

LIVARSKI VESTNIK

Izdajatelj / Publisher:

Društvo livarjev Slovenije
Lepi pot 6, P.P. 424, SI-1001 Ljubljana
Tel.: ++ 386 1 25 22 488
Fax: ++386 1 426 99 34
E-mail: drustvo.livarjev@siol.net
www.drustvo-livarjev.si

Glavni in odgovorni urednik / Chief and responsible editor:
prof. dr. Alojz Križman
E-mail: probatus@triera.net

Tehnično urejanje / Technical editing:
mag. Mirjam Jan-Blažič

Uredniški odbor / Editorial board:

prof. dr. Alojz Križman, Univerza v Mariboru
prof. dr. Primož Mrvar, Univerza v Ljubljani
prof. dr. Jožef Medved, Univerza v Ljubljani
doc. dr. Gorazd Lojen, Univerza v Mariboru
prof. dr. Andreas Bührig-Polaczek, Giesserei Institut RWTH Aachen
prof. dr. Peter Schumacher, Montanuniversität Leoben
prof. dr. Reinhard Döpp, TU Clausthal
prof. dr. Jozef Suchý, AGH Krakov
prof. dr. Jaromír Roučka, Institut Brno
prof. dr. Faruk Unkić, Univerza Zagreb
dr. Milan Lampič, Fritz Winter, Stadtallendorf

Prevod v angleški jezik / Translation into English:
prof. dr. Andrej Paulin, Darja Srakar-Tomančić

Lektorji / Lectors:

Angleški jezik / English:
dipl. ing. Peter Haensel, Düsseldorf
Slovenski jezik / Slovene:
prof. Janina Šifrer

Tisk / Print:

Fleks d.o.o.

Naklada / Circulation:

4 številke na leto / issues per year
800 izvodov / copies

Letna naročnina: 35 EUR z DDV

Year subscription: 35 EUR (included PP)

Dano v tisk: september 2015



Naslov/Adresss:

Striko Westofen Group
Hohe Str. 14
D-51643 Gummersbach
Direktor: Uwe Altena
Rudolf Riedel

T: +49 22 61 7 09 10
F: +49 22 61 7 09 11 07

E: info@strikowestofen.com
<http://www.strikowestofen.com>

VSEBINA / CONTENTS

Stran / Page:

Reinhard Döpp, Johannes Brachmann, Andreas Bührig-Polaczek, Sebastian F. Fischer:

Prispevek h postopku izdelave jeder in form z vodnim steklom / Contribution to Waterglass Process for Cores and Moulds

120

Izudin Dugiq:

Bela železova litina za sesalne turbine / White Cast Iron for The Impellers

133

Peter Majerič, Rebeka Rudolf, Ivan Anžel, Jelena Bogović, Srečko Stopić, Bernd Friedrich:

Nanodelci pripravljeni iz NiTi ortodontske žice / Nanoparticles prepared from NiTi orthodontic wire

142

Corinna H. Müller, Axel Rudolph, Andreas Bührig-Polaczek, Sebastian F. Fischer:

Vpliv sestave cepiva v bloku in velikosti zrn na stroškovno učinkovito cepljenje duktilne litine v formi / Influence of the Inoculation Block's Composition and Grain Size on the Cost- Effective Inmould Inoculation of Ductile Iron

152

AKTUALNO / ACTUAL

Kongres Metalurgije In Materialov Jugovzhodne Evrope

167

In Memoriam

168

Koledar lивarskih prireditvev

170

Utrinki z letošnjega lивarskega posvetovanja v Portorožu / Aphorisms from this year's foundry Conference Portorož 2015

171

56. mednarodno liversko posvetovanje Portorož 2015 / 56th International Foundry Conference Portorož 2015

174

Izdajanje Liverskega vestnika sofinancira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije
Publishing supported by Slovenian Research Agency

Liverski vestnik je vpisan v razvid medijev Ministrstva za kulturo pod zaporedno številko 588

Prispevek h postopku izdelave jeder in form z vodnim steklom

Contribution to Waterglass Process for Cores and Moulds

1 Uvod

Glede na sliko 1 po R. Ellinghausu [1] in H. Wolffu [2] se je vodno steklo uporabljalo kot kemično vezivo za jedra le pri okoli 7 % peščenih jeder. Pogosto se je razpravljalo o prednostih in slabostih tega postopka. Dosedanji zagovorniki CO₂ postopka so bili npr. W. Schumacher, I. Bindernagel, G. Gettwert, F. Richarz in U. Kleinheyer v Nemčiji, H. G. Levelink na Nizozemskem, F. Hofmann v Švici, H. Sagmeister v Avstriji, I. L. Svensson na Švedskem, F. W. Nield in D. Epstein v Veliki Britaniji, D. V. Atterton v ZDA, P. Doroshenko v Rusiji, in ne nazadnje L. Petržela in J. Gajdusek, P. Jelinek, C. Vančura, M. Julina in V. Slaveniček v Češki republiki. Nekaj zanimivih podrobnosti se lahko najde v literaturi [3-7].

V zadnjem času sta posebno E. Flemming and H. Polzin s Tehniške univerze

1 Basic Considerations

According to Fig.1 from W. Ellinghaus [1] and H. Wolff [2] the waterglass process in the 1990 years reached only about 7% of the chemical bonded sand materials for cores. The reasons for restrictions on the one hand and the advantages on the other were frequently discussed. Early promoters of the CO₂ process were for example W. Schumacher, I. Bindernagel, G. Gettwert, F. Richarz and U. Kleinheyer in Germany, H. G. Levelink in the Netherlands, F. Hofmann in Switzerland, H. Sagmeister in Austria, I. L. Svensson in Sweden, F. W. Nield and D. Epstein in Great Britain, D. V. Atterton in USA, P. Doroshenko in Russia, last but not least L. Petržela and J. Gajdusek, P. Jelinek, C. Vančura, M. Julina and V. Slaveniček in the Czech Republic. Some interesting details could be found in literature [3-7].



Slika 1. Izdelava jeder iz kemično vezanih formarskih materialov (serijska izdelava), Nemčija 1993 – deleži posameznih postopkov od vseh formarskih materialov

Figure 1. Production of cores with chemical bonded sands (serial production) in Germany 1993 – parts of the different procedures in percentage of the total amount of these materials [1, 2]

Bergakademie Freiberg zagovornika, ki vzpodbujuja uporabo tega procesa. Sta tudi naša aktivna sodelavca v Clausthalu, za kar jima gre velika zahvala. Zahvale gredo tudi za teoretično in praktično pomoč članom mednarodne komisije CIATF-WFO 1.6 anorganska veziva, ki jo sedaj predstavlja H. Polzin iz Freiberga in H. Wolff, tajnica iz Düsseldorf. Pred kratkim, l. 2012 [8], je H. Polzin objavil delo »Anorganska veziva ... Glavni vzrok, da se danes in v prihodnosti vzpodbuju uporaba vodnega stekla, je njegova prednost pri varovanju zdravja delavcev in sosedov, ker ni škodljivih emisij kot BTX (benzen, toluen, ksilene) in PAK. Poleg tega je postopek ekonomičen, ker so številne tehnične izboljšave zmanjšale nekdanje omejitve posebno, kar se tiče tekočnosti peščenih mešanic pri

