

## Fire resistant low cost inorganic ceramic composites

L.Giorgini (Università di Bologna - CIRI-MAM), L. Laghi (CertiMac, Faenza), V. Medri (ISTEC-CNR, Faenza), C. Mingazzini\* (ENEA TEMAFA, Faenza), P. Bernardelli - CENTURIA, Faenza



Increasing fire-resistant materials performances is possible only developing new fiber reinforced inorganic composites. Recent news reports have highlighted how, in the building sector, some of the vulnerabilities in terms of fire safety related to the energy efficiency improvements in buildings have been somehow underestimated.

The use of porous materials and crawl spaces, although undoubtedly advantageous in terms of thermal insulation, may be the origin of critical situations whenever, after the installation, these porosities host materials and/or unexpected living organisms (notably the case of wasps) which, also after rehabilitation, bring fuel material in inaccessible dry and well aerated places, worsening the fire resistance progressively over time.

If the polymer foam solution represents the best compromise in terms of lightness

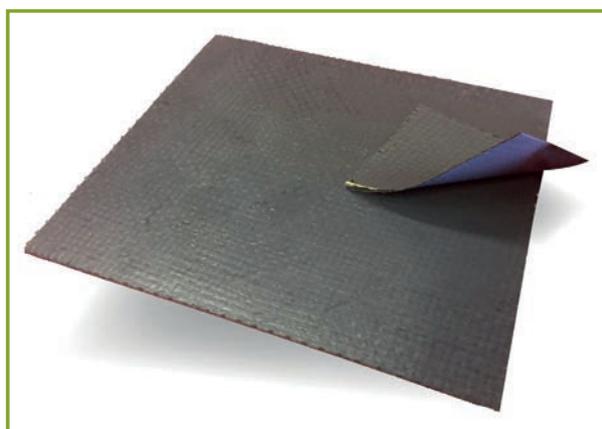
and cost-effectiveness in the choice of an insulating system, doubts may be raised about the perspectives of durability of these materials and their recyclability, the latter representing an issue on which the attention of current legislation is increasingly focusing, in a perspective of

environmental and economic sustainability.

One need only think that in the building sector, the "Minimum Environmental Criteria" (C.A.M.) have entered into force. These criteria set limits and restrictions on public contracts regarding the environmental sustainability of the employed

materials and of the processes adopted in the building site. Some examples regarding this are mentioned, such as:

- arrangement of a selective demolition practice in order to foster the efficient recycling of waste materials,
- A minimum limit of 15% of the total amount of the employed materials as far as the recycled materials are concerned.
- A push to obtain the documents of the materials used. These



## Materiali compositi inorganici di basso costo, resistenti a fuoco

L.Giorgini (Università di Bologna - CIRI-MAM), L. Laghi (CertiMac, Faenza), V. Medri (ISTEC-CNR, Faenza), C. Mingazzini\* (ENEA TEMAFA, Faenza), P. Bernardelli - CENTURIA, Faenza



*L'incremento della resistenza al fuoco dei materiali da costruzione è possibile solo sviluppando nuovi materiali compositi inorganici.*

*Recenti fatti di cronaca hanno messo in evidenza come in edilizia si sia in qualche modo sottovaluta la vulnerabilità in termini di sicurezza al fuoco legata agli interventi di efficientamento energetico dell'edificio.*

*L'uso di materiali porosi ed intercapedini, se indubbiamente vantaggioso in termini di isolamento termico, può essere all'origine di potenziali criticità laddove, in tempi successivi all'installazione, dette porosità o cavità*

*finiscano con l'ospitare materiali e/o organismi viventi imprevisi (degno di nota è il caso ad esempio dei nidi di vespe). Tali materiali, anche successivamente a bonifica, possono introdurre sostanze combustibili in posizioni spesso inaccessibili, asciutte e ben areate, peggiorando progressivamente nel tempo la resistenza all'incendio.*

*Se la soluzione delle schiume polimeriche rappresenta, ad oggi, il miglior compromesso in termini di leggerezza ed economicità nella scelta di un sistema isolante, non pochi dubbi si potrebbero sollevare circa le prospettive di durabilità di questi materiali e le problematiche*

