-H})$ y $\delta(\text{NH}_2)$ de la MEL, en especial en la atmósfera de Portugaleta y a los 3 meses de exposición. Por el contrario, el espectro del mismo sistema pero en presencia de una capa de acabado no mostró modificaciones al cabo de los 6 meses de exposición. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en los ensayos de resistencia al fuego.

Tabla II. ASIGNACIÓN DE LAS BANDAS FTIR (cm^{-1}) DE LA PINTURA SIN EXPOSICIÓN.

MEL		PER		APP
$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-O})$	
	1648			1726
	1623			1467
3471	1549+ $\delta(\text{NH}_2)$	3338	1017	1250
3420	1467			1065
	1435			878

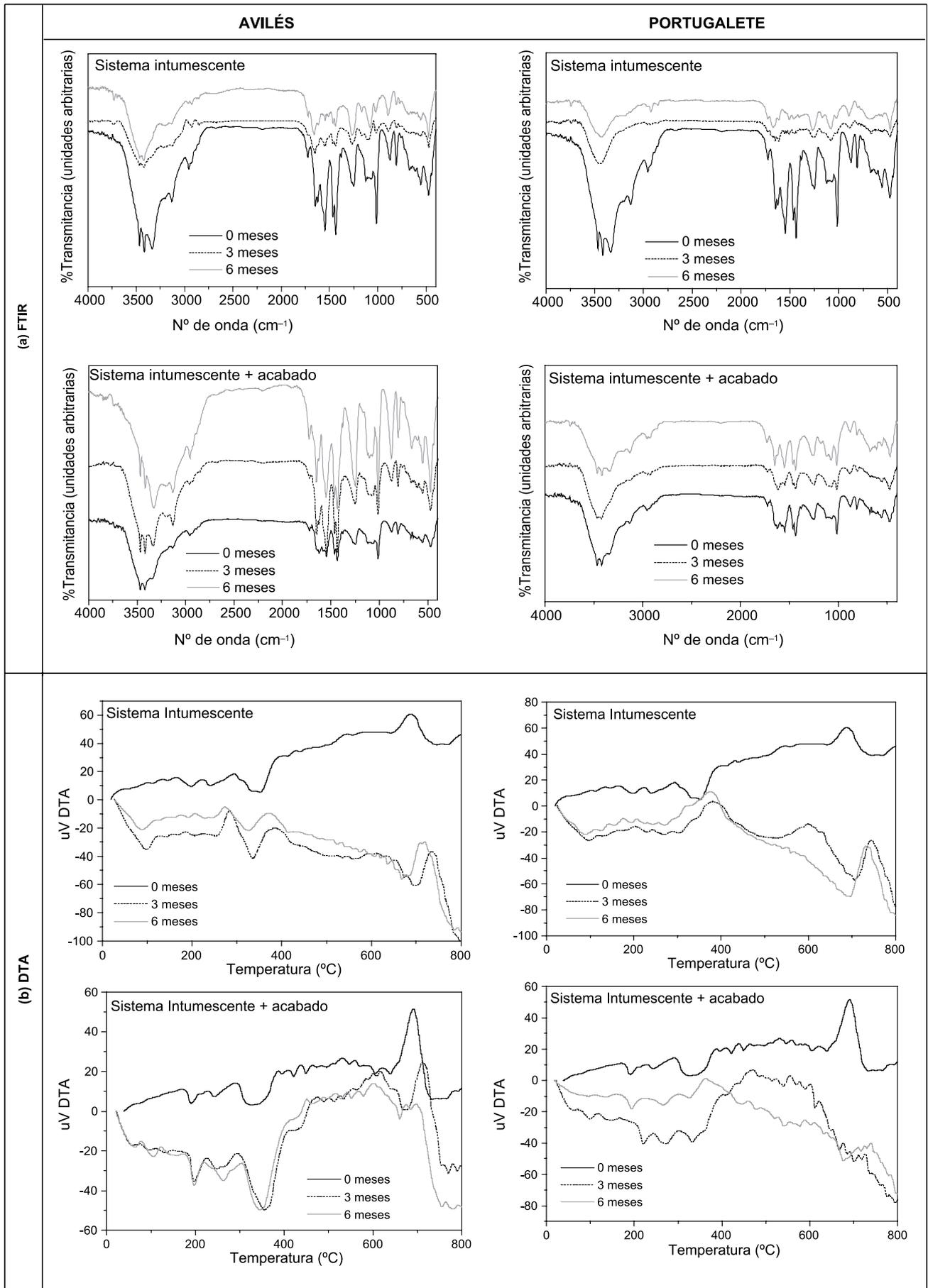


Figura 2. a) Espectros FTIR y b) curvas DTA de las muestras sin exponer y después de 3 y 6 meses de exposición en Avilés y Portugalete

Las reacciones que tienen lugar entre los componentes activos de la pintura, y que originan, durante el calentamiento, la intumescencia, han sido estudiadas mediante análisis térmico (TG/DTA) (5-7). El análisis por TG de la pintura sin exponer mostró una primera pérdida de masa (44-47%) entre 180-500°C, que se atribuye a pérdida de NH_3 y H_2O . En la curva DTA correspondiente a este intervalo de temperatura (Fig. 2b) se observan: (i) un efecto endotérmico con máximo a 190°C, no asociado a variación de masa y atribuido a la fusión del PER; (ii) varios efectos endotérmicos solapados entre 200-350°C atribuidos a un desprendimiento gradual de amoníaco y agua, e indicativos de la complejidad de las reacciones entre los componentes activos de la pintura. A temperaturas superiores tienen lugar la sublimación del P_2O_5 y la combustión de la materia orgánica.

