

# Applicazioni dei geopolimeri come materiali compositi coibentanti e refrattari

Valentina Medri

CNR-ISTEC, Consiglio Nazionale delle Ricerche  
Istituto di Scienza e Tecnologia per la Ceramica, Faenza



Valentina Medri.

*I geopolimeri sono materiali polimerici inorganici a base allumino-silicatica. Appartengono alla classe delle ceramiche consolidate per via chimica (chemically bonded ceramics, CBCs) e sono dei materiali compositi: la resina geopolimerica è il collante per le cariche che funzionalizzano il materiale. Diversamente dai cementi idraulici, i geopolimeri non contengono acqua di idratazione e sebbene siano lavorati a basse temperature ( $T < 350^\circ\text{C}$ ), con tecniche usate comunemente per la presa delle resine orga-*

*niche, possono resistere fino a  $1200^\circ\text{C}$ , anche per lunghe esposizioni. Materiali a base geopolimerica sono pertanto utilizzati in applicazioni ad alta temperatura, come stampi per fonderia, pannelli e pareti isolanti-coibentanti, materiali a prova di fuoco per automobili e aerei, refrattari, adesivi, leganti e rivestimenti per alte temperature.*

## 1 - INTRODUZIONE

Negli anni '70 il ricercatore francese Joseph Davidovits sviluppò una nuova classe di materiali polimerici inorganici, i così detti "geopolimeri", come alternativa refrattaria alle matrici organiche nei materiali compositi [1, 2].

I geopolimeri fanno parte delle ceramiche consolidate per via chimica (*chemically bonded ceramics*, CBCs) e sono ottenuti a temperature relativamente basse ( $T < 350^\circ\text{C}$ ), ma la loro resistenza meccanica è confrontabile con quella di molti ceramici tradizionali sinterizzati ad elevata temperatura [2-5].

Il processo di produzione di questi materiali è simile a quello dei cementi (miscelazione di una polvere reattiva con un legante a base acquosa ed

un'eventuale carica funzionalizzante, vedi Fig. 1, anche se hanno proprietà fisiche, chimiche e meccaniche nettamente migliori, quali: bassa viscosità e facile formatura per stampaggio; elevata durezza ma ottima lavorabilità; potere sigillante; assenza di stress termici dovuti ai gradienti di temperatura; stabilità dimensionale.

Altri vantaggi sono il breve tempo di

preparazione e il processo controllabile, il basso costo dovuto alla bassa temperatura di sintesi e al prodotto finito senza lavorazione meccanica, la possibilità di produrre il materiale *in situ*.

I geopolimeri sono prodotti da una varietà di materie prime alluminosilicatiche, tra cui principalmente il metacaulino, ma anche materiali derivanti da scarti industriali (ceneri volanti, scorie d'altoforno), o materie prime di sintesi (allumina e silice), purché in polvere. I leganti sono silicati e/o idrossidi di metalli alcalini.

In base alla loro composizione i geopolimeri possono resistere fino a  $1200^\circ\text{C}$ , poiché non s'incendono, non bruciano o rilasciano fumo anche dopo un esteso flusso di calore o sottoposti a fiamma diretta; al massimo sinterizzano, fondono o espandono, ma non esplodono, diversamente a quanto accade ai cementi idraulici che contengono acqua di idratazione entro la struttura cristallina.

La tecnologia dei geopolimeri permette la produzione di una vasta gamma di materiali compositi per applicazioni "high tech" che trovano già un impiego in diversi settori industriali, quali [1, 2, 4]: ingegneria civile, trattamento dei rifiuti industriali, industria dell'automobile ed aerospaziale, fonderie, industrie plastiche.

La scelta della carica (ceramica, metallica, plastica, in polvere, grani, fibre, tessuti, reti o intelaiature di rinforzo) permette di ottimizzare le specifiche proprietà fisiche o meccaniche dei materiali, in funzione delle applicazioni a cui sono destinati.

