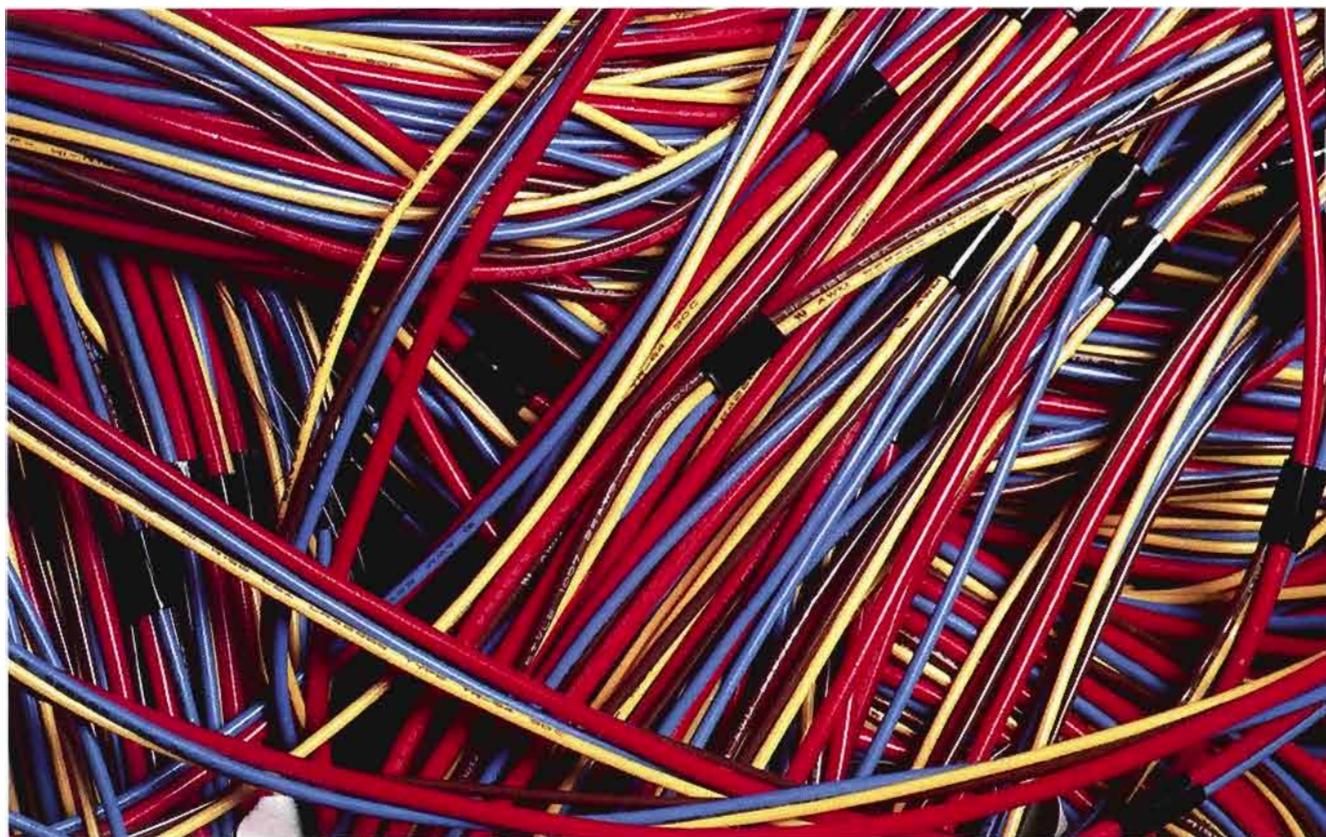


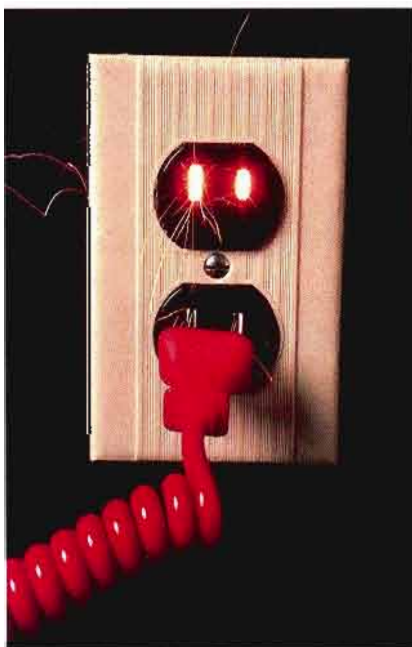
Los riesgos de corrosión por plásticos en los incendios



T J O'NEILL

Vicepresidente del Comité de Seguridad contra Incendios de la Asociación de Fabricantes de plásticos de Europa (APME)

Du Pont Limited (Gran Bretaña).



La principal dificultad al redactar especificaciones destinadas a mejorar algún aspecto del comportamiento al fuego de los plásticos, o de cualquier otro componente combustible de un sistema, reside en que tal comportamiento no es una propiedad intrínseca del material en el mismo sentido en que puede considerarse el comportamiento mecánico o eléctrico.

La reacción de un material al entorno del incendio puede depender en mayor grado de la naturaleza de ese entorno que de la del propio material (1). Lamentablemente, a pesar de la importancia de este hecho se ha generalizado el hábito de considerar algunas etapas del desarrollo de los incendios (ignición, propagación de las llamas, desprendimiento de gases corrosivos, etc.) como determinadas por ciertas «propiedades frente al fuego» del material de que se trate (facilidad de ignición, com-

bustibilidad, corrosividad del efluente, etc.) A este respecto es esencial, sin embargo, tener en cuenta que las «propiedades frente al fuego» de los materiales no representan en realidad ningún concepto útil para el análisis de riesgos mientras no se defina el escenario del incendio; el comportamiento al fuego no puede analizarse aisladamente, prescindiendo de las condiciones de exposición al mismo (2).