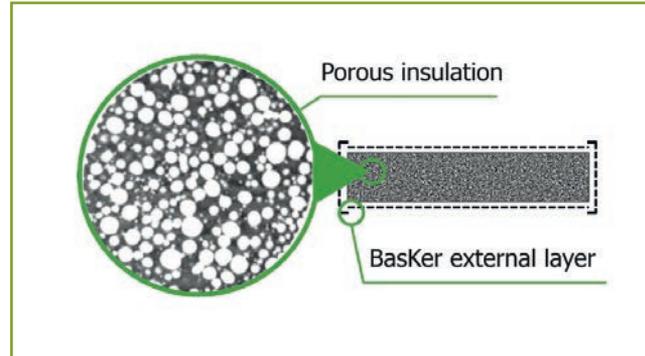
*legate al riciclo, un aspetto che sempre di più si sta collocando al centro dell'attenzione nella normativa vigente, in una prospettiva di sostenibilità ambientale ed economica circolare. Basti pensare, uno su tutti, che in ambito edilizio sono entrati in vigore i "Criteri Ambientali Minimi" (C.A.M.) che pongono vincoli e prescrizioni, per la partecipazione agli appalti pubblici, per quanto concerne la sostenibilità ambientale dei materiali utilizzati e dei processi messi in atto in cantiere. Si citano solo alcuni esempi al riguardo:*

- predisposizione di un iter di demolizione selettiva al fine di favorire il riutilizzo efficiente



documents have to be adequate to certify the content of the recycled material, through environmental declarations of Class I, II or III (EPD). In this way, the LCA analysis of all the components employed in the work is facilitated.

- The EEE-CFCC project ([www.eee-cfcc.it](http://www.eee-cfcc.it), POR FESR Emilia Romagna 2014-2020) focuses its research and development activities on fiber-reinforced inorganic composite materials for building and transportation applications. The starting point was the development, at the ENEA-TEMAF laboratories in the frame of the MITAI Technopole of Faenza (POR-FESR Emilia Romagna 2011-2013), of a completely inorganic fiber reinforced composite produced from basalt fibers bonded with a ceramic matrix, obtained by pyrolysis (thermal treatment in an inert atmosphere)



of a pre-ceramic polymer. The material was called BasKer (Basalt-Ceramic) to summarize its chemical nature.

The developed prepreg-derived basalt reinforced composite appears of potential high interest for fire resistant applications. Main characteristics are a density below  $2\text{g/cm}^3$ , creep resistance (to its own weight) up to  $1200^\circ\text{C}$  and a good insulation capacity, better than with the materials typically

employed for these applications and temperatures. Project EEE-CFCC partners are all located in Faenza technopole and include ISTECC-CNR, CIRI-MAM, CertiMaC and Centuria under the coordination of ENEA TEMA F. The experimental program aims at developing the association of BasKer with an inorganic and fire resistant porous core, for applications to fire doors and fire resistant thermally insulating panels. This porous core,

up to ISTECC CNR, is developed from secondary raw materials by means of a geopolymerisation reaction (that is an alkaline activated consolidation, according to the presented scheme).

#### Thermal Modeling and Fire Testing of the Composite Solution

Regarding its ability to thermally shield the action of a fire load, the combined system



dei materiali di risulta,

- Limite minimo del 15% sul totale dei materiali utilizzati per quanto riguarda i materiali riciclati,
- Spinta all'ottenimento, per i materiali impiegati, di documentazioni idonee a certificare il contenuto di riciclato attraverso Dichiarazioni Ambientali di categoria I, II o III (EPD) così da favorire l'analisi LCA di tutti i componenti impiegati nell'opera.
- Il progetto EEE-CFCC ([www.eee-cfcc.it](http://www.eee-cfcc.it),