I materiali geopolimerici sono utilizzati per applicazioni ad alta temperatura, isolanti e a prova di fuoco, ad esempio come: stampi per fonderia; pannelli e pareti isolanti-coibentanti; materiali a prova di fuoco per automobili e aerei; pannelli geopolimerici espansi per isolamento termico; refrattari; adesivi, le-



Fig. 1 - Rappresentazione schematica della preparazione dei geopolimeri compositi.

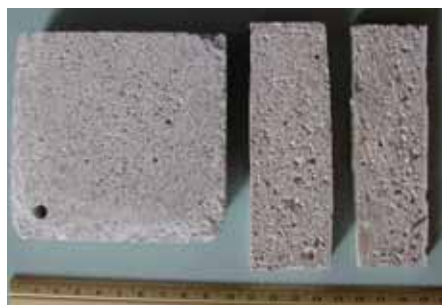


Fig. 2 - Pannelli strutturali a base di vermiculite espansa prodotti.

ganti e rivestimenti per alte temperature. Queste tipologie di applicazioni richiedono materiali geopolimerici sviluppati principalmente da materie prime come il metacaolino e/o di origine sintetica (silice e allumina) per un miglior controllo compositivo. Le cariche sono lane di vetro, fibre di carbonio, polveri ceramiche quali carburo di silicio o zirconia, ecc.

## 2 - COMPOSITI ISOLANTI E A PROVA DI FUOCO: STAMPI PER FONDERIA, SCUDI TERMICI, PANNELLI E PARETI ISOLANTI-COIBENTANTI

Gli stampi compositi a base geopolimerica sono meno costosi di quelli tradizionalmente utilizzati in fonderia e possiedono la maggior parte dei requisiti per i materiali da stampo: alta stabilità termica (1528°C), resistenza meccanica di circa 100 MPa, un basso coefficiente di espansione, un'alta temperatura di ossidazione, facile estrazione, lungo ciclo di vita e stabilità in ambiente alcalino; inoltre, non è richiesto il preriscaldamento degli stampi. Pechiney, il quarto maggior produttore mondiale di prodotti a base di alluminio, ha brevettato dei materiali refrattari a base geopolimerica per la formatura in sicurezza di leghe corrosive alluminio/litio (Al/Li) [4]. La produzione di materiali Fe-Si e Fe-Mn per il mercato dell'ac-

ciaio include il colaggio del metallo fuso a 1425°C, finora eseguito in grandi stampi di nichel [6].

I materiali geopolimerici utilizzati come rivestimenti anti fuoco mostrano un punto di *flash over* infinito, ovvero in caso d'incendio risulta sempre possibile il suo spegnimento, mentre con altri materiali termoplastici il tempo oltre il quale non si può più intervenire è di circa 20-30 minuti [4]. Diversamente dai compositi polimerici convenzionali, materiali geopolimerici rinforzati con fibre di carbonio non s'incendiano, non bruciano o rilasciano fumo anche dopo un esteso flusso di calore, al massimo sinterizzano, fondono o espandono. Pertanto sono adatti come materiali nei cabinati di aerei (soffitti, pavimenti, decorazioni a prova di fuoco, contenitori per lo stivaggio, isolamento di fili elettrici).

Presso ISTECC-CNR sono stati prodotti pannelli compositi a base di materie prime e cariche non tossiche (vermiculite espansa e lana di vetro biosolubile con fusione a circa 1300°C) per utilizzi strutturali di:

- isolamento termico ed acustico in edifici o trasporti;
- isolamento termico ed elettrico per usi domestici- coibentazione di mobilio per cucina;
- isolamento termico ed acustico per impianti farmaceutici, bio-medici, alimentari.

Tutti questi materiali rispondono alle norme UNI per materiali antincendio, classe REI 0 e REI 15.

Un primo esempio sono pannelli strutturali coibentanti caricati con vermiculite espansa (Fig. 2). La lavorazione e la finitura superficiale per fresatura, taglio e trapanatura è estremamente semplice. La densità dei pannelli varia tra i 700 e i 900 kg/m<sup>3</sup> in dipendenza della morfologia della vermiculite espansa utilizzata (Fig. 3 e 4). La resistenza meccanica in flessione è simile al cartongesso e superiore al cemento cellulare e al sughero e viene anch'essa influenzata dalla morfologia della carica (Fig. 3).