El método más fiable para analizar los riesgos de corrosión por materiales en combustión consiste, ante todo, en establecer las características del entorno y las condiciones de uso del producto o sistema que contiene dichos materiales (definición de los diversos escenarios en que es probable que el material favorezca un incendio de modo significativo).

El siguiente paso consiste en determinar, preferiblemente mediante ensayos a gran escala, modelación numérica o ambas cosas, hasta qué punto contribuye al riesgo de corrosión la reacción al fuego del producto o sistema (en cada escenario significativo).

A continuación hay que establecer el nivel máximo de daños por corrosión admisible para cada escenario.

El último paso consiste en especificar las características de reacción al fuego y las propiedades del efluente que resulten determinantes para que los daños por corrosión sean iguales o inferiores al nivel máximo aceptable. La figura 1 ofrece, de forma esquemática, un ejemplo de este método.

Cuando lo que interesa es, esencialmente, determinar en qué medida puede contribuir la selección de los materiales a reducir el riesgo de daños por corrosión, en seguida se advierte que la resistencia del material considerado a la ignición y a la propagación de la llama, cuando se encuentra expuesto a una fuente de fuego externa, puede ser decisiva para determinar el riesgo de daños en general, y el de corrosión, en particular (3).

LA CUESTION DE LOS HALÓGENOS

Actualmente existe un amplio debate en torno al papel que desempeñan los heteroelementos en general, y los halógenos en particular, en la determinación del riesgo de corrosión que puedan representar los plásticos en un incendio (4, 5, 6). Existen numerosas especificaciones que pretenden paliar el problema de la corrosión en los incendios excluyendo de

Fig. 1: Método del árbol de decisión para análisis del riesgo de corrosión.

