



Giampaolo Crepaldi - Chevron Industries

Composite materials Carbon/Carbon, Carbon SiC Ceramic matrix

PROCESS METHODOLOGY: TECHNOLOGY, EQUIPMENT AND MACHINES

The composite materials are born to obtain a good balance between weight, strength and ductility. In addition, the processing systems and new methods of reuse made it more and more convenient. Now we are bringing the extreme use of the composite with the production of advanced ceramic composites Carbon/Carbon and Carbon / SiC. These products have a temperature resistance at about 3000°C and the opposite up to -200°C. It is a monolith, that do not deform or melt when subjected to thermal shock as is the case for metals. Furthermore, in addition to being much more hard and non-deformable resistant they are much lighter than steel or titanium. Chevron Industries has developed a number of products in Carbon/Carbon with complete proposal of HT items in the world market with the brand name Bluesteel®, Dura®, Ultimate® and Quantum®. Our company is also

sensitive to weight reduction in the cost of manufacture of the components that are the driving forces for the new composite that must be developed by the cost-effective process. In fact, we use a process with Triple Thermal Treatment



Materiali compositi Carbon/Carbon, Carbon SiC a matrice ceramica

Giampaolo Crepaldi - Chevron Industries



METODOLOGIA DI PROCESSO: TECNOLOGIA, IMPIANTI E MACCHINE

I materiali compositi sono nati per ottenere un buon equilibrio tra peso, resistenza e duttilità. Inoltre, i sistemi di trasformazione e i nuovi metodi di riutilizzo li hanno resi sempre più convenienti. Ora stiamo portando all'estremo l'utilizzo del composito con la produzione di compositi ceramici avanzati in Carbon/Carbon e Carbon/ SiC. Questi prodotti hanno una resistenza a temperatura a circa 3000°C e all'opposto fino a -200°C. Sono dei monoliti, ossia non si deformano o fondono se sottoposti a shock termici come invece avviene

per i metalli. Inoltre oltre ad essere molto più resistenti duri ed indeformabili sono molto più leggeri dell'acciaio o del titanio.

Chevron Industries ha elaborato una serie di prodotti in Carbon/Carbon con proposta completa di articoli HT nel mercato mondiale con il brand name Bluesteel®, Dura®, Ultimate® e Quantum®.

L'azienda è anche sensibile alla riduzione di peso nel costo di fabbricazione dei componenti che sono le forze di guida per i nuovi compositi che devono essere sviluppati dal processo economicamente conveniente.

Infatti utilizziamo un processo con IP esclusivo plasmatico combinato denominato TTT® (Triple

(exclusive plasma combined named TTT® IP) that uses the combination of Microwave / Infrared reducing energy consumption by 85%, CO₂ emissions by 87% below the traditional method and with faster processing times 40% (here under one of the operating diagram of a Chemical Reactor CVI / CVD with TTT® methodology). Systems and machines that Chevron Industries designs and manufactures as reported here in table 1.

Thermal Treatment) che utilizza la combinazione di Microonde/Infrarossi riducendo il consumo energetico del 85%, emissioni di CO₂ del 87% inferiori al metodo tradizionale e con tempi di lavorazione più rapidi del 40% (qui sotto uno schema del funzionamento di un Reattore Chimico CVI/CVD con metodologia TTT®). Impianti e macchine che la Chevron Industries progetta e realizza, vedi schema 1:

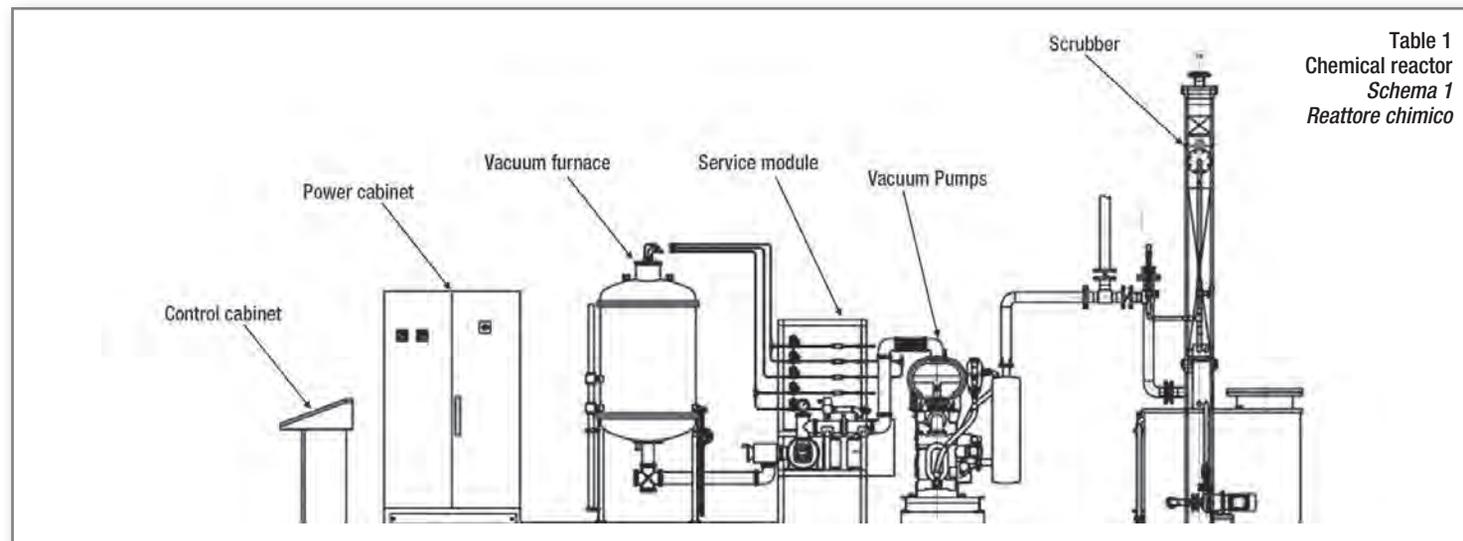


Table 1
Chemical reactor
Schema 1
Reattore chimico

The chemical reactor is a system constituted by:

- Vacuum Oven
- Power panel
- Control Platform
- Gas management service module
- Pumping group
- Purifier
- Loading: from top or bottom
- Temperature: 1600°C
- Resistor: Graphite
- Thermal insulation: thick graphite fiber
- Power: depending on the Net volume
- Magnetron 2.30 GHz
- Max Speed of heating: 600°C/h
- Combined system HT Infrared
- Vacuum chamber: Steel Duplex (SAF 2205 or 2507) with a cold wall It cooled mantle. Automatic lid opening and lifting
- Regulation and control: by P.L.C. for the automatic management of the full cycle
- Gas Lines: CH₄, N₂, MTS (Methyltrichlorosilane), H₂ and Ar controlled by Mass Flow Controller (MCF)
- Vacuum Pumps: Preliminary pump dry Corrosion-resistant, Roots pump adequate size
- Purifier and filters: particulate filters before the vacuum pumps and Scrubber



Counterflow recirculation of soda at 20% for the purification of gas before the release into the atmosphere

- Safety and Warnings: will be a series of safeties and alarms for functioning in plant safety which is provided with components in ATEX
- Statement: The system is constructed in accordance with European standards and provided CE mark.

CHEMICAL & PROCESS DENSIFICATION

In the field of ceramic matrix composites (CMC), which are potential candidate for application where a low specific density, high resistance and high strength are required, in significant progress it has occurred in the last two decades. However, the main obstacle was the application of a more open CMC component. In the civil sector of the economy there continues to be a fairly high cost level in the existing technology but that currently

Il reattore chimico è un impianto costituito da:

- Forno in vuoto
- Quadro di potenza
- Piattaforma di comando
- Modulo di servizio gestione gas
- Gruppo di pompaggio
- Purificatore
- Caricamento: dall'alto o dal basso
- Temperatura: 1600°C
- Resistore: Grafite
- Isolamento termico: Fibra densa di grafite
- Potenza: in funzione del Volume utile
- Magnetron 2.30 GHz
- Velocità max di riscaldamento: 600°C/h
- Sistema combinato HT Infrared
- Camera da vuoto: in acciaio Duplex (SAF 2205 o 2507) a parete fredda con mantello raffreddato. Automatismi apertura coperchio e sollevamento
- Regolazione e controllo: a mezzo P.L.C. per la gestione in automatico del ciclo completo
- Linee gas: CH₄, N₂, MTS (Methyltrichloro-

silano), H₂ e Ar controllate da Mass Flow Controller (MCF)

