

# Anvendelse af støbejern med blandet grafitstruktur for udstødningsmanifolds til biler

Af Dr. Delin Li, CanmetMATERIALS, Natural Resources Canada, Hamilton, ON, Canada

**Synopsis:** I bilindustrien anvendes både støbejern med kuglegrakit (SG-jern) og med kompaktgrakit (kompaktjern). Et for nylig undersøgt støbejern har en grafitstruktur, der er en blanding af konventionel kuglegrakit og kompaktgrakit, der kaldes blandet grafit. Evalueringresultater angiver tydeligt egnethed og fordele ved anvendelse af støbejern med blandet grafitstruktur til udstødningsmanifolder med hensyn til støbning, bearbejdning og mekaniske-, termofysiske- og oxidationssegenskaber samt termiske udmattelsesegenskaber. En ny ASTM standardspecifikation (A1095) er oprettet for støbejernsgods i Silicium-Molybdæn-støbejern med kompaktgrakit, blandet grafit og kuglegrakit. Denne artikel forsøger at skitsere de seneste fremskridt i anvendelse af støbegods med blandet grafitstruktur.

**Nøgleord:** SiMo; kuglegrakit; kompakt grafit; blandet grafit; udstødningsmanifold; skørhed ved moderat temperatur; termisk udmattelsesstyrke

## 1. Indledning

Til fremstilling af udstødningsmanifolds anvendes der for tiden 4 legeringstyper<sup>[1,2]</sup>: Type 1 – ferritisk højt siliciumlegeret støbejern, type 2 – austenitisk højt nikkellegeret støbejern (almindeligvis kaldet Ni-resist), type 3 – ferritisk rustfrit stål, and type 4 – austenitisk rustfrit stål. Af disse fire typer har ferritisk højt legeret silicium støbejern (SiMo-legeret støbejern) de laveste materiale- og fremstillingsomkostninger og produceres i størst mængde. SiMo-jern indeholder typisk 3,8% til 4,8% Si og 0,5% til 1,5% Mo. Mikrostrukturen af SiMo består hovedsagelig af grafit i en ferritisk grundstruktur samt nogle Mo-rige udskillelser. Grafitten i SiMo kan være kuglegrakit (SG SiMo) eller kompakt grafit (CG SiMo), og disse typer SiMo støbejern anvendes af OEM'er (Original Equipment Manufacturer) i Asien, Europa og Nordamerika. Et indlysende spørgsmål er: Kan støbejern med en blandingsmikrostruktur mellem CG og SG medføre en forbedring af produktionen og de mekaniske egenskaber? Denne type mikrostruktur kaldes mixed graphite (MG) eller blandet grafit<sup>[3]</sup>

og SiMo-jernet kaldes tilsvarende MG SiMo, men er også kendt som lavvermikulærjern<sup>[4]</sup> eller halvt SG eller halvt CG jern<sup>[5]</sup>. Da artiklen omhandler SiMo-jern, benævnes i det følgende, hvis ikke andet er angivet, SG SiMo som SG, CG SiMo som CG og MG SiMo som MG.

## 2 Mikrostruktur af MG-jern

Tabel 1 viser en kort oversigt over nogle specifikationer for graden af nodularitet og vermikularitet med afbildninger af tilhørende grafitmorfologier. Dog kan angivelserne af kritiske værdier for nodularitet variere en smule hos forskellige videnskabelige kilder. Figur 1 illustrerer det fulde spektrum af grafitformer fra 0% nodularitet (kun kompaktgrakit) til 100% nodularitet (kun kuglegrakit)<sup>[6,7]</sup>. Billederne i fig. 1, der viser de forskellige grafitstrukturer blev hentet fra SAE-dokument (0 til 50% nodularitet)<sup>[6]</sup> og AFS-bog (50% til 100% nodularitet)<sup>[7]</sup>. Data fra de to referencer<sup>[6,7]</sup> synes at være baseret på forskellige forstørrelser, grafitstørrelse eller nodultal. Blandt grafit i mediu-