Per applicazioni analoghe sono utilizzabili anche pannelli a base di fibre vetrose a partire da materie prime naturali come il caolino calcinato a meta caolino, o di sintesi (allumina e silice). Le resine geopolimeriche utilizzate come leganti sono formate da nano precipitati,

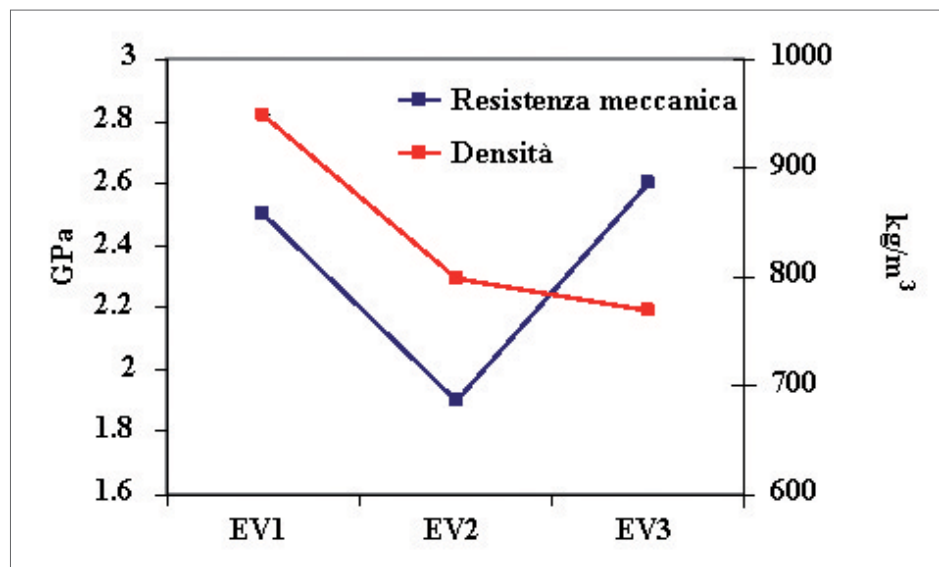


Fig. 3 - Resistenza meccanica e densità di tre tipologie di pannelli a base di vermiculite espansa.

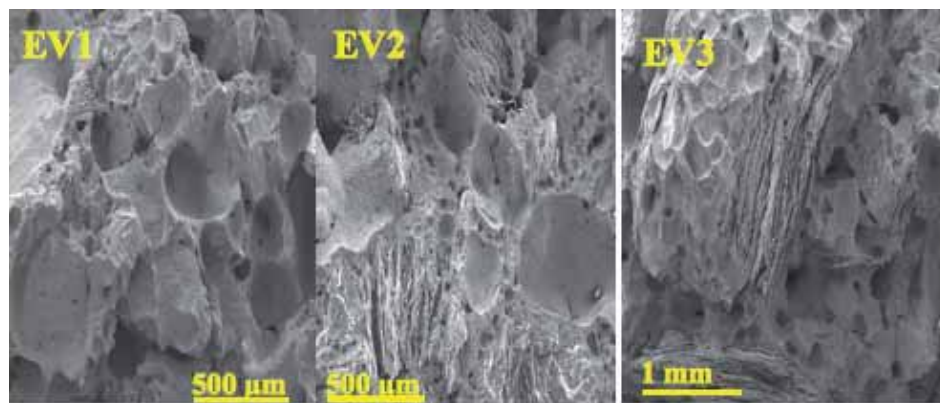


Fig. 4 - Microstruttura dei pannelli strutturali con diverse morfologie di vermiculiti espansa.