Las curvas DTA correspondientes a las pinturas expuestas sin capa de acabado presentan modificaciones significativas con respecto a las iniciales, en especial en la zona de temperatura baja. Así, a 90°C se observa un fuerte efecto endotérmico que se atribuye a pérdida de agua, que podría indicar una absorción de agua durante la exposición que habría afectado a las propiedades intumescentes de la pintura, probablemente por disolución parcial de alguno de sus componentes principales. Por el contrario, en el caso del recubrimiento protegido por el acabado, las modificaciones de las curvas DTA con el tiempo de exposición no fueron relevantes. Se observan los mismos efectos endotérmicos que en la muestra sin exponer y no aparece ese efecto endotérmico a 90°C observable en la pintura expuesta sin capa de acabado.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia al fuego, análisis térmico y FTIR, reflejan que la pintura intumescente aquí ensayada se degrada por efecto de la agresividad ambiental al cabo de seis meses de exposición. La presencia de una capa de acabado es fundamental para que el recubrimiento conserve sus características intumescentes.

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 TG/DTA.

5. REFERENCIAS

1. Norma básica de la edificación NBE-CPI/96.
2. P. Alavedra y M. Sánchez, "Ejemplo de protección de estructuras metálicas con pinturas intumescentes. Análisis del Pabellón de los Descubrimientos de la EXPO'92", Separata DYNA, Mayo (1992).
3. P.J. Longdon, "Development of alternative technologies for off-site applied intumescent coatings", ECSC Contract No 7210.PR/191, Swinden Technology Centre, Corus UK Limited (1999-2002).
4. SIS 055900: "Pictorial surface preparation standard for painting steel surfaces", Estocolmo (1967).
5. A.P. Taylor y F.R. Sale, "Thermoanalytical studies of intumescent systems", Makromol. Chem., Macromol. Symp., 74 85-93 (1993).
6. A.P. Taylor y F.R. Sale, "Thermal analysis of intumescent coatings", Polimers Paint Colour Journal, 182 [4301] 122-130 (1992).
7. L. Costa y G. Camino, "Thermal behaviour of melamine", J. Thermal Anal., 34 423-429 (1988).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03