mområdet af nodularitet, dvs. fra 40% til 70%, domineres i virkeligheden ikke af hverken komprimeret grafit eller sfærisk grafitform, som vist i tabel 1 og figur 1. Gå blot ud fra, at summen af nodularitet og vermikularitet er 100 % og at strukturen i det væsentlige fri for flagegrakit. Mikrostrukturen i grænseområdet mellem CG og MG og mellem MG og SG er ikke altid tydelig. Historisk set var der misforståelser om MG jerns egenskaber, og det blev betragtet som støbevrag på grund af degenereret grafit og som et resultat af dårlig styring af behandlingsprocesserne. MG jern kan imidlertid defineres på samme måde som CG og SG jernstøbegods. Det er en blanding af SG og CG i et bestemt forhold og har sin grafitstruktur i det væsentlige som vist i ASTM I, II og IV eller ISO III, V og VI. Den er i det væsentlige fri for skadelige grafitformer såsom flage-, eksploderet eller krabbegrakit. Effekten af grafitudformningen på SiMo jern er blevet grundigt undersøgt<sup>[3]</sup>. Som et resultat heraf er der udviklet en ny ASTM standard A1095 til CG SiMo, MG SiMo og SG SiMo jernstøbegods.

### 3 Støbeproces for MG jern

Til forskel fra fremstilling af SG og CG kan en blandet grafitmikrostruktur opnås ved at reducere mængderne af noduleringsmidler (almindeligvis magnesiumbase-ret) eller ved anvendelse af såkaldte vermikuleringsreagenser. Sen-podning blev anvendt ved at tilsætte ca. 0,05% til 0,50% Fe-Si-baseret podemiddel til SiMo jernstøbegods. I modsætning til almindeligt CG jern kræver MG jern ikke en høj vermikulæritet, hvilket kan eliminere tilsætningen af elementer, normalt Ti, der fremmer dannelse af kompaktgratit. Ved fremstilling af MG jern betyder en reduceret noduleringstil-sætning at tendensen til dannelse af slagger og dross minimeres og Ti-relaterede problemer såsom bearbejdningsvanskeligheder og forurening af returjernet kan undgås. Zhao [4] og Jin [8] bemærkede også, at udstødningsmanifolder af blandet grafitjern udviser optimale støbeegenskaber og mekaniske egenskaber. Kølekurver af MG jern målt fra 38 mm kube-

Tabel 1 – Grafittens nodularitet og vermikulæritet i CG, MG and SG

Specifikation	Nodularitet(%)	Vermikulæritet(%)
Almindeligt SG-jern	> 80	-
Almindeligt CG iron (ASTM A842 og China GBT/T 26655)	≤ 20	≥ 80
CG SiMo (ASTM A1095)	< 40	> 60
MG SiMo (ASTM A1095)	40 to 70	30 to 60
Lavvermikulært støbejern[4]	50 to 70	30 to 50

prøver er sammenlignelige med CG- og SG-prøverne. Den målte likvidustemperaturer (1140°C) er næsten identisk med den af CG og SG SiMo-jern, og hovedsageligt afhængig af jernets kemiske sammensætning. Som forventet indtog MG en mellemposition mellem CG og SG med hensyn til afkølingskurvens rekalescens, kulstofækvi-valent og godstykkelsesfølsomhed af mikrostrukturen. Støberier, der kan fremstille SG eller CG jern bør også være i stand til at fremstille MG SiMo-jernstøbegods.

### 4 Styrkeegenskaber

Tabel 2 viser nogle resultater af de trækprøvningsforsøg, som denne artikels forfatter har udført. Som

forventet steg forlængelsen ved stuetemperatur (RT E) og 0,2% flydespænding ved stuetemperatur (RT-YS) og også ved forhøjet temperatur (425°C-YS) med en forøgelse af grafitnodulariteten. Derimod viser forlængelsen ved 425°C en anden tendens (tabel 2). Ved 425 ° C blev den mindste forlængelse målt ved SG og CG prøver, mens MG prøver viste højere værdier. Denne reduktion i sejhed ved 425 ° C for SG jern kaldes varmeskørhed, og har længe været kendt som et skadeligt fænomen [9]. En årsag til varmeskørhed er ifølge [9]: Varmeskørhed er forårsaget af urenheder i korngrænser, hvor svovl fra magnesiumsulfider udskilles. Derfor kan en struktur med blandet grafit være mere ufølsom for varmeskørhed på grund af dets lavere magnesiumindhold. SG-jerns varmeskørhed kan forbedres ved at styre svovl- og magnesiumrester ved hjælp af en vis tilsætning af fosfor [10]. Imidlertid er for CG jern den lave forlængelse ved både rumtempe-