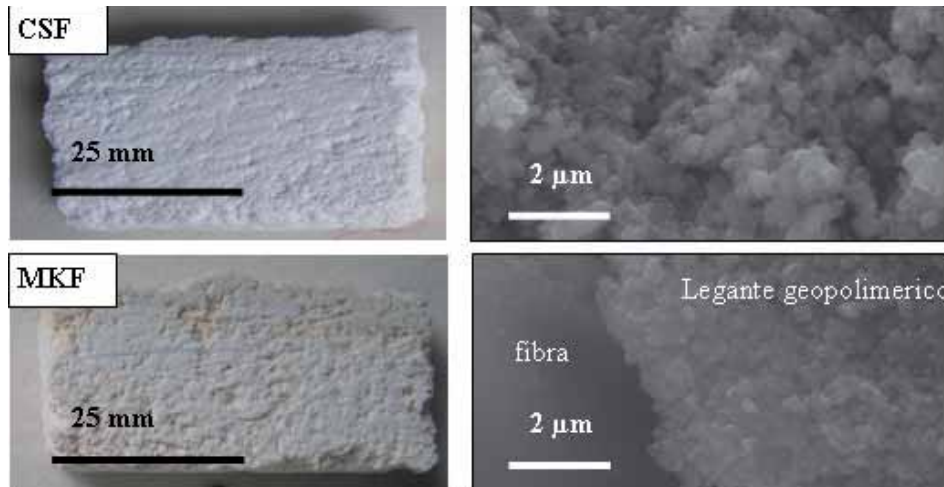


Fig. 5 - Pannelli strutturali a base di lana di vetro biosolubile: la fase geopolimerica è stata prodotta da corindone e silice (CSF) o da metacaolino (MKF).



Fig. 6 - Pannello ultraleggero impermeabilizzato con idrorepellenti commerciali.

che nel caso di materie di sintesi risultano di dimensioni maggiori (Fig. 5). ISTECCNR ha inoltre prodotto a partire da fibre bio-solubili pannelli ultraleggeri ( $200 \text{ kg/m}^3$ ) per isolamento acustico a basse frequenze. L'imbibizione dei pannelli in soluzione idrorepellente evita l'assorbimento d'acqua e la solubilizzazione a lungo termine delle fibre (Fig. 6).

### 3 - LEGANTI, ADESIVI E RIVESTIMENTI PER ALTE TEMPERATURE

Le infrastrutture, come ad esempio i ponti, degradano per la corrosione del rinforzo d'acciaio contenuto nel cemento armato, a causa dell'acqua salata e dei composti anti-gelo. Un metodo di riparazione del calcestruzzo e delle strutture murarie consiste nell'applicazione di fogli flessibili compositi a matrice organica rinforzati con fibre. Per questa applicazione, in particolare nel caso di architravi e colonne all'interno di edifici,

l'infiammabilità è un serio problema [4, 7]. I bendaggi a matrice organica possono quindi essere sostituiti da geopolimeri rinforzati con fibre di carbonio, che non s'incendono né rilasciano fumo anche dopo una lunga esposizione ad una fiamma viva, e mantengono oltre il 60% della loro resistenza a flessione originale dopo simulazione d'incendio [7]. Adesivi inorganici, rivestimenti, sigillanti e stucchi per substrati ceramici, metallici e vetrosi in strumenti elettrici, meccanici, metallurgici e sensoristici fino a  $1700^\circ\text{C}$  sono presenti sul mercato grazie a Aremco Products e Sauereisen (Pittsburgh, Pennsylvania) che li hanno sviluppati e commercializzati.