- Pompe da vuoto: Pompa preliminare a secco versione anticorrosione, pompa roots dimensioni adeguate
- Purificatore e filtri: Filtri di particolato prima delle pompe da vuoto e Scrubber in controflusso a ricircolo di soda al 20% per la purificazione dei gas prima della immissione in atmosfera
- Sicurezze e allarmi: è prevista una serie di sicurezze e allarmi per il funzionamento in sicurezza dell'impianto che è provvisto di componenti a normativa ATEX
- Normativa: L'impianto è costruito in accordo agli standard Europei e fornito di marchio CE.

PROCESSO CHIMICO E DENSIFICAZIONE

Nel campo dei compositi a matrice ceramica (CMC), che sono potenzialmente candidati per l'applicazione dove una densità specifica bassa, alta resistenza e alta solidità sono richiesti, un

progresso significativo è avvenuto nelle ultime due decadi. Comunque, l'ostacolo principale era l'applicazione di un più aperto componente CMC. Nel settore civile dell'economia, continua ad esserci un livello di costo abbastanza alto per la tecnologia esistente ma che, il processo TTT® ha comunque mitigato rendendo possibile l'impiego del composito Carbon/Carbon nell'industria civile.

I CMC nei quali le fibre continue C- o SiC sono incorporate in una matrice ceramica non ossidata hanno permesso di passare attraverso un miglioramento dell'infrastruttura solida ai materiali ceramici. Perciò: CMC sono i candidati ideali per esigere un miglioramento per la bassa e l'alta temperatura (sostituisce il materiale ferroso convenzionale e la lega leggera) come quelli nei freni a disco, modificatori di calore, turbine a gas, reattori chimici, componenti per l'industria nucleare ed aerospaziale.

Molte trasformazioni, come il nastro laminato, l'infiltrazione di vapore chimico (CVI), l'infiltra-

in the alternative TTT® process has however mitigated by making this cost can now the use of the composite in Carbon/Carbon civil industry. The CMC in which continuous C- or SiC fibers are embedded in a ceramic matrix not oxidized allowed to pass through a solid infrastructure improvement to ceramic materials. Therefore CMC are ideal candidates to demand an improvement for the low- and the high temperature (replaces the conventional ferrous material and the light alloy) such as those in the disc brakes, heat modifiers, gas turbines, chemical reactors, nuclear and components for the aerospace industry. Many transformations, including ribbon decisive lamination, chemical vapor infiltration (CVI), of solid and liquid infiltration followed by a hot press or hot isostatic pressure were employed for the manufacture of this new class of materials. The hot pressure method apply for the manufacture, the limit of the composite components of the metal sheets have a simple form. Additionally, this method can degrade the fiber reinforced through a high-temperature and pressure treatment. More complicated shapes can be very fancy cars. In CVI the matrix method is formed in a multiple process by the infiltration of 3-D pre-formed through the reaction gas precursors.

The isothermal CVI process leads to materials with good mechanical properties but requires a very long, sophisticated and limited production equipment manufacturing time and specifies which carries the costs to a level that only the use in strategic areas with special applications and specifications may allow to date its use.

The alternative of the isothermic CVI Process, is the Gradient CVI method; It is fast, but limits the complexity of the shapes. Complicated forms composites C/SiC have already been manufactured by the infiltration of preformed C using fused silica, followed by processing through a synthesizing reaction process in a dense material C/SiC

zione di solidi e liquidi seguita da una pressa calda o da pressione isostatica calda sono state impiegate per la fabbricazione di questa nuova classe di materiali. Il metodo a pressione calda va bene per la produzione, il limite dei componenti compositi delle lamiere è semplice. Inoltre, questo metodo potrà degradare la fibra rinforzata attraverso un trattamento ad alta temperatura e pressione. Forme più complicate possono richiedere macchine molto elaborate. Nel CVI il metodo della matrice è formato in un processo multiplo dalla infiltrazione a 3-D preformati attraverso la reazione di precursori a gas.