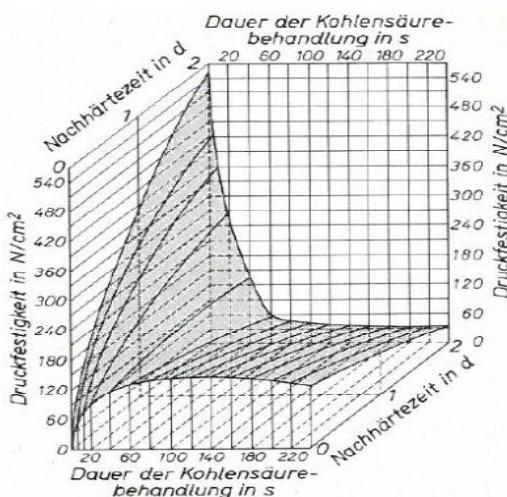
In later times especially E. Flemming and H. Polzin in Technical University Bergakademie Freiberg were encouraging promoters and active cooperation partners for us in Clausthal. This is gratefully acknowledged. Thanks for theoretical and practical assistance shall also be said to the members of the international CIATF-WFO-commission 1.6. Inorganic Binders, now represented by H. Polzin - Freiberg and secretary H. Wolff - Düsseldorf. A comprehensive study "Anorganische Binder..." was published recently by H. Polzin in 2012 [8]

The main reason to promote and to use the waterglass process yesterday, today and tomorrow is the advantage of health security for working people and for neighbours, because no critical emissions like BTX and PAH occur. Furthermore, the process is economical, because a lot of technical improvements have reduced the former restrictions, especially concerning fluidity of the sand mixture during core shooting and residual strength of cores and moulds.

One example of the numerous factors influencing the pressure strength is the diagram of H. G. Levelink [9] Fig.2, frequently mentioned and discussed, f. i. by W. Schumacher [4], I. Bindernagel [10] and R. Döpp, R. Deike and G. Gettwert [7]. It would be useful to develop similar diagrams for specific other conditions in the foundry.

Examples from G. Gettwert and co-authors for improvements of the initial compressive strength Fig.3 [11, 7], storage capability Fig. 4 [6, 7] and residual compressive strength Fig.5 [11, 7] could strongly promote the practical application of the waterglass- CO_2 process.

Own experiments of R. Deike, G. Gettwert and R. Döpp [7, 12] show that sands with Na-waterglass have higher compressive strength, but are somewhat



Slika 2. Odvisnost tlačne trdnosti od trajanja obdelave z ogljikovim dioksidom in trdenje na zraku pri dodatku 4 % vodnega stekla z modulom 2,59 po [3], glej tudi [4,5]

Figure 2. Influence of gassing time with CO_2 and storage time in air on compressive strength of cores with 4 % waterglass, modulus 2,59, according to [3], see also [4, 5]

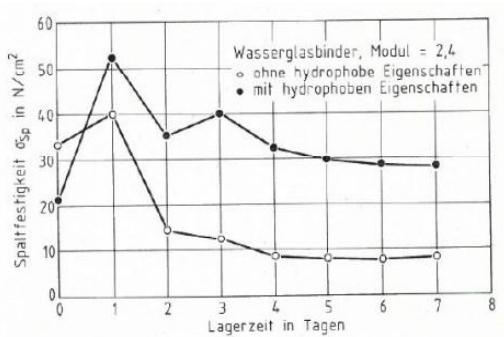
vbrizgavanju jeder in zaostale trdnosti jeder in form.

Primer številnih dejavnikov, ki vplivajo na tlačno trdnost, predstavlja diagram H. G. Levelinka [9] na sliki 2, ki ga pogosto omenjajo in o njem razpravljajo W. Schumacher [4], I. Bindernagel [10] in R. Döpp, R. Deike ter G. Gettwert [7]. Koristno bi bilo razviti podobne diagrame za druge specifične razmere v livarni.

Primeri G. Gettwerta in soavtorjev o izboljšavah začetne tlačne trdnosti na sliki 3 [11,7], časa uporabnosti na sliki 4 [6,7] in zaostale tlačne trdnosti na sliki 5 [11,7] bi lahko predstavljali močno podporo praktični uporabi CO₂-procesa z vodnim stekлом.

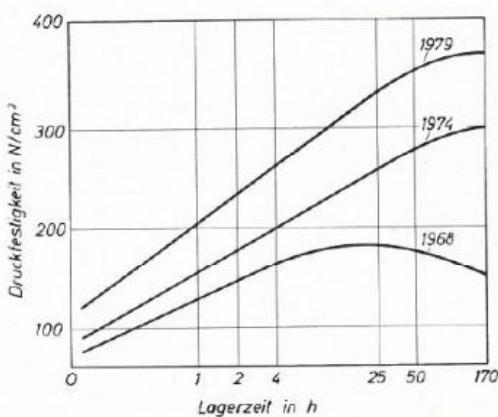
Lastne raziskave R. Deikeja, G. Gettwerta in R. Döppa [7,12] kažejo, da imajo peski, vezani z natrijevim vodnim steklom, večjo tlačno trdnost, a so nekako bolj občutljivi na zračno vlažnost in vlažnost forme v primerjavi s kalijevim vodnim steklom, slika 6 [7]. Praktična razlika je sorazmerno majhna. Večji vpliv imata vrsta

more sensitive to humidity from air and mould compared to sands with K-waterglass Fig.6 [7]. The practical differences are relative small. Stronger influences have type and percentage of binder and storage time [12].



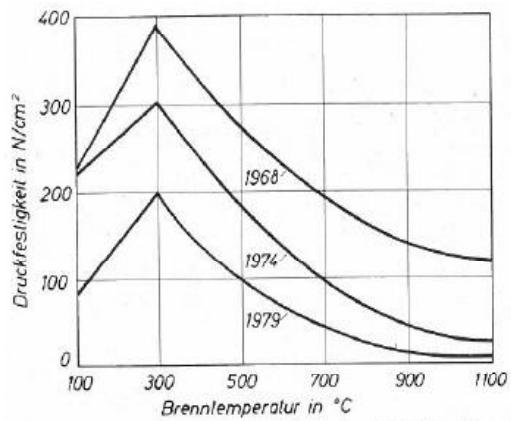
Slika 3. Razvoj trdnosti pri postopku utrjevanja z ogljikovim dioksidom v letih 1968, 1974 in 1979, po [9]

Figure 3. Development of initial compressive strength in carbon dioxide process from 1968 to 1974 and 1979 [9]



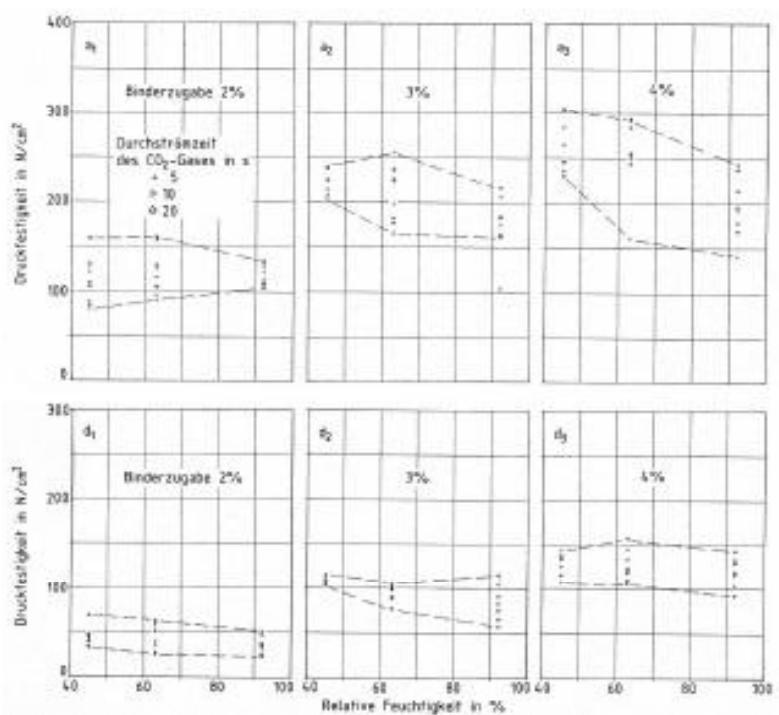
Slika 4. Izboljšanje roka uporabe veziva z vodnim steklom s hidrofobnimi lastnostmi [8]; primerjaj razpredelnico 2, vezivo 1