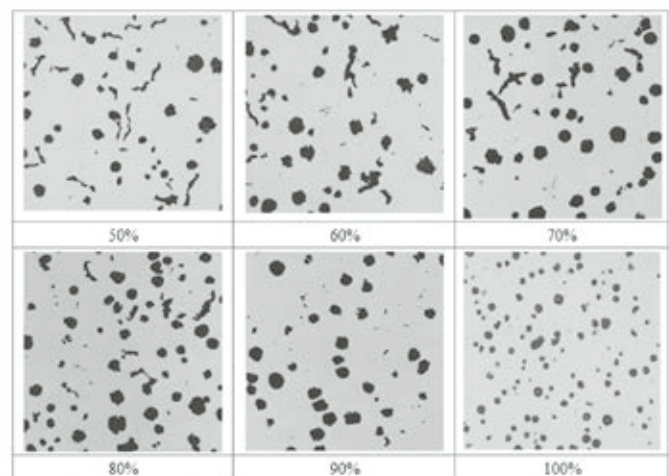
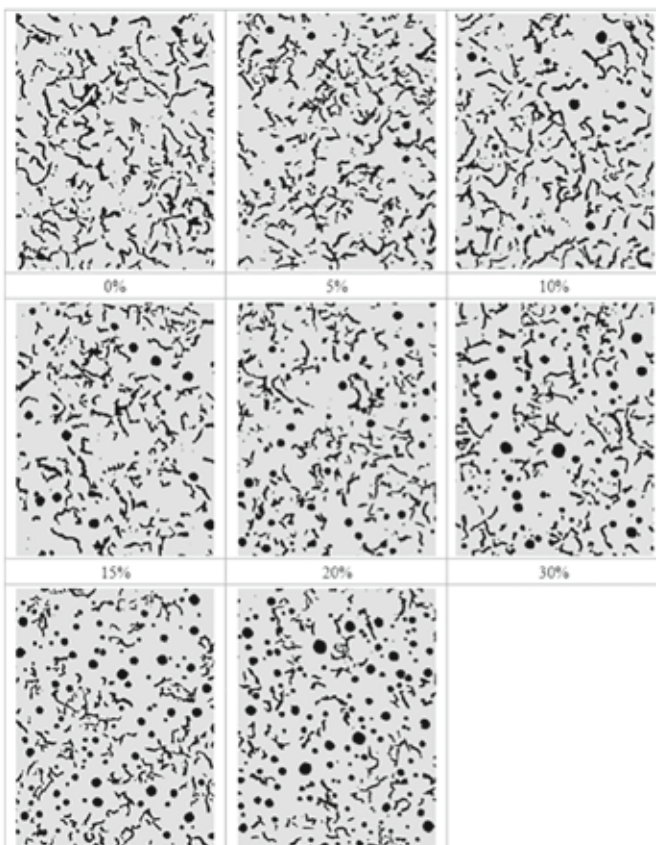


Fig.1: Grafitstruktur med tiltagende nodularitet fra 0 – 100% [6,7] ASTM A1095 for SiMo-jern: CG with <40%, MG i området 40% til 70%, og SG med > 80%, nodularitet.

ratur RT og forhøjet temperatur 425 °C ikke forårsaget af svovl- og magnesiumurenheder, men skyldes lav nodularitet.

## 5 Termofysiske egenskaber

Støbejernets termofysiske egenskaber, især termisk ledningsevne, termisk ekspansionskoefficient (CTE) og Ac1-temperatur (den temperatur hvor faseomdannelsen fra ferrit til austenit begynder ved opvarmning) er afgørende for anvendelse i udstødningskomponenter. Der findes et par metoder til måling af varmeledningsevne af støbejern. I dette arbejde blev termisk diffusivitet ( $\alpha$ ) målt ved hjælp af laserflashteknikken (ASTM E1461). Bulkdensitet ( $d$ ) blev beregnet ud fra prøvens geometri og masse. Specifik varme ( $C_p$ ) blev målt ved anvendelse af differentiell skanningskalorimetri. Termisk varmeledningsevne ( $\lambda$ ) blev beregnet som et produkt af disse størrelser, dvs.,  $\lambda = \alpha C_p d$ . Figur 2 viser den termiske varmeledningsevne af de forskellige målte SiMo prøver. SG SiMo data fra standard SAE J2515 [11] er også vist i figur 2. De målte termiske varmeledningsevneværdier af MG og SG stemmer godt overens med SAE standarden. Figur 3 viser varmeledningsevne af CG, MG og SG baseret på data fra Ref [4] på ca. 2,5% Si jern. Den i dette arbejde anvendte målemetode til bestemmelse af termisk diffusivitet kunne være forskellig fra den ovennævnte laserflashteknik. I de offentligt tilgængelige dokumenter kan der derfor forekomme variationer af måleværdier for termisk varmeledningsevne. Figur 2 og 3 er hovedsageligt vist for at illustrere variations-tendensen af termisk ledningsevne som en funktion af temperatur og grafitform, i stedet for de gængse fremstillinger, hvor der vises absolutte værdier af termisk ledningsevne til brug for produktdesign. Når temperaturen er under 500 °C, er varmeledningsevnen størst for CG og MG og mindst for SG; det vil sige, at varmeledningsevnen øges når nodulariteten reduceres. Når temperaturen overstiger 500 °C, er varmeledningsevne af CG, MG og SG mere ens (figur 3).