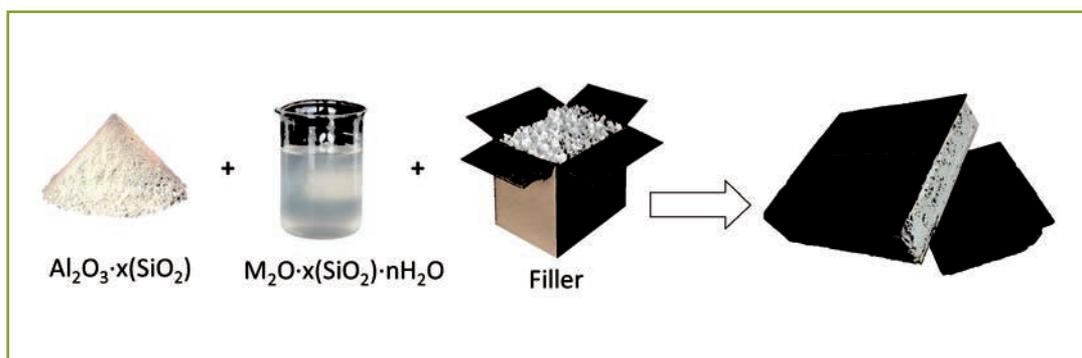
cofinanziato dalla Regione Emilia Romagna, Bando POR-FESR 2014-2020) pone al centro della sua attività di ricerca e sviluppo proprio i materiali inorganici compositi fibrorinforzati, per applicazioni nel campo dell'edilizia e dei trasporti. Il punto di partenza è stato lo sviluppo, presso i laboratori di ENEA-TEMAF, nell'ambito del Tecnopolo MITAI di Faenza (POR-FESR Emilia Romagna 2011-2013), di un composito fibrorinforzato totalmente inorganico, prodotto da fibre di basalto legate con

una matrice ceramica, ottenuta per pirolisi (trattamento termico in ambiente inerte) di un polimero preceramico. Il materiale è stato denominato BasKer (Basalto- Ceramica) per riassumerne la natura chimica.

Questo composito è parso subito come un materiale di elevato interesse per applicazioni antifuoco. Le principali caratteristiche sono una densità inferiore a  $2\text{g/cm}^3$ , la capacità di reggere almeno il proprio peso fino a  $1200^\circ\text{C}$ , una buona capacità di coibentazione se paragonato

con altri materiali tipicamente utilizzati per l'esposizione a tali intervalli di temperatura. I partner scientifici del progetto EEE-CFCC (tutti appartenenti al polo tecnologico di Faenza) sono ISTECC-CNR, CIRI-MAM, CertiMaC e Centuria, con il coordinamento di ENEA-TEMAF.

Il programma punta ad associare il BasKer a un core poroso inorganico ed ignifugo, per

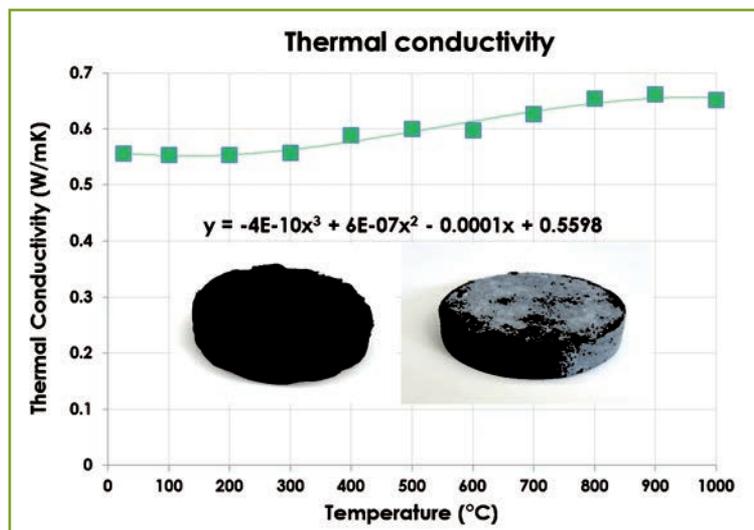




(sandwich composite) can be modeled, in a predictive way by means of unsteady FEM models and on the basis of the experimental characterization up to high temperature (above 1000 °C) of the thermo-physical parameters of each material constituting it (Basker and porous “geopolimers”). In particular, the thermal conductivity (see the picture), the thermal diffusivity and the specific heat (these parameters are essential to describe the thermal behaviour

of the system under steady state conditions and in the transient, that is during the development of the fire) are determined through specific measurement techniques (Heat flow meter, DSC analysis, Laser Flash analysis). This activity is carried out by the CertiMaC partner.