- 1) DATOS DE FACILIDAD DE IGNICION
- 2) ¿ES ACEPTABLE EL RIESGO DE IGNICION?
- 3) SI
- 4) NO
- 5) RECHAZAR
- 6) DATOS DE PROPAGACION DE LA LLAMA
VALORES DE DIFUSIVIDAD TERMICA
VELOCIDADES DE PERDIDA DE MASA
- 7) ¿ES ACEPTABLE EL RIESGO DE PROPAGACION DEL FUEGO?
- 8) DATOS DE CORROSIVIDAD DEL HUMO
- 9) VELOCIDAD DE GENERACION DE HUMO
- 10) ¿ES ACEPTABLE EL RIESGO DE CORROSION?
- 11) ACEPTAR

cualquier consideración a los materiales que contienen cloro. Algunas van incluso más lejos, llegando a señalar los tres primeros halógenos, flúor, cloro y bromo, como «los elementos de riesgo», y, en algunos casos más extremos, otros heteroelementos tales como el nitrógeno, el azufre y el fósforo, son considerados asimismo elementos extraños, cuya presencia en el polímero o compuesto es indeseable.

La cuestión que hay que dilucidar no es, sin embargo, si el material contiene halógenos u otras sustancias, sino si, en sus condiciones de utilización, dicho material entraña un riesgo inaceptable de corrosión en caso de incendio. La pregunta adecuada no es «¿Qué contiene o qué no contiene el material?», sino «¿Qué es lo que libera el material en forma de subproductos corrosivos, en qué concentraciones y qué incidencia podría tener todo ello en la ecuación de daños totales por incendio en mi sistema?».

¿Cómo se puede plantear la ecuación de daños totales por incendio en un sistema? La respuesta a esta pregunta depende del grado de complejidad del análisis deseado. Por lo tanto, se puede partir simplemente de Ningún incendio = Ningún daño, y considerar que la forma más efectiva, en lo que a costes se refiere, de mitigar el problema de la corrosión por incendio, sería aumentar al máximo

la resistencia del sistema a la ignición y a la propagación de la llama, Ignición + Propagación de la llama = Incendio; Incendio = Daños.

Este enfoque puede ampliarse de forma que abarque un análisis total de los sistemas, en el que se tengan en cuenta los diversos elementos de coste que intervienen en la ecuación de contención de daños. Algunos de estos elementos podrían ser conceptos tales como sistemas de detección de fuego y de extinción de incendios, materiales ignífugos, protección o reacondicionamiento de equipos, etc.

Si nos limitamos a considerar los materiales y su contribución al riesgo de corrosión por incendio, pronto advertiremos que, en un incendio, los daños por corrosión no sólo están en función de la composición química de los efluentes del incendio, sino que el riesgo de tales daños depende también en gran medida de otros factores, tales como la cantidad de efluentes en suspensión aérea, su temperatura, sus características de descomposición, la humedad relativa ambiental, la concentración de oxígeno en la atmósfera del incendio y, por supuesto, la naturaleza del equipo y de las estructuras expuestas.

Considerando por un momento la cuestión de la química de los efluentes en vista de las actitudes contrarias a los halógenos antes señaladas, la pregunta que hay que formular es si los hidrácidos halogénicos son los

La cuestión que hay que dilucidar no es, sin embargo, si el material contiene halógenos u otras sustancias, sino si, en sus condiciones de utilización, dicho material entraña un riesgo inaceptable de corrosión en caso de incendio.