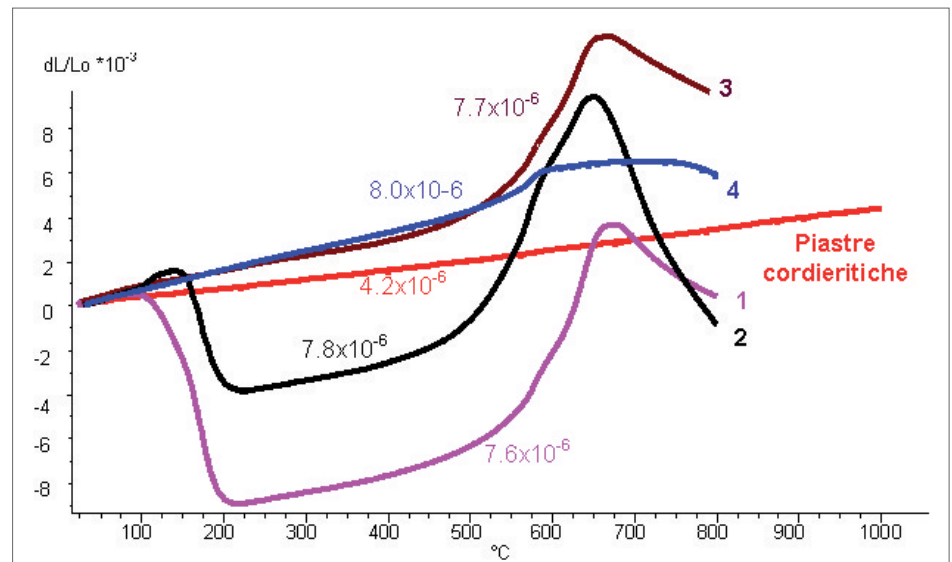


Fig. 7 - Curve dilatometriche della piastra cordieritica e del cemento tal quale (1), con alcalinità maggiore (2), con consolidamento a  $80^\circ\text{C}$  (3), dopo il secondo ciclo di accensione (4).

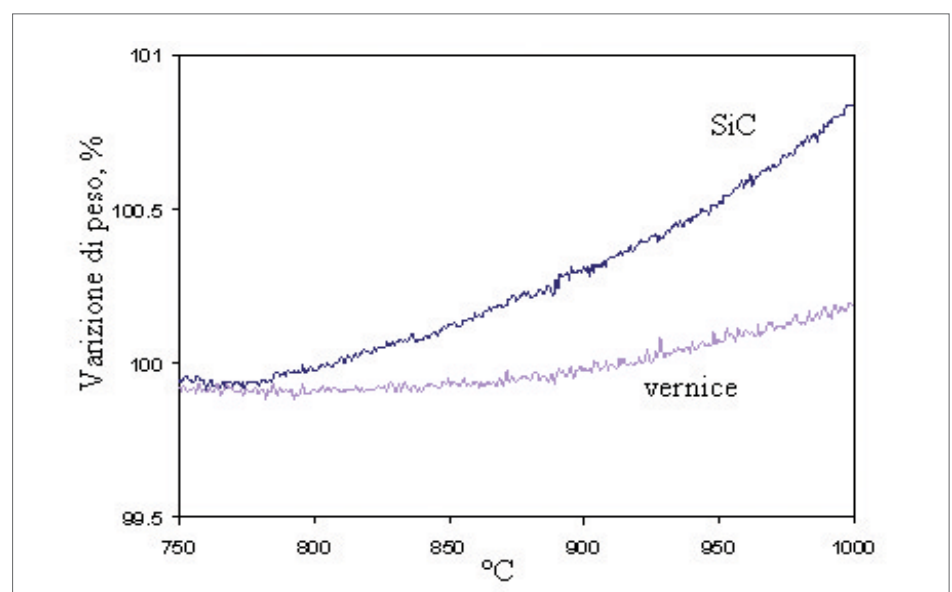


Fig. 8 - Analisi termogravimetrica della carica di carburo di silicio e della vernice refrattaria.

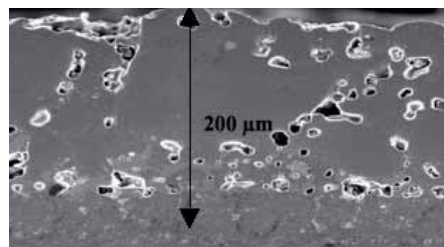


Fig. 9 - Strato di vernice a base di SiC dopo ossidazione per 100 h a 1200°C.