For example, some pictures are shown, which are preliminary of the ongoing modeling activity and in which the section of a multilayer panel undergoing a fire load is represented.



In the first picture the discretization of the real multilayer by means of finite volume elements is depicted, whereas in the second picture the temperature distribution (shape of the isotherms) along the panel thickness before the fire and under steady state heat transfer conditions is reported.

The EN 13501-1 is the reference standard for the future application of the sandwich composite in the building sector regarding the

“requirements of reaction to fire”. This standard sets the test methods to check the fire reaction class of interest (e.g. Class A1 – totally fire-resistant material, Class F – easily flammable material).

Class A1 testing involves exposure for 30 minutes at 750°C in air, with recording of any flame trigger (which, for these materials, does not occur), oxygen consumption and heat development. The tests were performed by means of a conecalorimeter from the CIRI MAM partner and

they showed that (1) this solution falls into class A and (2) the two materials, jointed together with a geopolymeric adhesive, retain their shape and consistency at the end of test, demonstrating a proven stability with respect to the external fire. ENEA is designing the pilot lines for Basker panels up to 2 m<sup>2</sup>, a pyrolysis oven with a usable size of 1 m<sup>2</sup> and a production line for a ceramic prepreg starting directly from the basalt fabric coil and ENEA's original preceramic formulation.



applicazioni coibenti/antifuoco come porte e pannellature. Il materiale poroso, di competenza di ISTECC-CNR, è prodotto da materie prime seconde adatte per la geopolimerizzazione (cioè una reazione di consolidamento chimico alcalino, come nello schema precedentemente riportato).

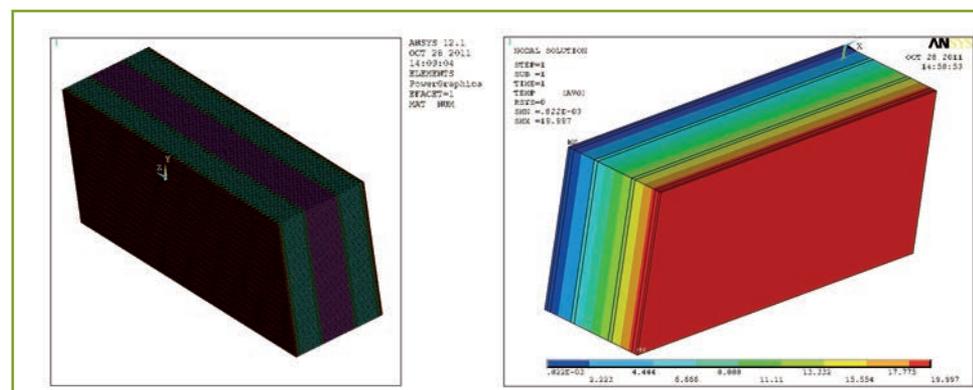
e “geopolimeri” porosi); in particolare determinandone conducibilità termica, diffusività e calore specifico (parametri essenziali per qualificare il comportamento termico del sistema in condizioni stazionarie ed al variare del tempo, ossia durante l’evolversi dell’incendio)

con l’ausilio di tecniche di misura specifiche (termoflussimetria, DSC, analisi Laser Flash), attività svolta dal partner CertiMaC.

Si riportano a titolo di esempio alcune immagini preliminari delle attività di modellazione in corso, in cui si evidenzia una sezione del

### MODELLAZIONE TERMICA E TEST DIREZIONE AL FUOCO

Il sistema combinato (composito sandwich) può essere modellato in via predittiva per quanto concerne la sua capacità di schermare termicamente l’azione di un carico di incendio mediante modelli di calcolo FEM non stazionari e sulla base della caratterizzazione sperimentale fino ad alta temperatura (oltre 1000 °C) dei parametri termo-fisici dei singoli materiali che lo costituiscono (Basker





Regarding the costs, BasKer seems to fully meet the target of traditional polymeric composite materials, and the combination with the anti-buckling geopolymer core allows to minimize the thickness, while guaranteeing good mechanical properties. Geopolymers are recognized as competitive construction materials compared to traditional cementitious ones in terms of costs (if produced from second raw materials) but superior as for thermal performances and durability. Both the BasKer and the geopolymer can be recycled at end-of-life, returning them to non-toxic inerts, still appealing in the construction industry. Other and more specific processes of recycling and reuse are currently being studied.