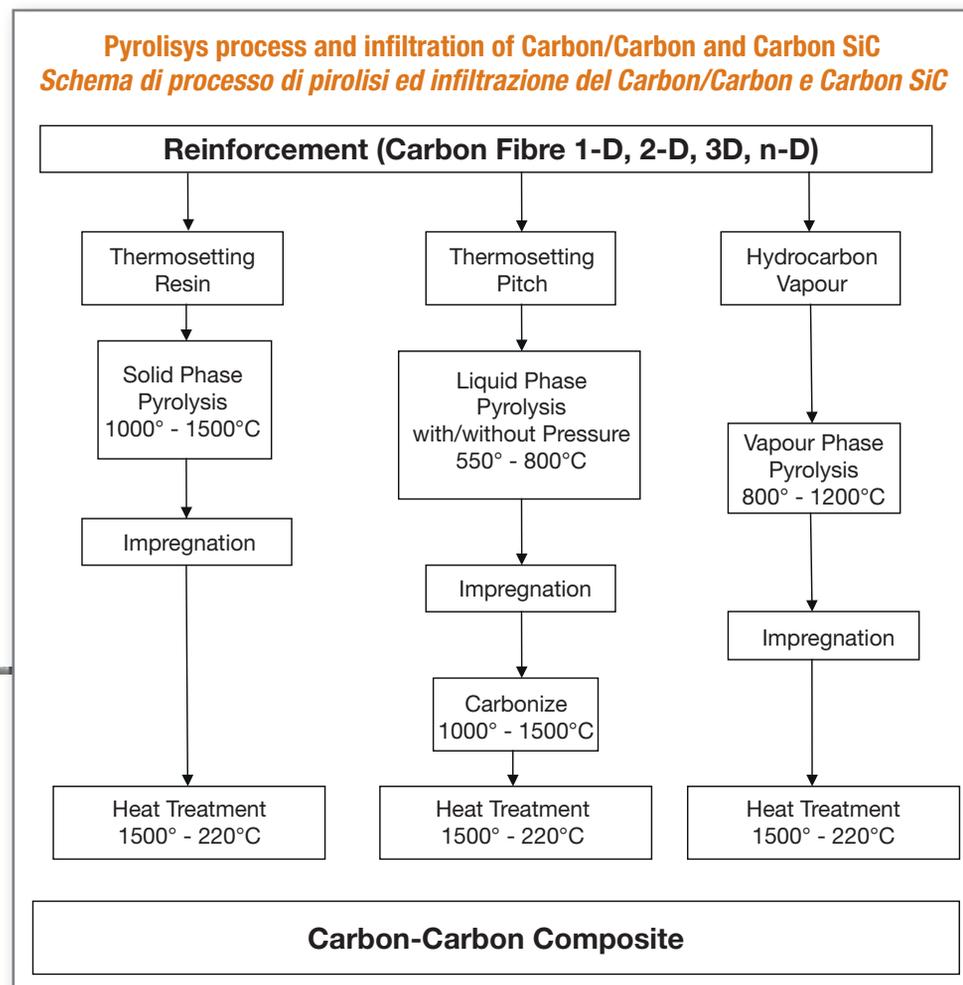
Il processo isothermico CVI induce a materiali con buone proprietà meccaniche ma necessita di un tempo di fabbricazione molto lungo, equipaggiamento sofisticato e produzione limitata e specifica che porta i costi ad un livello che solamente l'impiego in settori strategici con applicazioni speciali e specifiche può consentire ad oggi il suo impiego. L'alternativa all'isothermico CVI è il CVI con metodo gradiente; è veloce, ma limita la complessità delle forme. Forme complicate di compositi C/SiC sono già state prodotte attraverso l'infiltrazione di preformati C usando silicone fuso, seguito dalla trasformazione attraverso una reazione sintetizzando un processo in un materiale denso C/SiC (il processo dell'infiltrazione di silicone liquido- LSI9). Il metodo della reazione sintetizzata lascia dei residui di metallo nel prodotto, così

(silicon infiltration process the liquid-LSI9). The reaction of the method summarized leaves of the metal residues in the product, so the resistance decreases at high temperatures. Another interesting method is the impregnation of the liquid polymer (LPI) method based on organic metal precursor or pre-ceramic as silazane carborasilazane. Under the pyrolysis process, the ceramic precursors are converted to a ceramic material to produce a glass-SiCN, SiC, Si₃N₄ or a mixture of these components. Such polymers are used for the formation of matrices through a multiple infiltration of porous preformed fiber followed by a pyrolysis process. Components with very complex shapes can be produced with this method. However, the large number of processes infiltration/pyrolysis employed for the production of a relatively dense material are both very costly and require time. The complexity of this type of production is due to the low density of the amorphous pyrolysis products are then converted to the crystalline state at temperatures ranging over 1400°C, which makes it precise microstructures of the controls of the CMC components that are difficult to obtain. The residual porosity also influences the mechanical properties of the final component. So it is required to improve procedures to lower the cost of components of the ceramic matrix material.