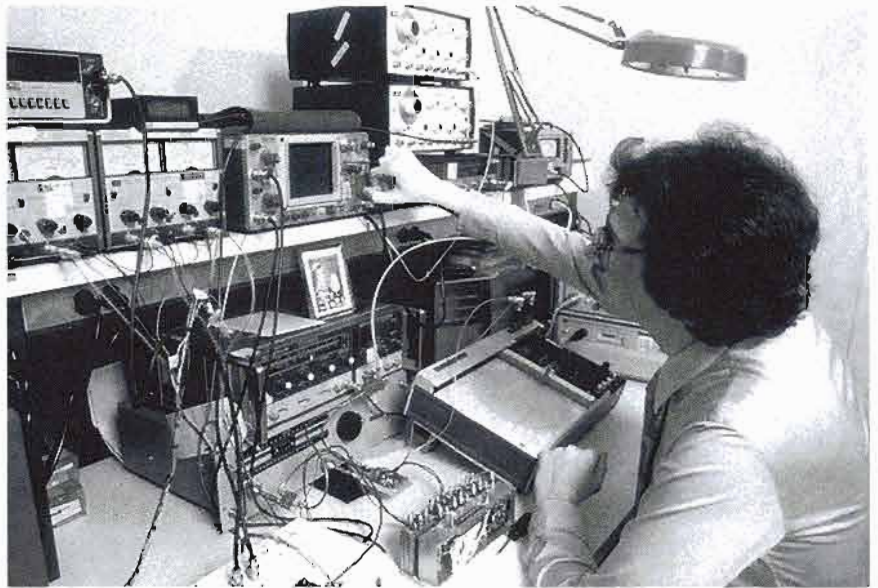
Los daños por corrosión dependen en gran medida de la humedad relativa ambiente y de la composición química de los sustratos expuestos.

riesgo relativo de corrosión representado por los materiales que contienen heteroelementos, suelen acarrear una discriminación injusta contra estos materiales.

En vista de ello, la Asociación de Fabricantes de Plásticos de Europa (APME) se ha pronunciado en contra

del mismo, debería efectuarse un análisis del riesgo de corrosión empleando los métodos apropiados.

Volviendo a las consideraciones, de ámbito más general, sobre los materiales y su contribución al riesgo de corrosión por incendio, podemos construir otra ecuación que exprese



únicos subproductos corrosivos de la combustión. Naturalmente, la respuesta es que no. Bajo las condiciones de elevada temperatura y humedad que se dan en un incendio, muchos productos de la combustión, tanto carbonatados como halogenados, nitrados y de otras clases, pueden ser extremadamente corrosivos. La importancia relativa de los materiales halogenados presentes en el sistema en combustión, en lo que a daños por corrosión se refiere, depende de numerosos factores que no es posible evaluar basándose en un análisis de Lassaigüe o en un ensayo de pH en laboratorio.

El empleo de tales ensayos analíticos a pequeña escala puede inducir a confusión, especialmente cuando lo que se analiza es el riesgo de corrosión, porque la mayoría de las veces descomponen el polímero bajo condiciones altamente oxidantes. Esto da lugar a la obtención de datos engañosos en el caso de los polímeros que no contienen heteroelementos, los cuales, en condiciones de incendio normales, producen ácidos orgánicos. Bajo las condiciones de intensa ventilación en que se desarrollan muchos de los ensayos a pequeña escala, estos ácidos experimentan una oxidación forzada hasta acabar convirtiéndose en dióxido de carbono y agua. Tales procedimientos de ensayo, que proyectan una imagen deformada del verdadero

de la inclusión de tales ensayos discriminatorios en los reglamentos y normas relativos a los incendios (7).

La APME propugna el desarrollo de normas y métodos de ensayo que permitan garantizar la máxima seguridad y el óptimo comportamiento funcional de los materiales plásticos en situaciones de riesgo de incendio claramente definidas. La postura de la APME puede resumirse así:

- Las normas deben basarse en el comportamiento real de los materiales y no en su composición química.
- El comportamiento debe analizarse mediante métodos de ensayo apropiados, que valoren el riesgo real y sean pertinentes en relación con el uso a que se destine el material.
- En los análisis de comportamiento deberán tenerse en cuenta todos los requisitos funcionales que sean importantes para el uso previsto del material.