Figure 4. Improvement of storage capability by waterglass binders with hydrophobic properties [8], compare table 2, binder 1



Slika 5. Razvoj razpadanja jeder, izdelanih po CO₂ postopku v letih 1968, 1974 in 1978 [9]

Figure 5. Decrease of residual compressive strength from 1968 to 1974 and 1979 [9, 11, 7]



Slika 6. Vpliv relativne vlažnosti na tlačno trdnost pri različnih časih pretoka; čas skladiščenja 1 dan; sestava veziva: a) 100 % natrijevo vodno steklo, b) 70 % natrijevo in 30 % kalijevo vodno steklo, c) 30 % natrijevo in 70 % kalijevo vodno steklo, d) 100 % kalijevo vodno steklo

Figure 6. Influence of relative humidity of air on compressive strength after different CO₂-gassing times. Storage time 1 day. Composition of binder: upper row 100 % Na-waterglass, lower row 100 % K-waterglass. In both rows left 2 %, middle 3 %, right 4 % [7, p. 632]

in odstotek veziva ter čas skladiščenja [12].

Poleg tega rabljeni peski za jedra ne motijo preveč osnovnega formarskega peska, vezanega z bentonitom. Obnovljivost peska po različnih postopkih, predvsem mehanskih in v hladnem, je možna in se je sistematično izboljševala do sedanje visoke ravni.

Ta prispevek skuša dati pregled nekaterih raziskovalnih rezultatov v zadnjih 20 letih na Tehniški univerzi Clausthal ob sodelovanju livarn, dobaviteljev livarnam, tj. izdelovalcev veziv in trdil, skupaj z drugimi inštituti in strokovnimi skupinami.

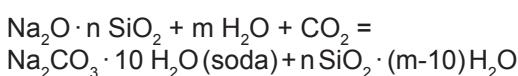
Furthermore, used core sands do not disturb severely the basic bentonite bonded sand for the moulds. Reclamation by different procedures, preferably mechanically and cold, is possible and was improved systematically up the present high level.

This work tries to summarize some results of about 20 years of research conducted at the Technical University Clausthal together with foundries and foundry suppliers, f. i. producers of binders and hardeners and together with other institutes and professional groups.

2 Fizikalni in kemični vidiki ter vidiki zgradbe

G. Gettert, F. Richard in W. Schumacher [6] trdijo, da alkalno vezivo vodno steklo kot natrijev silikat reagira s CO_2 kot trdilom, pri čemer nastaja gel SiO_2 , ki veže zrna kremena. Na_2CO_3 kot drugi produkt reakcije ni želen, a ne predstavlja težav. Nasprotno, mogoče ima celo prednost, ker aktivira bentonit.

Celotna reakcija [6] se lahko zapiše:



To je bilo potrjeno v doktorski disertaciji H. Schneiderja [13,14]. Rentgenske difraktometrske raziskave so pokazale, da Na_2CO_3 nastane že po kratkotrajnem prepihovanju s plinom. Po daljših časih prepihovanja nastane NaHCO_3 , verjetno po naslednji reakciji [13]:



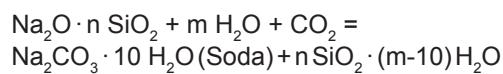
Na_2CO_3 tvori mostičke veziva iz SiO_2 -gela, medtem ko NaHCO_3 mostičke ruši in zmanjšuje njihovo število.

Preiskave H. Schneiderja [13,14] z elektronskim mikroskopom (slika 7) so pokazale, da so po 10 s prepihovanja s plinom in segretju na 200 °C nastali drobni mostički veziva. Ko je temperatura dosegla 600 °C so postali mostički grobi in krhki, nad 700 °C pa so mostički veziva postali tekoči. Večja odpornost jeder proti lomljjenju po litju se lahko pojasni s steklastim strjevanjem tekočega veziva. Zanimivo je vezivo iz vodnega stekla, modificirano z natrijevim polifosfatom. Slika 8 kaže, da je mostiček iz veziva po segretju na 1100 °C droben, vendar ne tako stekleno prozoren kot pri standardnih vezivih, verjetno zaradi štirih fosfatov, ki se niso stalili. M. Kukui in

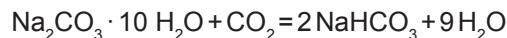
2 Physical, chemical and structural aspects

Following G. Gettwert, F. Richarz and W. Schumacher [6] the alkali binder waterglass as a Na-silicate reacts with CO_2 as hardener, forming a SiO_2 -gel, which combines the quartz-grains. Na_2CO_3 as the second resulting product is not wanted, but without disadvantages. In contrary, perhaps it has advantages concerning bentonite activation.

The sum-equation following [6] is:

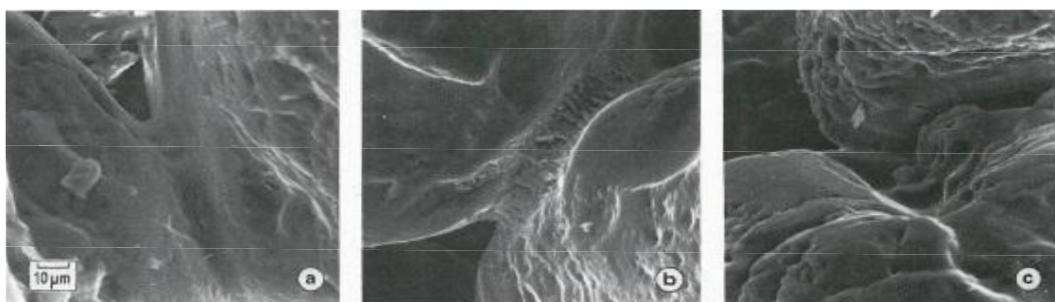


This was confirmed in the thesis of H. Schneider [13, 14]. X-ray-diffractometric investigations showed that $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was built at short gassing time. With longer gassing time NaHCO_3 occurs, perhaps following [13] according to



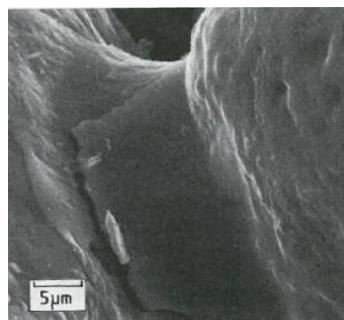
Na_2CO_3 is harmonically involved in the binder-bridge of SiO_2 gel. But NaHCO_3 separates from the binder bridge and reduces it.

Electronic-microscope-investigations of H. Schneider [13, 14] f. i. Fig.7 showed smooth binder bridges after 10 s gassing time and heating on 200 °C. After 600 °C the binder bridge becomes rough and brittle. From 700 °C upwards the binder bridge becomes liquid. The higher resistance of cores against breakdown after pouring may be explained by a glass-type solidification of the liquid binder. Interesting is a waterglass binder modified with sodium-polyphosphate. Fig.8 shows a binder bridge after heating to 1100 °C, smooth, but not so glass-clear as the normal binders, probably due to the phosphates, which were not melted. M. Kukui and his Russian colleagues - see



Slika 7. Mostički veziva iz 100 % natrijevega vodnega stekla po 10 s prepihovanja s plinom in pri segretju na a) 200 °C, b) 600 °C in c) 1100 °C

Figure 7. Binder bridges of sands with 100 % Na-waterglass after 10 sec gassing time and heating to a) 200 °C, b) 600 °C and c) 1000 °C [13, 14]



Slika 8. Mostički veziva iz natrijevega vodnega stekla z dodanim fosfatom po 10 s prepihovanja s plinom in segretju na 1100 °C

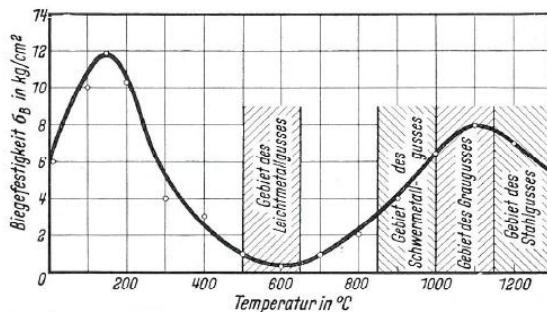
Figure 8. Binder bridges of Na-waterglass-sand with phosphate addition after 10 sec gassing time and heating to 1100 °C [13, 14]

njegovi ruski kolegi – glej citirano literaturo 8 v [14] – poročajo, da so taka jedra po litju močno nagnjena k lomljenu.