la resistenza decrementa a temperature elevate. Un altro metodo interessante è l'impregnazione del polimero liquido (LPI) metodo basato su precursori metallici organici preceramici come silazano o carborasilazano. Sulla pirolisi i precursori di ceramica sono convertiti in un materiale ceramico per produrre un SiCN-vetro, SiC, Si₃N₄ o un miscuglio di questi componenti. Tali polimeri sono utilizzati per la formazione di matrici attraverso una multipla infiltrazione di fibre preformate porose seguita da un processo di pirolisi. Componenti con forme veramente complesse possono essere prodotti con questo metodo. Comunque, il grande numero di infiltrazioni/pirolisi processi impiegati per la produzione di un materiale relativamente denso sono ambedue molto costose e necessitano di tempo. La complessità di questo tipo di produzione è dovuta alla bassa densità dei prodotti amorfi di pirolisi, che vengono poi convertiti nello stato cristallino a temperature che vanno oltre i 1400°C, il quale fa diventare precisi i controlli delle

The whole was successfully passed and a new lowering of costs for the production method has been developed thanks to TTT® Process, also for the production of composite C/Si₃N₄. In this method, a long 2-D carbon preformed on a filter inside a blind cavity, indicating the new combined energy method MW/ infrared Industries Chevron. A valid solution not only for the quality of the process but making the composite in Carbon/

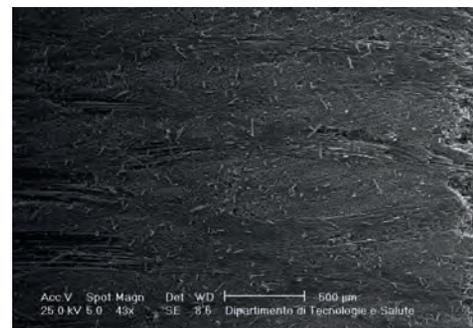
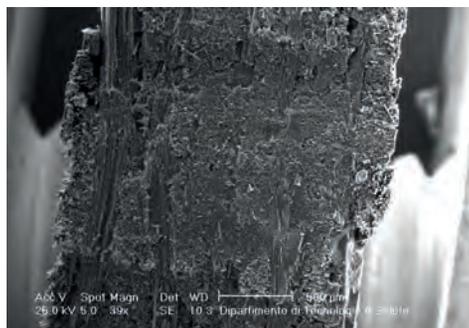
Carbon and Carbon/SiC becoming attractive cost effective and applicable to a growing number of non-core industrial sectors. Also the low energy consumption in the production both of the matrices that lead to the realization of the densification of articles that are in line with the policies of the third millennium in particular in sensitization in energy saving and optimization of the consumption of power energy.



microstrutture dei componenti CMC che sono difficili da ottenere. La porosità residua inoltre influisce sulle proprietà meccaniche del componente finale. Quindi è necessario migliorare le procedure per abbassare i costi dei componenti dei materiali delle matrici ceramiche. Il tutto è stato superato con successo, un nuovo abbassamento di costi per il metodo di produzione è stato sviluppato grazie al processo TTT®, anche per la produzione dei compositi C/Si₃N₄. In questo metodo, un lungo 2-D di carbonio preformato su di un filtro dentro una

cavità cieca, indica il nuovo metodo di energia combinata MW/Infrared di Chevron Industries. Una soluzione valida non solo per la qualità del processo ma anche rendendo il composito in Carbon/Carbon e Carbon SiC economicamente interessante e appetibile e applicabile a un numero sempre maggiore di settori industriali non strategici. Inoltre, il basso consumo energetico nella produzione sia delle matrici sia delle densificazioni, portano alla realizzazione di articoli che sono in linea con le politiche del terzo millennio, in particolare nella sensibilizzazione nel risparmio

Then the product or artifact in Carbon/Carbon and Carbon/SiC of excellence must be homogeneously infiltrated and densified and should not have any empty area or partially densified because this could create many problems when subjected to extreme temperatures or stress during use. Our Carbon Carbon Bluesteel™ is uniform and compact from the surface layers, homogeneously and proportionally until deep in the heart of the composite as can be seen in the two photos made to the SEM.