La APME considera lamentable la exclusión genérica que, en ciertas normas, se hace de los plásticos que contienen halógenos (tales como el cloruro de polivinilo, los fluoropolímeros y los plásticos con pirorretardantes halogenados), basándose en unos pretendidos efectos corrosivos de los mismos en los incendios. Antes de dar a los materiales una determinada clasificación de comporta-

los daños por corrosión en función de las demás variables importantes:

Daños por corrosión = (Química de los efluentes, niveles de concentración de efluentes, humedad relativa, naturaleza y forma del sustrato, calor y transferencia de masa en la interfase con el sustrato)

Según hemos visto, la química de los efluentes depende de la naturaleza de los materiales en combustión y de las condiciones de tal combustión. La naturaleza química general de una determinada clase de materiales (por ejemplo, de los plásticos halogenados) no proporciona ninguna orientación válida sobre los riesgos de corrosión, habida cuenta de las diferencias químicas básicas existentes entre sus productos de descomposición característicos (considérese, por ejemplo, la baja corrosividad del fluoruro de hidrógeno frente a los aceros) y de que los daños por corrosión dependen en gran medida de la humedad relativa ambiental y de la composición química de los sustratos expuestos.

Los niveles de concentración de los efluentes dependen de la velocidad de combustión y de las cargas de combustible. Es, pues, totalmente lícito suponer que la mejor forma de reducir al mínimo los riesgos de corrosión en un determinado sistema podría consistir en escoger un polímero halogenado con buenas propie-

Antes de dar a los materiales una determinada clasificación de comportamiento, debería efectuarse un análisis del riesgo de corrosión empleando los métodos apropiados.

Tabla 1 PROGRAMA DE ENSAYOS DE «PROPIEDADES AL FUEGO»		
PROPIEDAD FRENTE AL FUEGO	ENSAYO	DENOMINACION
Facilidad de ignición	Flujo crítico a ignición	ASTM E5 P-190 (1986)
	Índice de oxígeno	ISO 4589
	Cono radiante	ISO 5657
	Horno de Setchkin	ASTK D1929
	Alambre incandescente	IEC 695-2-1
	Llama en aguja	IEC 695-2-2
Inflamabilidad	Inflamabilidad vertical	UL 94
	Llama en aguja	IEC 695-2-2
	Temperatura de inflamabilidad	ISO DP 9306
	Propagación vertical de la llama	IEC 332-1
Difusividad térmica	Calorímetro de cono	ASTM E5 P-190 (1986)
Corrosividad del humo	CNET (F)	DEC-0611/C 3.ª edición
Acidez, conductividad	CEGB (UK)	E/TSS/EX5/8056 parte 3 (1984)

dades mecánicas y otras propiedades físicas favorables. Tal material, por el hecho de ser halogenado, tendría una menor velocidad de combustión, y sus demás propiedades ventajosas permitirían reducir el espesor de pared y otras dimensiones, con lo cual se reduciría al mínimo la cantidad de material combustible requerida en el producto final.

Otro factor importante para determinar el riesgo de daños por corrosión es la temperatura de la atmósfera del incendio. Las probabilidades de rápida propagación de las llamas y la elevada difusividad térmica resultante constituyen sin duda un factor esencial en la ecuación del riesgo de corrosión. Estas consideraciones permiten entrever la gran importancia que seguramente adquirirán en el futuro los aparatos destinados a proporcionar datos de difusividad térmica en los análisis de riesgos de daños por incendio.

PROGRAMA EXPERIMENTAL

El presente informe se refiere a los seis materiales siguientes:

- Compuesto del PVC piroretardante (FR-PVC).
- Compuesto aislante estándar para cables de PVC.
- Polietileno clorosulfonado (CSP).
- Politetrafluoretileno (PTFE).
- EVA cargado con ATH (termoplástico).
- EVA cargado con ATH (silano de estructura reticular).

A excepción del PTFE, que es un polímero puro, los anteriores materiales son compuestos con cargas de aproximadamente 50 phr en el caso de los dos compuestos de PVC, 100 phr en el CSP y 140 phr en los compuestos de EVA.