V literaturi, ki sledi, od W. Schumacherja [4] do F. W. Nielda in D. Epsteina [15], je glavna težava v tem, da modul, razmerje $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, določa fizikalne lastnosti peščenih mešanic popolnoma različno. Npr. modul M, manjši od 2,5, zmanjša začetno trdnost, vendar podaljša čas skladiščenja in zaostalo trdnost, kar pomeni več težav pri drobljenju jeder. Na drugi strani M, večji od 2,5, poveča začetno trdnost, a skrajša čas skladiščenja in zaostalo trdnost, kar pomeni, da so jedra po litju bolj nagnjena k zdrobilivi, kar je želeno. Zato je pogosto srednji modul okoli 2,5 dober kompromis.

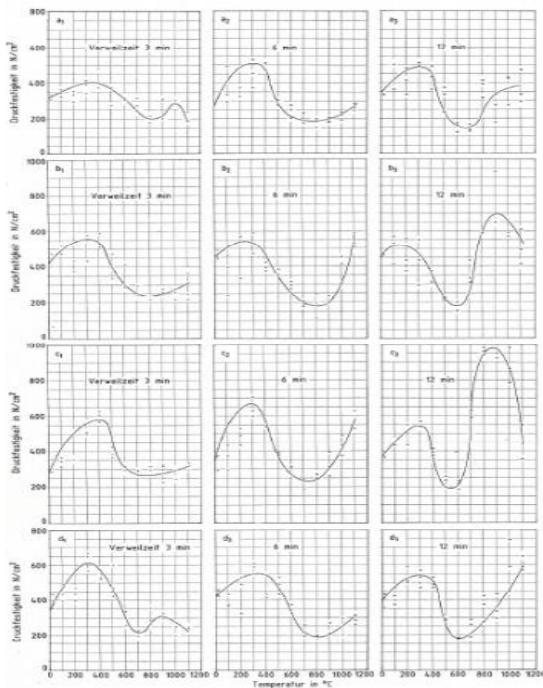
literature 8 in [14] - reported, that similar cores had a good tendency to break down after casting.

Following literature, f. i. W. Schumacher [4], according to F. W. Nield and D. Epstein [15], one main problem is that the “module”, the ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, determines the physical properties of the sand mixtures quite differently. For instance a module M below 2,5 reduces the initial strength, but increases storage capability and residual strength, that means more difficulties in collapsibility of cores. On the other hand an M above 2,5 increases the initial strength, but reduces storage capability and residual strength, that means higher tendency of cores to breakdown after pouring, as wanted.



Slika 9. Spreminjanje upogibne trdnosti v odvisnosti od temperature

Figure 9. Change of bending strength with increasing temperature [4]



Slika 10. Vpliv topotne obremenitve na merjeno tlačno trdnost pri sobni temperaturi. Dodatek veziva 4 %, čas preprihovanja 5 s, sestava veziva: a) 100 % natrijevo vodno steklo, b) 70 % natrijevo vodno steklo in 30 % kalijevo vodno steklo, c) 30 % natrijevo vodno steklo in 70 % kalijevo vodno steklo, d) 100 % kalijevo vodno steklo

Figure 10. Influence of pregoing amount and time of temperature on compressive strength (measured at room temperature) with waterglass bonded sands: 4 % binder, 5 sec gassing time. a) 100 % Na-waterglass b) 70 % Na, 30 % K, c) 30 % Na, 70 % K, d) 100 % K-waterglass [7]

Znamenit je diagram W. Schumacherja [4] z dvema območjema večje trdnosti vezanja. Okoli 200 °C in 800—1200 °C (slika 9). Ti dve območji največje trdnosti podrobno pojasnjujejo G. Gettwert, F. Richarz in W. Schumacher [6], kar je eksperimentalno potrdil v svojem diplomskem delu R. Deike skupaj z G. Getwertom pri podjetju Woellner v Ludwigshafnu [7] za različne vrste natrijevih in kalijevih veziv. Nekaj rezultatov je prikazanih na sliki 10. Sklepi glede temperatur taljenja in litja so: prednosti so

Therefore frequently a medium module M of about 2,5 gives a good compromise.

One famous diagram is Fig.9 of W. Schumacher [4] with the two regions of higher bending strength: about 200 °C and 800-1200 °C. These maxima-regions, with details explained by G. Gettwert, F. Richarz and W. Schumacher [6], were confirmed experimentally in the diploma work of R. Deike together with G. Getwert at Woellner in Ludwigshafen [7] for different binder types on Na and K basis. Some results are shown

pri zlitinah lahkih kovin, kot sta aluminij in magnezij, in večje slabosti pri zlitinah na osnovi bakra in železa.

Vsa dve nalogi sta pri tem potrebeni:

- Merjenje temperatur ulitka in jedra
- Zmanjšanje drugega maksima

Laboratorijski poskusi A, kijihenaredil H. Schneiderjem [16] v Clausthalu, so pokazali kvantitativne razlike pri temperaturah: slika 11 - ohlajevalne krivulje za litino GJL in slika 12 – najvišje temperature za litine AISi, GJL in GS (jeklena litina). Nekaj ustreznih rezultatov za lastnosti jeder kaže slika 13. Prednosti pri litini AISi so zelo očitne.

Skupaj z H. Jürgensom, K. Eigenfeldom in A. Keidisom smo napravili praktične poskuse v livarni BMW v Münchnu [17] z vročimi jedrniki po postopku, podobnem hotbox postopku. Že z dodatkom 2 % vodnega stekla in veziva F1 je bila dosežena upogibna trdnost 300 N/cm² (slika 14). Jedra za glave valjev motornih koles (slika

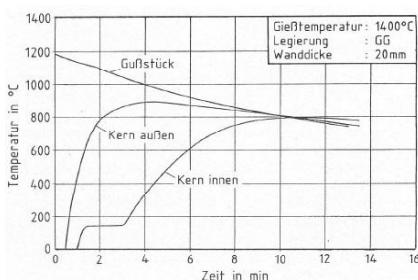
in Fig.10. The conclusions concerning melting and pouring temperatures were: advantages for light metal alloys like aluminium and magnesium and increasing disadvantages for copper and iron based alloys.

At least two tasks occur:

- Measuring of temperatures in casting and core.
- Reduction of the second maximum.

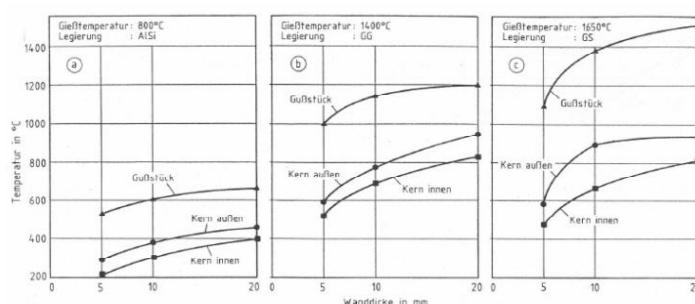
Labor tests to A in Clausthal with H. Schneider [16] showed quantitative differences in temperatures: Fig.11 cooling curves GJL and Fig.12 maxima temperatures for GAISi, GJL and GS (cast steel). Some corresponding results of core properties shows Fig.13. The advantage for GAISi is quite clear.