Features that make the Carbon/Carbon Bluesteel® one of the best products currently on the road for high performance applications

Caratteristiche che rendono il Carbon/Carbon Bluesteel® uno dei migliori prodotti attualmente in circolazione per impieghi ad alte prestazioni

TECHNICAL FEATURES INCLUDED CARBON, CARBON/CARBON AND SiC

The Carbon/Carbon and Carbon/SiC are the main products of our range of ceramic matrix composites C/C; It has been studied for industrial applications, usually directed to the protection and isolation of the environment and machinery by high temperatures. Its extensive use in areas such as glass industry and foundries is due by its versatility and ease of processing in making items such as:

- crucibles;
- rollers;
- parts for the hot components.

Furthermore the Carbon/Carbon has a low coefficient of thermal expansion (CTE), which allows to obtain components that do not expand

or deform under elevate. This temperatures is combined with the increase of the mechanical resistance which means that it has a product much more powerful and durable. CVD is a very complex process, although the use of the most advanced state of the art technology can reduce processing time; however, it takes several cycles to obtain infiltration composites Carbon/Carbon particularly dense for extreme applications.

Thanks to our TTT® multilevel technologies we have provided to considerably reduce the production of Carbon/Carbon and Carbon/SiC infiltration. State-of-the-art is currently the Quantum™ Bluesteel, which can be delivered into slabs and cubes in about 1/3 of the working time typically required competitors to a corresponding product.

This artifact thickened Monolithic Carbon-Carbon

is designed to be processed and used in applications related to mechanical propulsion systems for rockets, missiles and launchers.

The Carbon/Carbon Bluesteel Dura™ is designed material for special applications; it is produced in sheets, parts or gears, by means of two different infiltration processes, based on the CVI and CVD methods. Developed by infiltration, highly specialized, whose coefficient of expansion (CTE) is further lowered, which makes it more resistant to high temperatures and mechanical stress material, ultra-sonic micro-vibration, and then especially for applications in highly technical and specific fields, such as aerospace.

In Bluesteel Denso™ range it is the highly densified article is specifically thickened transforming the definition of Carbon/Carbon in the most

energetico e dell'ottimizzazione del consumo di energia elettrica.

Quindi, il prodotto o manufatto in Carbon/Carbon o Carbon/SiC di eccellenza, deve essere omogeneamente infiltrato e densificato e non deve avere nessuna zona vuota o parzialmente densificata perchè questa potrebbe creare molti problemi quando sottoposto a temperature estreme o sollecitazioni durante l'impiego. Il nostro Carbon Carbon Bluesteel® è uniforme e compatto dagli strati superficiali, omogeneamente e proporzionalmente fino in profondità, al cuore del composito come si può vedere nelle due foto effettuate al SEM in alto.

CARATTERISTICHE TECNICHE DEL CARBON/CARBON E CARBON SiC

Il Carbon/Carbon e il Carbon-SiC sono i prodotti principali della nostra gamma di compositi a matrice ceramica C-C. Sono stati studiati per applicazioni industriali, di solito volte alla protezione ed isolamento dell'ambiente e dei

macchinari ad alte temperature. Il loro ampio uso in settori come l'industria del vetro o fonderie è dovuto alla loro versatilità e facilità di lavorazione nel fare articoli come ad esempio:

- crogioli;
- rulli;
- parti di ricambio per componenti ad alta temperatura.

Inoltre, il Carbon/Carbon ha un basso coefficiente di espansione termica (CTE), che consente di ottenere componenti che non si espandono o deformano sotto temperature elevate. Questo si combina con l'aumento della resistenza meccanica il che significa che si ha un prodotto molto più potente e durevole.

Il CVD è un processo molto complesso, anche se l'uso delle tecnologie più avanzate allo stato dell'arte può ridurre il tempo di lavorazione. Ci vogliono comunque diversi cicli di infiltrazione per ottenere compositi Carbon/Carbon particolarmente densi per applicazioni estreme.