#### OTHER POSSIBLE APPLICATION FIELDS

In addition to the construction

industry, fire-resistant thermal insulation is of great importance also for the collective transport sector (ships and trains) and automotive, where lightening currently targets materials such as polymer composites and light alloys, which should be isolated from potential sources of heat and fire trigger. In addition, the ever-increasing use of batteries, with their statistical defects, entails a real risk of accidental fire.

*Other contributing authors / Hanno contribuito come autori”:*

- P. Fabbri, F. Bezzi, F. Mazzanti, M. Scafè – ENEA -TEMAF, Faenza.
- E. Landi, A. Natali Murri, – ISTECCNR, Faenza.
- S. Bandini, G. De Aloysio – CertiMac, Faenza.
- E. D’Angelo, G. Zattini – Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”, Università di Bologna – Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Meccanica Avanzata e Materiali (CIRI-MAM).



*pannello multistrato sottoposta a carico di incendio.*

*Nella prima immagine è riportata la discretizzazione del multistrato reale in elementi di volume finito, mentre nella seconda è riportata la distribuzione delle temperature (andamento delle isoterme) lungo lo spessore del pannello prima dell’incendio, in condizioni di scambio termico stazionario.*

*La normativa di riferimento per la futura applicazione del composito sandwich in ambito edilizio in materia di “requisiti di reazione al fuoco”, è la EN 13501-1, che fissa i metodi di prova per la verifica della classe di reazione al fuoco di pertinenza dei materiali (ed: Classe A1 – materiale totalmente ignifugo, Classe F – materiale facilmente infiammabile).*

*La verifica della Classe A1 prevede l’esposizione per 30 minuti a 750°C in aria, con registrazione dell’eventuale innesco di fiamma (che, per i materiali in questione, non avviene), il consumo di ossigeno e lo sviluppo di calore. I test sono stati effettuati mediante*

*cono calorimetro dal partner CIRI MAM e hanno dimostrato che (1) questa soluzione ricade in classe A e che (2) i due materiali, incollati fra loro con un adesivo anch’esso geopolimerico, mantengono forma e consistenza al termine del test, a dimostrazione di una comprovata stabilità rispetto all’azione esterna del fuoco.*

*ENEA sta predisponendo le linee pilota per la realizzazione di pannelli in BasKer fino a 2 m<sup>2</sup>, un forno di pirolisi con dimensioni utili di 1 m<sup>2</sup> e una linea per la produzione del Prepreg Pre-ceramico a partire direttamente dal rotolo di tessuto di basalto e dalla propria formulazione preceramica originale.*

*Relativamente ai costi, il BasKer sembra soddisfare pienamente il target dei materiali compositi polimerici tradizionali, e la combinazione con il core geopolimerico antibuckling permette di ridurre al minimo gli spessori, pur garantendo buone proprietà meccaniche.*

*I geopolimeri sono riconosciuti come*

*materiali da costruzione competitivi rispetto ai materiali cementizi tradizionali in termini di costi (se prodotti da materie prime seconde), ma superiori come performance termiche e durabilità. Entrambi i materiali possono essere riciclati a fine vita, riportandoli ad inerti atossici, nuovamente di interesse nel settore costruzioni. Altri e più specifici processi di riciclo e riuso sono al momento allo studio.*

#### ALTRI POSSIBILI AMBITI DI APPLICAZIONE

*Oltre che nell’industria delle costruzioni, le tematiche della coibentazione termica resistente al fuoco sono di grande rilevanza anche per il settore dei trasporti collettivi (navi e treni) e dell’automotive, dove attualmente l’alleggerimento punta su materiali, come i compositi polimerici e le leghe leggere, che andrebbero isolati dalle potenziali fonti calore e di innesco al fuoco.*

*Inoltre l’uso sempre più massiccio di batterie, con la loro difettosità statistica, comporta un rischio reale di incendio accidentale.*