Practical tests together with H. Jürgens, K. Eigenfeld and A. Keidies at the BMW foundry Munich [17] were performed with heated core boxes similar to the Hotbox process. Already with 2 % waterglass and



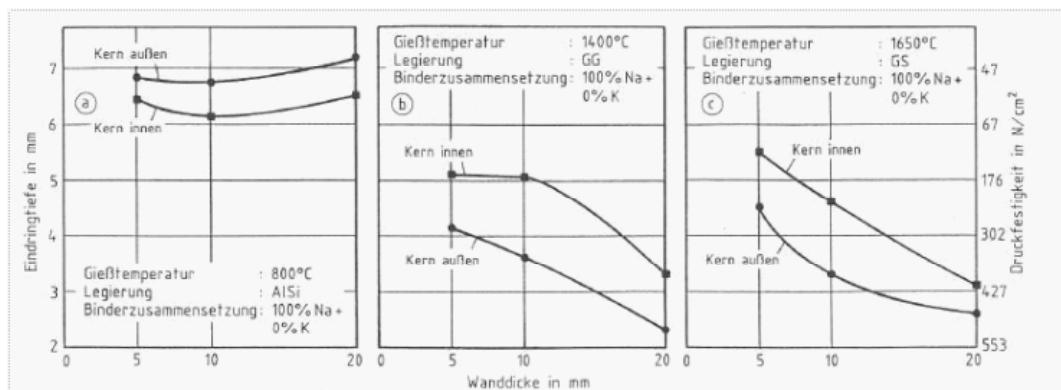
Slika 11. Ohlajevalna krivulja ulitka in jedra (znotraj in zunaj)

Figure 11. Cooling curves of casting and core (inside and outside). GJL (cast iron with flake graphite), wall thickness 20 mm, pouring temperature 1400 °C [16]



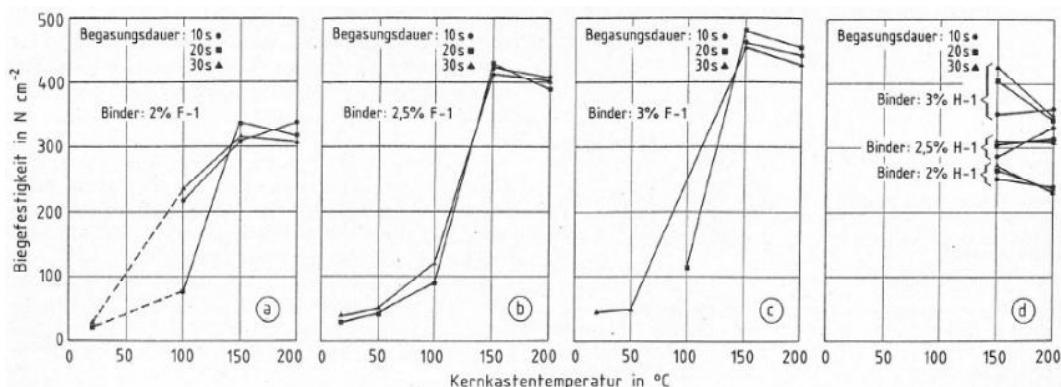
Slika 12. Najvišje temperature v odvisnosti od debeline stene, a) aluminijeva litina G-AISi, b) siva litina z lamelastim grafitom, c) jeklena litina

Figure 12. Maximum temperatures of castings with wall thicknesses 5, 10 and 20 mm. Castings; a) AISi, pouring temperature 800 °C, b) GJL, pouring temperature 1400 °C, c) Cast steel, pouring temperature 1650 °C; Core outside and inside [16]



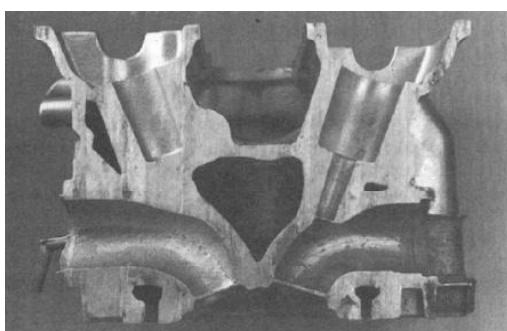
Slika 13. Globina vtiska oz. tlačna trdnost v odvisnosti od debeline stene, a) aluminijeva litina G-AlSi, b) siva litina z lamelastim grafitom, c) jeklena litina

Figure 13. Depth of impression as inverted measure for compressive strength of 100 % Na-waterglass cores for castings with wall thicknesses 5, 10 and 20 mm. Castings: a) AISi, pouring temperature 800 °C, b) GJL, pouring temperature 1400 °C, c) Cast steel, pouring temperature 1650 °C, Core outside and inside (like Fig. 12) [16]



Slika 14. Odvisnost upogibne trdnosti od temperature jedrnika za različna veziva

Figure 14. Influence of core box temperature on bending strength of cores with different types and amounts of waterglass binders [17]



Slika 15 Glava valja motornega kolesa iz litine GK-AlSi9Cu3, prerez na višini srednjega zgorevalnega prostora

Figure 15. Motor-cycle cylinder heads (GK-AlSi9Cu3) cast with waterglass bonded cores, produced in heated core boxes. Sections in height of middle combustion chamber [17]

15) so omogočila izvrstne ulitke iz litine GK-AlSi₉Cu₃.

Cilj zmanjšati drugi maksimum (B) je bil dosežen z modificiranjem trgovskih veziv. Nekaj rezultatov je prikazanih na sliki 16 [18]. Prvi maksimum (dehidracija vodnega stekla) ni kritičen, ker so temperature jeder navadno višje od 200 °C [16].

3 Obnova peska

Obnova peskov je široko področje. A. Alekassir in B. Xiao [21] sta napravila poskuse po P. Pohlu [19, 20] (slika 17) v železo- in jeklolivarni Pleissner pri Herzbergu/Harz in na našem inštitutu Tehniške univerze Clausthal. Lastnosti mešanic z obnovljenim peskom predvsem z vezivi iz umetnih smol in vodnega stekla se dobro ujemajo z lastnostmi mešanic s

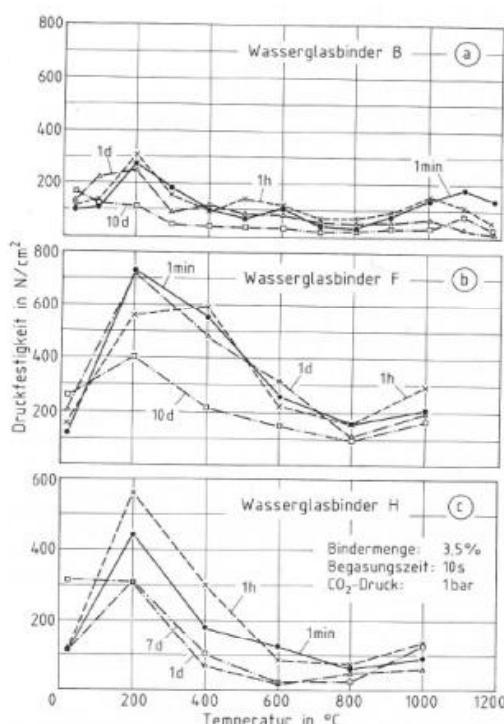
binder F1 a bending strength of 300 N/cm² was reached Fig.14. The cores for motorcycle cylinder heads (Fig.15) gave excellent castings GK-AlSi₉Cu₃.