Grazie alle nostre tecnologie multilivello TTT™ abbi-

mo fornito strumenti per abbreviare notevolmente la realizzazione di Carbonio/Carbonio e di infiltrazioni Carbon-SiC. Il Quantum™ Bluesteel, è la tecnologia più avanzata, può essere consegnato in lastre e cubetti in circa 1/3 del tempo generalmente richiesto ai concorrenti di un prodotto corrispondente. Questo manufatto monolitico addensato Carbon/Carbon è progettato per essere elaborato e utilizzato in applicazioni relative ai sistemi di propulsione meccanici di razzi, missili e lanciatori. Il Carbon/Carbon Bluesteel DURA™ è il materiale progettato per applicazioni speciali; è prodotto in fogli, parti o ingranaggi, mediante due differenti processi di infiltrazione, basato sulla CVI e metodi CVD. Realizzato da infiltrazione, altamente specializzato, il cui coefficiente di espansione (CTE) è ulteriormente abbassato, rende il materiale più resistente alle alte temperature e sollecitazioni meccaniche, alle micro vibrazioni ultrasoniche, e quindi soprattutto per applicazioni in campi altamente tecnici e specifici, tale come aerospaziale. Nella gamma Bluesteel DENSO™ è l'articolo alta-

correct Carbon/SiC. This article contains important features:

- A significant density (3.6 kg/dmc);
- A coefficient of thermal expansion (CTE) virtually equal to 0;
- Resistance to temperature of about 3000°C;
- A hardness and strongest after only to diamond.

All items are then after the step of machining treated with different Coatings to eliminate porosity on the surface of the material that remain after machining of removal or cutting, such as for example screws and nuts. Even in the coatings is a search and a huge development which must guarantee not only the surface integrity, its flatness but also to avoid the phenomena of out-gassing or oxidation. Even for the deposit of Coatings using the same or infiltration system using PIP, CVD or CVI, or cold, depending on the end use of the product piece.

In fact, it is conceivable to subject the product Carbon-Carbon and Carbon SiC electrolytic processes with deposit of a film of non-ferrous metals on the surface of the piece to make more powerful artifact in the electrical and thermal conductivity.

about the author

GIAMPIERO CREPALDI, is CEO and Chairman of the Board of Chevron Industries since the very beginning, when it was resolved to open this operational unit in the UK, to develop the alternative green energy aspects and provide the third generation of the TTT Technology and several other IPRs. His competencies range from textile to chemical, to materials and composites with high technology fibers and he is also the author of several papers.

***GIAMPIERO CREPALDI**, CEO e Presidente del Consiglio di Amministrazione di Chevron Industries da quando è stato aperto il sito operativo in Gran Bretagna, con l'obiettivo di sviluppare i prodotti ecocompatibili e creare la terza generazione della Tecnologia TTT e molti altri IPR. Le sue competenze vanno dal tessile alla chimica, fino ai materiali e ai compositi con fibre ad alta tecnologia. G.C. è inoltre autore di numerose pubblicazioni.*

mente densificato specificamente addensato trasformando la definizione di Carbon/Carbon nel più corretto Carbon SiC. Questo manufatto raccoglie importanti caratteristiche: - una densità significativa (3,6 kg/dmc); - Un coefficiente di espansione termica (CTE) praticamente uguale a 0; - Resistenza alla temperatura di circa 3000°C; - Una durezza seconda solo al diamante. Tutti gli articoli vengono poi dopo la fase di lavorazione trattati con diversi coating per eliminare le porosità sulla superficie del materiale che restano dopo

le lavorazioni meccaniche di asportazione o taglio, come per esempio viti e dadi. Anche nei coatings c'è una ricerca ed uno sviluppo enorme che deve garantire non solo l'integrità della superficie, la sua planarità ma anche evitare fenomeni di out-gassing o di ossidazione. Anche per il deposito dei coating si usa o lo stesso sistema delle infiltrazioni mediante PIP, CVD o CVI oppure a freddo, dipende dall'impiego finale del pezzo prodotto. Infatti non è escluso di sottoporre il prodotto in Carbon/Carbon e Carbon SiC a processi elettrolitici con deposito di una pellicola di metalli non ferrosi sulla superficie per rendere il manufatto più performante nella conducibilità elettrica e termica.