Den termisk ekspansionskoefficient (CTE) blev målt under anvendelse af et dilatometer. Den målte CTE af CG, MG og SG SiMo prøver er vist som en funktion af temperaturen i figur 4. Som bekendt påvirkes CTE hovedsageligt af matrixstrukturen og ikke af nodularitet eller vermikulæritet. Støbejernets faseomdannelsesstemperaturen Ac1 er hovedsagelig afhængig af jernets kemiske sammensætning og ikke af grafitmorfologi. Ac1 temperaturen stiger kraftigt med stigende indhold af silicium, krom og aluminium i støbejern.

## 6 Oxidationsbestandighed

Højtemperaturoxidation af SiMo-jern er blevet testet i et tidligere arbejde [3]. I løbet af de sidste par år er der udført både statisk og cyklisk oxidationsforsøg under forhøjet temperatur, og i tabel 3 vises, hvordan højtemperaturoxidation påvirker CG, MG

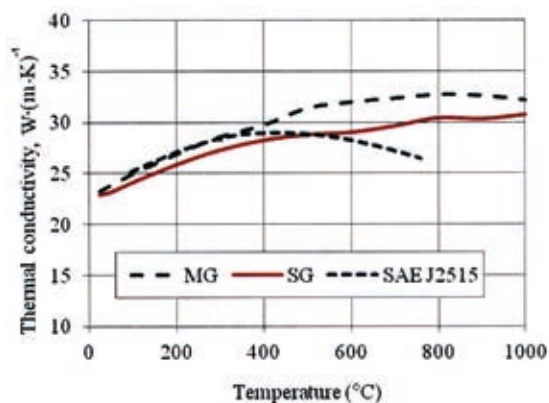


Fig. 2: Termisk varmeledningsevne af SiMo-jern som funktion af temperatur.

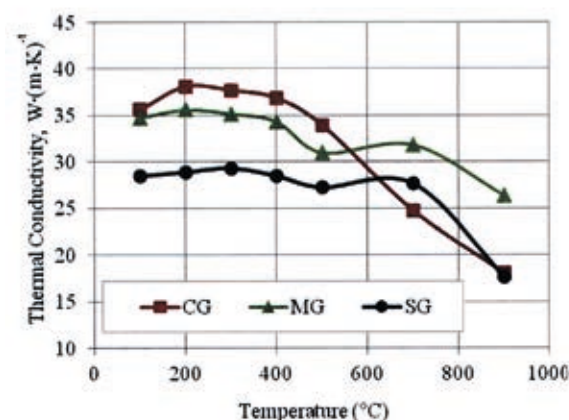


Fig. 3: Termisk varmeledningsevne af støbejern fra Ref [4].

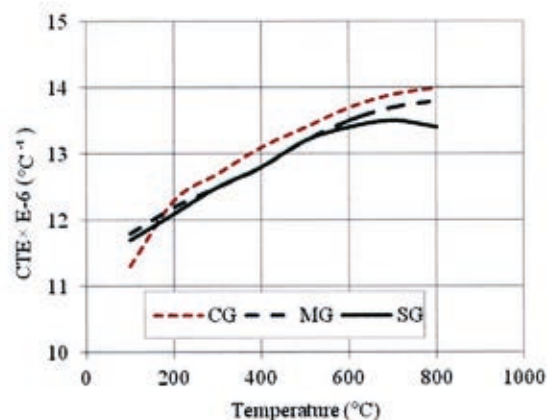


Fig. 4: Termisk ekspansionskoefficient (CTE) af CG, MG, and SG

Tabel 2 –Typiske trækstyrkeresultater ved RT og 425 °C af CG, MG og SG-jern.