The aim to reduce the second maximum (B) was reached with modified commercial binders. Some results shows Fig.16 [18]. The first maximum (dehydration of waterglass) is not critical, because the core temperatures normally are higher than 200°C [16].

3 Sand Reclamation

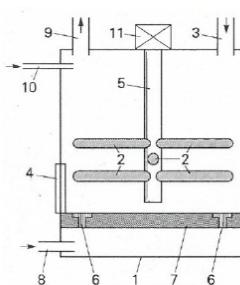
A wide field is the reclamation of sands. Experiments with the mechanical fluid bed cleaner following P. Pohl Fig.17 [19, 20] with A. Alekassir and B. Xiao [21] were conducted in the iron and steel foundry Pleissner at Herzberg/Harz and in our institute at the Technical University Clausthal. The properties of mixtures with reclaimed sand, mostly with synthetic resin and waterglass binders, correspond well to mixtures with new sand. Beneficial to reduction of residual strength are small additions of bentonite (about 1 %) to sand mixtures hardened by ester or CO₂ Fig.18 [21].

A detailed study concerning Resol-CO₂ and waterglass-CO₂ core sands is the thesis of G. Brümmer. a) Influence on the bentonite-bonded moulding sand [22], b) Reclamation [23].



Slika 16 . Tlačna trdnost v odvisnosti od temperature po različnih časih skladiščenja; količina veziva 3,5 %, čas prepohovanja 10 s, tlak CO₂ 1 bar (lastne preiskave)

Figure 16. Influence of temperature on compressive strength of cores with different waterglass binder systems, amount 3,5 %, 10 sec gassing time, storage time 1 min, 1 h, 1 d, 10 d [18]



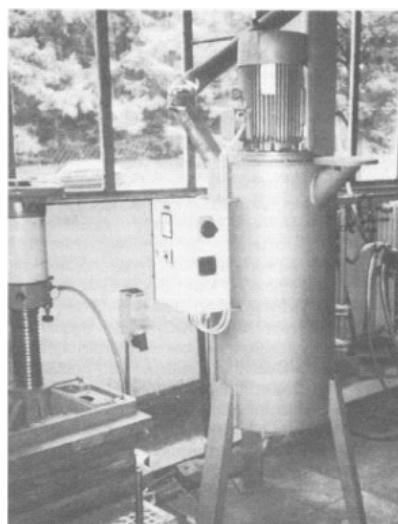
1 Čistilna posoda
2 Palice za drgnjenje
3 Vstop peska
4 Loputa za praznjenje
5 Pogonska gred
6 Zračne šobe
8 Vstop zraka v zračno komoro
9 Izstop zraka v napravo za razprševanje
10 Regulacija pH vrednosti
11 Pogonska enota

Slika 17a. Funkcijska shema čistilne naprave z zvrtinčeno plastjo

Figure 17a. Function scheme of mechanical fluid bed cleaner following P. Pohl [19, 20]

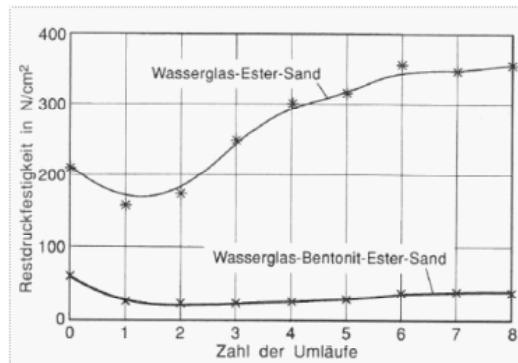
svežim peskom. Na zmanjšanje zaostale trdnosti ugodno vplivajo majhni dodatki bentonita (okoli 1 %) v peščene mešanice, utrjene z estrom ali CO_2 [21] (slika 18).

Podrobnosti o peskih za jedra Resol, utrjenih s CO_2 , in peskih z vodnim steklom, utrjenih s CO_2 , so v doktorski dizertaciji G.



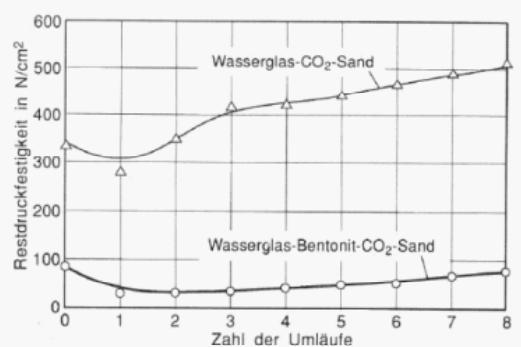
Slika 17b. Čistilna naprava z zvrtinčeno plastjo za mehansko obnovo rabljenih livarskih peskov po P. Pohlju [1]

Figure 17b. Fluid bed cleaner for mechanical reclamation of foundry sands including waterglass bonded sands following P. Pohl [19, 20]



Slika 18 a Vpliv števila obnov peska na zaostalo trdnost vzorcev; primerjava peskov z vodnim steklom in bentonitom, utrjenih z estrom in peskov z vodnim steklom, utrjenih z estrom, za sestavo glej razpredelnico 1

Figure 18a. Influence of number of reclamation cycles on residual compressive strength of waterglass-ester-sands (upper line) and waterglass-bentonite-ester-sands (lower line) [21]. Composition of mixtures see table 1 in [21]



Slika 18 b. Vpliv števila obnov peska na zaostalo trdnost vzorcev; primerjava peskov z vodnim steklom in bentonitom, utrjenih s CO_2 in peskov z vodnim steklom, utrjenih s CO_2 , za sestavo glej razpredelnico 1

Figure 18b. Influence of number of reclamation cycles on residual compressive strength of waterglass- CO_2 -sands (upper line) and waterglass-bentonite- CO_2 -sands (lower line) [21]. Composition of mixtures see table 1 in [21]

Brümmerja: a) Vpliv na formarske peske, vezane z bentonitom [22], b) Obnova [23].

a) Z bentonitom vezani formarski pesek je precej neobčutljiv na preostale dele jeder iz peščenih mešanic Resol, utrjenih s CO₂, in na dele iz peščenih mešanic z vodnim stekлом, utrjenih z CO₂.

b) obnova je možna, če so stroški razumni in kakovost dovolj dobra.

b=G. Brümmer [24] tudi predlaga sušenje peščenih mešanic z vodnim stekлом namesto prepihovanja s CO₂. Dve drugi obsežni študiji, ki zajemata tudi obnovo, sta doktorski dizertaciji A. Scheya [25] in G. Rötha [26].

4 Povzetek in zahvale

Stalno se po korakih skušajo zmanjšati prejšnje slabosti in omejitve postopka natrijev silikat – CO₂ (npr. tekočnost peska in zaostala trdnost) v praksi. V veliki meri dolgujem zahvale svojim glavnim sodelavcem na Tehniški univerzi Clausthal: R. Deikeju, H. Schneiderju, A. Alekassirju, B. Xiaou in G. Brümmerju. Poleg tega moram hvaležno omeniti dobro sodelovanje z E. Flemmingom in H. Polzinom na Tehniški univerzi BA Freiberg in s člani mednarodne komisije CIATF-WFO 1.6 Anorganska veziva. Težave in uspešne rešitve so bile pogosto objavljene. Aktualni primeri sedanje oživitve in vse večje uporabe sistemov anorganskih veziv sta dve zanimivi objavi, ki zajemata ekonomske vidike veziva ASK INOTEC [27] ter sistematično uporabo sistemov anorganskih veziv v VW-livarni v Hannovru [28]. Obe sta pomemben prispevek k ekonomski in okolju prijazni proizvodnji jeder – upam tudi livarskih form – za visokokakovostne ulitke.

a) The bentonite-bonded moulding sand is fairly insensitive against residual core parts of Resol-CO₂ and waterglass-CO₂ mixtures.

b) Reclamation is possible, provided reasonable costs and sufficient quality.