ENSAYOS DE «PROPIEDADES FRENTE AL FUEGO»

Se ha medido la respuesta al calor y a las llamas por medio de ensayos normalizados reconocidos de ISO, IEC, ASTM, UL y BSI. Para determinar la corrosividad de los efluentes se utilizó el método del Laboratorio Nacional Francés de Telecomunicaciones (CNET) y se realizaron mediciones de pH-conductividad en soluciones acuosas de productos de la combustión, según el procedimiento de la Central Electricity Generating Board (Junta Central de Producción de Energía Eléctrica) (CEGB) del Reino Unido. La tabla 1 recoge la lista de los ensayos incluidos en nuestro programa. Si el lector desea una descripción completa de los aparatos y métodos empleados, puede consultar los documentos que se relacionan en la columna «Denominación».

FACILIDAD DE IGNICION

Los resultados de los ensayos de ignición de horno de Setchkin, índice de oxígeno, llama en aguja y alambre incandescente (tabla 2), demuestran que al incorporar un piroretardante

la resistencia a la ignición del compuesto estándar de PVC mejora sensiblemente. Esto también se refleja, aunque no de un modo tan claro, en los datos del ensayo del cono radiante ISO.

El polietileno clorosulfonado muestra cierta superioridad sobre el FR-PVC en el ensayo del cono radiante ISO, pero en los otros cuatro ensayos el CSP y el FR-PVC aparecen clasificados como equivalentes.

El PTFE tiene su propia clasificación en los ensayos de cono radiante, horno de Setchkin e índice de oxígeno, y está clasificado junto a los mejores (FR-PVC y CSP) en el ensayo de la llama en aguja y en el del alambre incandescente.

Los compuestos de EVA cargados con ATH se muestran superiores a todos excepto al PTFE en las condiciones del ensayo de cono radiante ISO, pero su comportamiento es inferior al del FR-PVC, CSP y PTFE en el ensayo de la llama en aguja y en el del alambre incandescente. Por lo que respecta al índice de oxígeno y a la temperatura de autoignición, no existe gran diferencia entre los compuestos de FR-PVC, CSP y ATH/EVA.

INFLAMABILIDAD

Los resultados experimentales (tabla 3) pueden resumirse como sigue:

- a) En las condiciones del ensayo UL-94, los compuestos de EVA cargados con ATH se comportan peor que cualquiera de los polímeros o

El método más fiable para analizar los riesgos de corrosión por materiales en combustión consiste, ante todo, en establecer las características del entorno y las condiciones de uso del producto o sistema que contiene dichos materiales.

compuestos halogenados.

- b) Cuando la inflamabilidad se determina con la llama en aguja o midiendo la temperatura de inflamabilidad, los compuestos de EVA cargados con ATH resultan asimismo inferiores a todos los materiales halogenados excepto el PVC no pirorretardante.
- c) El PTFE es invariablemente el mejor en esta serie de ensayos a pequeña escala.

CALORIMETRIA DE CONO

Los materiales se sometieron a una serie de ensayos de respuesta al calor por el método del calorímetro cónico ASTM bajo corriente (tabla 1).

Las propiedades comunicadas en este caso son el flujo crítico a ignición (es decir, el nivel de energía radiante por debajo del cual la probeta no se enciende) y la termodifusividad

Nota:

Los datos del ensayo de cono radiante indican el tiempo en segundos hasta la ignición bajo un flujo térmico de 30 kW/m².

Los datos del horno de Setchkin indican la temperatura de autoignición.

Aplicación de la llama en aguja al borde durante 120 segundos.

Los datos del alambre incandescente indican la temperatura mínima del alambre necesaria para la ignición (tiempo de aplicación 30 segundos, espesor de la probeta 1 mm)

Tabla 2
FACILIDAD DE IGNICION

Material	Cono Radiante (s)	Horno de Setchkin (°C)	Índice de Oxígeno (%)	Llama en Aguja	Alambre incandescente (°C)
Compuesto PVC pirorretardante	62	410	32	NI	960
Compuesto PVC estándar	58	385	25	I	850
Polietileno clorosulfonado (CSP)	55	417	31	NI	960
Politetrafluoretileno (PTFE)	NI	530	99	NI	960
EVA cargado con ATH con ATH (termoplástico)	137	420	35	I	850
EVA cargado con ATH (estructura reticular)	181	410	30	I	750