Le applicazioni tipiche sono elencate di seguito:

- bruciatori IR: adesione delle piastre riscaldanti a diversi substrati;
- assemblaggio di punte di accensione: adesione alla ceramica;
- sensori: vetro legato a leghe metalliche;
- filtri per alta temperatura: adesione del filtro alla sede metallica;
- lampade: annegamento con "resina" inorganica dielettrica delle lampadine in sede;
- resistori: incapsulazione delle resistenze;
- termocoppie: assemblaggio dei componenti;
- elementi riscaldanti: annegamento con resina inorganica dielettrica degli elementi;

La versatilità di questi prodotti deriva dalla loro formulazione composita che utilizza polveri ceramiche, vetrose e di ossidi metallici per ottimizzare specifiche proprietà quali il coefficiente di espansione termica, la conducibilità termica, la resistenza dielettrica e la resistenza chimica.

I cementi leganti commerciali generalmente devono essere modificati dall'utilizzatore per adattarsi alle proprietà dilatometriche dei substrati su cui vengono applicati. ISTECCNR ha studiato l'ottimizzazione del coefficiente di dilatazione termica di cementi refrattari sperimentali per la messa in sede di piastre cordieritiche nelle carcasse metalliche di bruciatori IR, per evitare la rottura delle piastre durante la prima accensione, poiché una volta ottimizzata la composizione del cemento, la seconda accensione avviene in sicurezza. Il coefficiente di dilatazione termica del cemento deve essere superiore a quello della piastra (Fig. 7) per indurre un effetto di compressione e limitare la propagazione della frattura.

Lo stadio di contrazione iniziale del cemento dovuto alla rimozione dell'acqua di soluzione deve essere limitato: si può giocare su fattori prettamente chimici (alcalinità della soluzione legante) o termici inducendo una più veloce presa del cemento geopolimerico.

Presso ISTECCNR sono state inoltre sviluppate vernici refrattarie a base di carburo di silicio, di facile preparazione ed applicazione sui substrati. La matrice geopolimerica legante in base alla natura e purezza delle materie prime è in grado di ritardare l'ossidazione della carica ceramica e di stabilizzare lo strato di vernice: la temperatura di inizio ossidazione aumenta di oltre 50°C rispetto alla sola carica, mentre diminuisce la velocità di ossidazione (Fig. 8). Dopo ossidazione a lungo termine (100 ore a 1200°C) lo strato di vernice risulta solo parzialmente ossidato in superficie ma ancora molto resistente e compatto (Fig. 9).

#### 4 - CONCLUSIONI

La tecnologia dei geopolimeri permette la produzione di una vasta gamma di materiali versatili che trovano già applicazioni in vari settori industriali. Inoltre, i geopolimeri consentono l'utilizzo di materiali con proprietà ceramiche, con le stesse modalità di alcune materie plastiche, rimuovendo gli equipaggiamenti pesanti e le alte temperature dagli impianti ceramici industriali.

La matrice inorganica li rende idonei ad applicazioni ad alta temperatura poiché non bruciano e non emanano fumi o gas contrariamente con quanto accade con resine inorganiche. Inoltre a differenza dei cementi idraulici, non esplodono a causa della vaporizzazione dell'acqua che non è presente nella matrice geopolimerica. Pertanto materiali compositi a base geopolimerica sono idonei ad applicazioni ad alta temperatura, di isolamento termico e a prova di fuoco.

#### RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia CerInvest S.r.l. per la collaborazione.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Davidovits J., 2002, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs, Geopolymer 2002 Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia.
- [2] Sheppard, L.M., Geopolymer Composites: A Ceramics Alternative to Polymer Matrices. See also URL <http://composite.about.com/>.
- [3] Gordon M., Bell J., Kriven W.M., 2006, Geopolymers: Alkali Bonded Ceramics (ABCs) for High-Tech Applications, *Ceram. Tran.*, 175, pp. 215-224.
- [4] <http://www.geopolymer.org/>.
- [5] Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., Van Deventer J.S.J., 2007, Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.*, 42, pp. 2917-2933.
- [6] Comrie D.C., Kriven W.M., 2003, Composite Cold Ceramic Geopolymer in a Refractory Application, *Ceram. Tran.*, 153, pp. 211-225.
- [7] Balaguru P.N., Kurtz S., Rudolph J., Geopolymer for repair and rehabilitation of reinforced concrete beams. See also URL <http://www.geopolymer.org/>.