Nodularitet (%)	RT	425°C	RT	425°C
	E (%)	E (%)	YS(MPa)	YS(MPa)
30 (CG)	3.0	3.0	450	360
50 (MG)	8.0	8.0	480	380
70 (MG)	10.0	6.0	500	390
90 (SG)	14.0	2.0	510	395

og SG SiMo jernprøver. For CG kunne der iagttages større vægtændringer end for SG. Der var betydelig indvendig oxidation for CG-prøver på grund af den indbyrdes forbundne grafitstruktur, men mindre dannelse af udvendig oxidskaldannelse. For SG-prøverne blev der observeret en modsat tendens: tykkere udvendig skaldannelse, men meget mindre vægtændring og indre oxidationskader. MG-prøverne viste, at højtemperaturoxidation befinder sig på et niveau mellem CG og SG.



Fig. 5: Afprøvning med en motorudstødningsmanifoldsimulator (EES) ([www.wecast.com](http://www.wecast.com))

## 7 Termisk udmattelsesstyrke

Cyklisk termisk udmattelsesprøvning kan udføres på virkelige produkter, fx udstødningsmanifolds eller turboladerhuse, eller på cylindriske eller skiveformede prøveemner. For at kunne udføre afprøvning på et virkeligt produkt har Wecast Industries Inc.

udviklet en motorudstødningsmanifoldsimulator (EES) til vurdering af termisk holdbarhed af udstødningskomponenter (fig. 5). EES-afprøvning gør brug af naturgasbrændere og positive fortrængningspumper. De termiske parametre i EES-prøvningscykler

omfatter opvarmnings- og afkølingshastighed, maks- og minimumstemperaturer og holdetider. Antallet af cykler indtil nedbrud indtræffer bliver i EES-prøvning betegnet som manifoldens holdbarhed. Ligesom andre termiske udmattelsesprøvninger finder man hos EES-testen, selv under samme testbetingelser, nogen spredning af måleværdier. Imidlertid viser resultater til dato, som vist i tabel 4, at MG jerndelevviste ens eller bedre EES-præstationer end CG- og SG-jerndelev. SG-jernets modstandsdygtighed mod udmattelsesbrud faldt med stigende magnesiumindhold [10]. Dette kan forklare, hvorfor MG SiMo klarede højere EES-cykler end SG SiMo. MG jern havde tilsvarende niveauer af magnesiumrester, men forbedret duktilitet og styrke sammenlignet med CG jern. Som følge heraf er MG SiMo bedre i EES og andre tests end CG SiMo. Det skal påpeges, at CG, MG og SG kan have forskellige anvendelsesområder afhængigt af produktgeometrier og motorkrav.

Tabel 5 viser nogle data om termisk udmattelsestestning ved hjælp af cylindriske eller skiveformede prøver [4,5,8]. Figur 6 er den grafiske fremstilling af tabel 5. Igen udviser MG-prøver samme eller bedre termisk udmattelsesstyrke end konventionelle CG- og SG-prøver. Ud over anvendelser til udstødningskomponenter kan MG-jern anvendes til en omkost-

Tabel 3 – Højtemperaturoxidation af CG, MG and SG SiMo.

Jerntype	Vægt- ændring	Udvendig skaldannelse	Indvendig oxidation	Vedhæftning oxidationsskal
CG	Mere	Tyndere	Mere	Stærkere
SG	Mindre	Tykkere	Mindre	Svagere
MG	Imellem CG and SG			

Tabel 4 – Resultater af EES prøvning af SiMo-udstødningsmanifolds.

Produkt Type	Maksimum EGT <sup>a</sup>	EES Termiske Cykler til Brud		
		CG	MG	SG
A	950	150	270	190
B	950	250	330	265
C	900	1140	1575	-
D	900	945	1335	-
E	880	-	2017	1800
F	880	-	2900	2287

a EGT: udstødningsgassens temperatur

Tabel 5 – Termiske cykler til brud for støbejernsprøver<sup>[4,5,8]</sup>.