NI = no ignición. I = ignición

Tabla 3
INFLAMABILIDAD

Material	UL 94		Llama en aguja mm*	Temperatura de inflamabilidad (°C)
	1 mm.	2 mm.		
Compuesto PVC pirorretardante	V-0	V-0	30	350
Compuesto PVC estándar	V-1	V-2	80	180
Polietileno clorosulfonado (CSP)	V-1	V-0	30	330
Politetrafluoretileno (PTFE)	V-0	V-0	18	400
EVA cargado con ATH (termoplástico)	U	—	80	250
EVA cargado con ATH (estructura reticular)	U	U	95	240

U = Inclasificable combustión completa + ignición de fibras.
Llama en aguja: longitud quemada después de aplicar la llama durante 120 segundos al borde de una probeta de 3 mm. de espesor.

de pico a un nivel de flujo radiante de 40 kW/m². Los resultados figuran resumidos en la tabla 4.

En resumen, los datos más significativos son los siguientes:

- Una vez más ha quedado demostrada la excelente respuesta del PTFE a las exposiciones a altas temperaturas.
- Los resultados confirman la baja resistencia a la ignición del PVC de calidad estándar y subrayan la diferencia entre este material y el FR-PVC mejorado y el compuesto de EVA cargado con ATH. El CSP muestra una mayor resistencia a la ignición que todos los demás, excepto el PTFE.
- Los datos sobre calor total liberado y termodifusividad de pico muestran que los compuestos cargados con ATH son inferiores a los demás en este aspecto. Los mate-

riales halogenados guardan la siguiente relación entre sí:

PVC < FR-PVC < CSP << PTFE,

por orden creciente de resistencia a la descomposición térmica y a la combustión.

CORROSIVIDAD

En este trabajo se utilizaron dos métodos de ensayo, a saber:

- a) El método del pH-conductividad (medición del pH y de la conductividad iónica de una solución acuosa de los productos de la combustión).
- b) El método CNET (análisis de la corrosión de una placa de circuito impreso de cobre por productos de combustión condensados).

Tabla 4
CALORIMETRIA EN CONO

Material	Flujo crítico a ignición (kW/m ²)	Termodifusividad máxima (kW/m ²)
Compuesto PVC piroretardante	11	220
Compuesto PVC estándar	8	280
Poliétileno clorosulfonado (CSP)	16	152
Politetrafluoretileno (PTFE)	33	65
EVA cargado con ATH (termoplástico)	16	300
EVA cargado con ATH (estructura reticular)	13	542

Tabla 5
ACIDEZ, CONDUCTIVIDAD, CORROSIVIDAD

Material	CEGB		CNET (%) [*]
	pH	μScm-1	
Compuesto PVC piroretardante	2,51	1500	8,8
Compuesto PVC estándar	2,08	3350	14,2
Poliétileno clorosulfonado (CSP)	3,58	50	5,6
Politetrafluoretileno (PTFE)	3,49	172	10,4
EVA cargado con ATH (termoplástico)	3,84	32	0,6
EVA cargado con ATH (estructura reticular)	4,44	20	0,9

* Porcentaje de aumento en la resistencia del circuito después de 1 hora de exposición a los productos de combustión condensados.