G. Brümmer [24] also proposes drying waterglass sand mixtures instead of gassing with CO₂.

Two further extensive studies including reclamation tasks are the thesis works of A. Schrey [25] and G. Röth [26].

4 Summary and Acknowledgment

The continuous aim is to reduce the former practical disadvantages and restrictions of sodium-silicate-CO₂ process (f. i. fluidity and residual strength) systematically step by step. I owe many thanks to my main co-workers at TU Clausthal: R. Deike, H. Schneider, A. Alekassir, B. Xiao and G. Brümmer. Already gratefully mentioned was the good cooperation with E. Flemming and H. Polzin at the TU BA Freiberg and with the members of the international CIATF-WFO commission 1.6. Inorganic Binders. Problems and successful results were published frequently. Actual examples for the present revival and growing application of inorganic binder systems are two interesting publications including economical aspects with the ASK-binder INOTEC [27] and systematic use of inorganic binder systems at the VW foundry in Hanover [28]. Both are valuable contributions to economical and ecological- environmental production of cores - and hopefully moulds too - for high quality castings.

Viri / References

- [1] W. Ellinghaus: Giesserei 80 (1993), Nr. 5, S. 142-146; vgl. Nr. 20, S. 717
- [2] H. Wolff: Fortschrittliche Form- und Gießtechnik. In: Die weiße Giesserei. Arbeit und Technik. Ergebnisse aus dem Programm AuT der Bundesregierung. VDG Düsseldorf 1994, S. 22-32, u.a. S. 27, Bild 4.4
- [3] W. Schumacher: Giesserei 42 (1955), Nr. 24, S. 653-659
- [4] W. Schumacher: Giesserei 46 (1959), Nr. 22, S. 754-760
- [5] W. Schumacher: Giesserei-Kalender 1960, S. 170-176
- [6] G. Gettwert, F. Richarz und W. Schumacher: Giesserei 59 (1972), Nr. 22, S. 649-654
- [7] R. Döpp, R. Deike und G. Gettwert: Giesserei 72 (1985), Nr. 22, S. 626-635
- [8] H. Polzin: Anorganische Binder zur Form- und Kernherstellung in der Gießerei. Habilitationsschrift von Dr.-Ing. H. Polzin, TU BA Freiberg, Juni 2012, Fachverlag Schiele und Schön GmbH, Berlin 2012
- [9] H. G. Levelink: Metalen 12 (1957), S. 406-412
- [10] I. Bindernagel: Giesserei 47 (1960), Nr. 16, S. 423-427
- [11] G. Gettwert: Giesserei 68 (1981), Nr. 22, S. 659-666
- [12] R. Döpp, R. Deike, W. Otte und G. Gettwert: Giesserei 73 (1986), Nr. 16, S. 465-466
- [13] H. Schneider und R. Döpp: Teil 1: Giessereiforschung 43 (1991), Nr. 1, S. 1-9; vgl. Giesserei 78 (1991), Nr. 7, S. 272; Teil 2: Giessereiforschung 43 (1991), Nr. 2, S. 63-73; vgl. Giesserei 78 (1991), Nr. 14, S. 258
- [14] R. Döpp und H. Schneider: Giesserei 78 (1991), Nr. 21, S. 755-760
- [15] F. W. Nield und D. Epstein: Giesserei 45 (1958), Nr. 19, S. 567-575 8
- [16] R. Döpp und H. Schneider: Giesserei 76 (1989), Nr. 21, S. 728-732
- [17] R. Döpp, H. Schneider, H. Jürgens, K. Eigenfeld und K. Keidies: Giesserei 76 (1989), Nr. 23, S. 799-802
- [18] R. Döpp und H. Schneider: Giesserei 75 (1988), Nr. 4, S. 78-84
- [19] P. Pohl: Giesserei 77 (1990), Nr. 21, S. 659-663
- [20] R. Döpp: Mitteilungsblatt der TU Clausthal, Heft 78, 1994, S. 32-39
- [21] R. Döpp, A. Alekassier und B. Xiao: Giesserei 82 (1995), Nr. 4, S. 111-115
- [22] G. Brümmer und R. Döpp: Giessereiforschung 48 (1996), Nr. 1, S. 13-19; vgl. Giesserei 83 (1996), Nr. 20, S. 28-29
- [23] G. Brümmer und R. Döpp: Giessereiforschung 48 (1996), Nr. 2, S. 38-44; vgl. Giesserei 83 (1996), Nr. 13, S. 24-25
- [24] G. Brümmer und R. Döpp: Giesserei 84 (1997), Nr. 13, S. 12-14
- [25] A. Schrey und R. Döpp: Giessereiforschung 50 (1998), Nr. 1, S. 1-9; vgl. Giesserei 85 (1998), Nr. 9, S. 70
- [26] G. Röth und R. Döpp: Giessereiforschung 50 (1998), Nr. 1, S. 10-24; vgl. Giesserei 85 (1998), Nr. 9, S. 70-72
- [27] H. Deters und J. Müller: Giesserei-Praxis 65 (2014), Nr. 6, S. 272-274
- [28] H. H. Becker, R. Rösch, F. Hansen, G. Jäger und S. Uhde: Giesserei 101 (2014), Nr. 7, S. 30-36

Bela železova litina za sesalne turbine

White Cast Iron for The Impellers

Izvleček

Bela železova litina z velikim deležem kroma se običajno uporablja, kadar se zahteva izvrstna obrabna trdnost, npr. za osrednje dele črpalk. Njena izvrstna obrabna trdnost je predvsem posledica mikrostrukture, dosežene pri strjevanju. Specifikacije in zahteve za sestavne dele iz bele železove litine so med najstrožjimi v livarstvu. Ena od težav pri izdelavi takih delov so lahko razpoke. Zaradi tega je na Švedskem samo nekaj livenih železove litine, ki so sposobne ulivati strojne dele zahtevanih visokih kakovosti iz bele železove litine. Prispevek opisuje raziskave sesalnih turbin za črpalke v liveni. Delo je osredotočeno na zmanjšanje razpok v delih, industrijsko ulitih v različne peščene maske. Poskusi so pokazali, da izdelava peščenih mask pomembno vpliva na nastanek razpok.

Ključne besede: bela železova litina, sesalna turbina, obrabna trdnost, razpoke, formarski pesek za izdelavo mask, ulivanje

Abstract

High chromium white cast iron is commonly used in applications requiring excellent abrasion resistance, as central parts for pumps. Their excellent abrasion resistance is mainly due to their solidification microstructures. The specifications and requirements applied for the white cast iron components are among the most stringent used within the iron foundry branch. One of the problems for the production of these components can be cracks. Because of this reason there are just a few iron foundries in Sweden that are able to cast the required high quality white cast iron components. This work has been carried out in a foundry where an impeller for pumps has been analyzed. The project work has focused on reducing cracks on casting component in a production scale using different type of shell moulding sands. The experiments showed that the shell moulding sand had an important influence on the cracks.