Testing Conditions	Thermal Cycles to Cracks		
	CG	MG	SG
250 °C- 700 °C	1200	1250	1100
	1300	1900	1400
	1650	1800	1800
250 °C- 900 °C	460	680	620
	640	660	550
	450	640	640

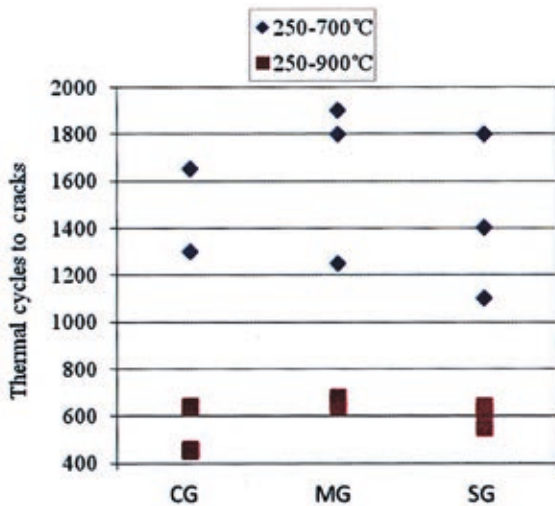


Fig. 6: Antal termiske cykler til brud for CG, MG og SG. Grafisk fremstilling af tabel 5.

ningsbesparende produktion af motorblokke, topstykker, cylinderforinger og bremser og dertil forbedret funktionalitet. Der findes derfor et stort potentiale for produktion af jernstøbegods i MG SiMo-jern [4,8].

## Konklusioner

Sammenlignende evaluering af SiMo jern med kompakt grafit, blandet grafit og kuglegrafit er blevet udført. MG SiMo-jern har udvist markante forbedringer i forhold til konventionelt SG SiMo og især titaniumlegeret CG SiMo. Forbedringerne ses indenfor støbeprocessen, bearbejdelse, duktilitet ved medium temperatur, modstand mod oxidation og termisk udmattelsesstyrke. En ny ASTM standard A1095 er oprettet til CG, MG og SG SiMo støbegods.

## Tak

Natural Resources Canada har gennem Programmet for Energiforskning og -Udvikling stået for finansieringen af nærværende arbejde. Artiklen er delvis taget fra Ref<sup>[3]</sup>. Forfatteren vil gerne takke Drs. M. S. Kozdras og S. Kuyucak for deres indsigtsfulde gennemgang af materialet. Også tak til Wescast Industries Inc. for tilladelse til at vise fig. 5 og offentliggøre nogle afprøvningsresultater og til The Crown Copyright of Canada.

## Referencer

1. SAE Exhaust Manifold Committee, High Temperature Reference Articles, 1994, Vols. 1 & 2.
2. Davis J R (editor), ASM Specialty Handbook, Heat-Resistant Material, ASM International, Materials Park, OH, 1999: ISBN 0871705966.
3. Li Delin, et al., High Silicon Cast Iron with Mixed Graphite (MG) Shapes for Elevated Temperature Applications, SAE 2007 Transactions, J. Mater. Manuf., 2007 116(5):530-539.

4. Zhao Xinwu, Yang Mi, Properties and Application of Vermicular Iron with Medium-Low Vermicularity of 50%~30%, Modern Cast Irons, 2012, no. 1: 19-24 (in Chinese).
5. QiuHanquan, Compacted/Vermicular Graphite cast Iron and Its Production Technology, Beijing Chemical Industry Press, 2010: ISBN 9787122083371 (in Chinese).
6. SAE, Automotive compacted Graphite Iron Castings, 2002: SAE J1887.
7. AFS, Foundrymen's Guide to Ductile Iron Microstructures, AFS, 1984.
8. JinYongxi, Material and Technique of SiMo Heat Resistant Vermicular Iron Exhaust Manifold, China Foundry, 2006, 3(3): 175-183.
9. Farrell T R, Ferritic Ductile Iron for Elevated Temperature Applications, European Patent Application, 1987: 87104872.
10. Li Delin and Sloss C, Brittleness at Medium Temperature of Spheroidal Graphite, Mixed Graphite, and Compacted Graphite High-Silicon Molybdenum Cast Irons, AFS Transactions, 2015, 15-018: 1-12.
11. SAE, High Temperature Materials for Exhaust Materials, 1999: SAE J2515.

Artiklens forfatter Dr. Delin Li er senior research scientist and casting group leader of CanmetMATERIALS, Natural Resources Canada. Email: delin.li@canada.ca

Artiklen er oversat for STØBERIET af Knud Bryndum og Herbert Wolthoorn.