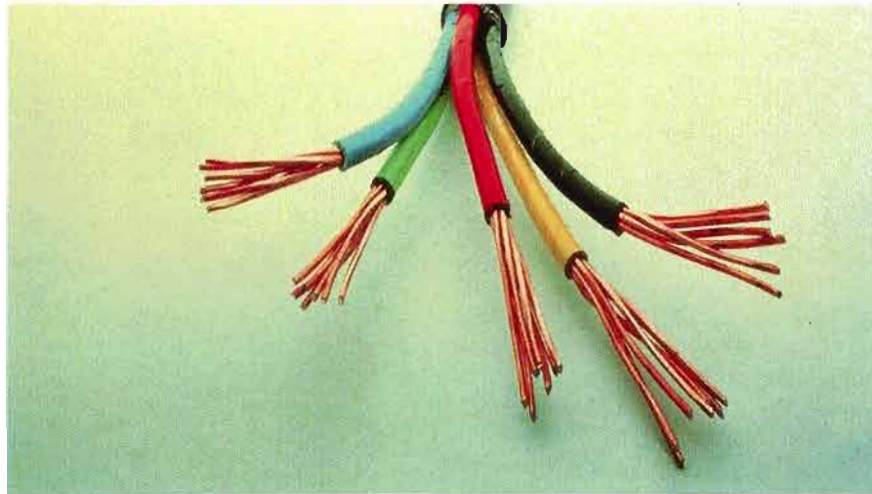
conductividad/corrosividad CNET relativamente bajos, como era de prever en unas condiciones de ensayo a tan pequeña escala. Los resultados experimentales recogidos en la tabla 5 subrayan también el hecho de que, en el ensayo CNET, en el que se produce un auténtico efecto de corrosión, resulta relativamente sencillo valorar el comportamiento del material (dentro de las limitaciones del escenario de ensayo a pequeña escala). Los datos de pH y conductividad no se prestan tan claramente a esa interpretación.

CONCLUSIONES

Los resultados expuestos en este artículo tienen por finalidad proporcionar una mejor perspectiva de cara al actual debate sobre los materiales halogenados y no halogenados.

Es de esperar que a medida que avance nuestro programa experimental y se obtengan más datos de «propiedades al fuego» de los materiales, se irá perfeccionando el análisis del riesgo de corrosión por incendio; asimismo, confiamos en que la extensión de los trabajos a otros ensayos a mayor escala refuerce aún más la validez de sus resultados en lo que atañe al comportamiento real frente al fuego.

En la práctica, toda especificación implica un compromiso, dado que no existe el material perfecto. En el caso de los compuestos no halogenados incluidos en el presente programa, por ejemplo, hay que sopesar las ventajas que representan sus menores emisiones de productos de combustión ácidos o corrosivos con las evidentes desventajas en cuanto a facilidad de ignición, propagación de la llama y difusividad térmica.



Los resultados expuestos en la tabla 5 confirman que, con una composición adecuada, los polímeros clorados mejoran sustancialmente en lo que se refiere a emisión ácida y ataque corrosivo en condiciones de ensayo normalizadas. Esto se demuestra del modo más contundente en el ensayo CNET (en el que el PVC no plastificado daría una lectura de corrosión en torno al 80 por 100, correspondiente a un aumento de aproximadamente el 80 por 100 en la resistencia de la placa de circuito impreso después de una hora de exposición, mientras que el compuesto piro-

retardante arroja un valor inferior al 10 por 100. La importancia de la composición como medio de reducir el ataque corrosivo queda demostrada de forma aún más patente en el caso del CSP.

Los datos sobre el PTFE, que es un polímero puro no compuesto, confirman el trabajo comunicado por otros autores, mostrando la menor corrosividad de los productos de la combustión de los fluoropolímeros en la mayoría de los sustratos excepto el vidrio.

Los compuestos de EVA con fuertes cargas arrojan valores de acidez/

BIBLIOGRAFIA

1. DRYSDALE, D.: *An introduction to Fire Dynamics*. Wiley Interscience Publications, Chichester y Nueva York, 1985
2. EMMONE, H. W.: *Scientific American*, 231, 21, julio de 1974.
3. *Fire and Smoke: Understanding the Hazards*. National Academy Press, Washington DC, 1988
4. PVC in Fires, British Plastics Federation, Londres, 1987.
5. SANDMANN, H. y WIDMER, G.: *Fire and Materials*, 10, 11-19, 1986.
6. BEITEL, J. J. y cols.: *Journal of Fire Sciences*, 4, 15-41, 1986.
7. *APME Annual Report*. Pedidos: APME, 250 avenue Louise, Bruselas, p. 12, 1986.