Keywords: White cast iron, impeller, abrasion resistance, crack, shell moulding sand and casting

1 Uvod

Evropski standard EN 12513:2011 določa kakovosti obrabno trdnih belih železovih litin [1]. Specificira kakovosti glede na kemično sestavo in trdoto. Vrste obrabno trdnih belih železovih litin, ki jih pokriva ta standard, so:

a) nelegirane ali malo legirane železove

1 Introduction

The European Standard (EN 12513:2011) defines the grades of abrasion resistant white cast irons [1]. It specifies the grades in terms of chemical composition and hardness. The types of abrasion resistant white cast irons covered by this standard are:

- litine (EN-GJN-HV350),
 b) z nikljem in kromom legirane železove litine, ki obsegajo naslednji glavni vrsti:
 – železove litine z 4 % Ni in 2 % Cr (EN-GJN-HV550),
 – železove litine z 5 % Ni in 9 % Cr (EN-GJN-HV600),
 c) železove litine, legirane z mnogo kroma, ki pokrivajo štiri vrste takih litin:
 – $11\% < \text{Cr} \leq 14\%$ (EN-GJN-HV600(XCr11)),
 – $14\% < \text{Cr} \leq 18\%$ (EN-GJN-HV600(XCr14)),
 – $18\% < \text{Cr} \leq 23\%$ (EN-GJN-HV600(XCr18)),
 – $23\% < \text{Cr} \leq 28\%$ (EN-GJN-HV600(XCr23))

in za vsako območje kroma še tri območja deležev ogljika.

Pomemben razred teh materialov je bela železova litina, legirana z veliko kroma, EN-GJN-HV600(XCr23). Njihova izredna obrabna trdnost je rezultat velikega deleža karbidov, ki med strjevanjem nastajajo skupaj z avstenitom kot povevtetične ali evtektične faze odvisno od sestave zlitine, predvsem od deležev ogljika in kroma. Bele železove litine z veliko kroma se značilno ulivajo kot povevtetične zlitine, kjer je primarna faza dendritni avstenit, evtektik pa je sestavljen iz avstenita in karbidov M_7C_3 [2, 3, 4].

Razpredelnica 1 prikazuje značilno kemično sestavo za izdelavo ulitkov vitem stanju EN-GJN-HV600(XCr23) [1].

Razpredelnica 1. Kemična sestava EN-GJN-HV600(XCr23) železove litine z veliko kroma

Table 1. Chemical composition of EN-GJN-HV600(XCr23) high chromium cast iron

Kemična sestava v mas.% / Chemical composition in % (mass fraction)								
C	Si max	Mn	P max	S max	Cr max	Ni max	Mo max	Cu max
>1.8 to 2.4 >2.4 to 3.2 >3.2 to 3.6	1.0	0.5 to 1.5	0.08	0.08	23.0 to 28.0	2.0	3.0	1.2

- a) unalloyed or low alloy cast irons (EN-GJN-HV350);
- b) nickel-chromium cast irons covering two general types:
 - 4 % Ni 2 % Cr cast irons (EN-GJN-HV550);
 - 5 % Ni 9 % Cr cast irons (EN-GJN-HV600);
- c) high chromium cast irons covering four ranges of chromium content:
 - $11\% < \text{Cr} \leq 14\%$ (EN-GJN-HV600(XCr11));
 - $14\% < \text{Cr} \leq 18\%$ (EN-GJN-HV600(XCr14));
 - $18\% < \text{Cr} \leq 23\%$ (EN-GJN-HV600(XCr18));
 - $23\% < \text{Cr} \leq 28\%$ (EN-GJN-HV600(XCr23));

and for each chromium content range, three ranges of carbon content.

An important class of these materials is high chromium white cast iron, EN-GJN-HV600(XCr23). Their exceptional wear resistance is the result of their high carbide content, which forms along with austenite during solidification as a proeutectic or eutectic phase depending on alloy composition. This is particularly depending upon carbon and chromium content. High chromium white irons are typically cast as hypoeutectic alloys having a primary phase of dendritic austenite with the eutectic made up of austenite and M_7C_3 carbides [2,3,4].

Table 1 presents a typical chemical composition used for the production of as-cast EN-GJN-HV600(XCr23) castings [1].

Razpredelnica 2. Kemična sestava železovih litin v livarni XY (EN-GJN-HV600(XCr23))**Table 2.** Chemical composition of the XY Foundry EN-GJN-HV600(XCr23) cast iron

Kemična sestava v mas.% / Chemical composition in % (mass fraction)						
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
2.90±0.1	<1.5	<0.6	<0.08	<0.08	25.0±1.0	<1.0

Evropski standard EN-GJN-HV600(XCr23) ima status standarda livarne XY, ki velja za ulivanje sesalnih turbin za črpalke, toda livena XY ima določene zahteve glede kemične sestave, kot kaže razpredelnica 2.

Izdelava kakovostnega ulitka zahteva, da so ulitki brez vseh napak. Ena od glavnih livenih napak so razpoke v vročem. Te se pojavljajo v ulitku že v testastem stanju. Čeprav se v večini del smatrajo razpoke v vročem kot pojav, ki je povezan z neustreznim nadomeščanjem krčenja taline med strjevanjem ob prisotnosti topotnih napetosti. Več vplivov lahko povzroča razpoke pri temperaturah tik nad temperaturo solidus [5, 6]. Industrijske in teoretične raziskave so pokazale, da razpoke v vročem nastajajo v zadnji fazi strjevanja, ko je delež trdne faze že nad 85—95 % in se trdna faza oblikuje v zvezno mrežo kristalnih zrn [7, 8].

V splošnem je obrabna trdnost odvisna od mikrostrukture osnove, vrste karbidov in njihovih značilnosti (velikost, morfologija, porazdelitev in usmerjenost), kot rudi njihovega prostorninskega deleža ter trdote zlitin [9]. Zahtevana zgradba in trdota obrabno obstojnih železovih litin se doseže z izbiro primerne kemične sestave in načinom izdelave.

Cilji tega prispevka so:

- prikazati oris razvoja bele železove litine v liveni XY,
- dati opis glavne vloge, ki jo ima bela železova lita kot konstrukcijski material pri črpanju tekočin in kako je lahko ta

The European standard EN-GJN-HV600(XCr23) has the status of the XY Foundry standard in relevant cast impeller for pumps., but the XY Foundry has some requirements on the chemical composition as shown in table 2.

The production of quality casting requires the castings to be free from any defects. One of the main casting defects is hot tearing (hot cracking or hot shortness). Irrespective of the name, this phenomenon represents the formation of an irreversible failure (crack) in the still semisolid casting. Although in most works hot tearing is considered as a phenomenon linked to the inadequate compensation of solidification shrinkage by melt flow in the presence of

thermal stresses, there are more factors that could be involved in the formation of cracks at supersolidus temperatures [5,6]. Industrial and fundamental studies show that hot tearing occurs in the late stages of solidification when the volume fraction of solid is above 85 to 95 % and the solid phase is organized in a continuous network of grains [7,8].

Generally, wear resistance depends on matrix microstructure, carbide type and characteristics (size, morphology, distribution and orientation) as well as the volume fraction, and hardness of the alloys [9]. The required structure and hardness of abrasion resistant cast irons are obtained by the selection of a suitable chemical composition and the manufacturing method.

- koristna za livarne bele železove litine,
- prikazati analizo, kako različne vrste izdelav peščenih mask vplivajo na napake pri litju v industrijskem merilu.

Poskusi so bili narejeni v liveni XY na južnem Švedskem.

2 Materiali in metode

Različne vrste livenega peska, prevlečenega z umetno smolo, so bile preizkušene z litjem značilnih ulitkov, imenovanih »sesalna turbina« (slika 1) in enim ulitkom, pritrjenim na modelno ploščo. Masa »sesalne turbine« je bila 7,5 kg, njen premer pa 260 mm. V prejšnjem poskusu [10] se je enaka sesalna turbina uporabila za preizkus vpliva deleža molibdena in livenje temperature na livenke napake.



Slika 1. Ulitek »sesalna turbina«

Figure1. The casting component "Impeller"

Ulivalo se je v maske, narejene iz osem vrst peskov različnih dobaviteljev, kot kaže razpredelnica 3. Povprečna velikost zrn vsakega peska je bila 0,18 mm.

Z vsako vrsto peska je bilo izdelanih 25 mask. Čas strjevanja maske pri izdelavi iz vsakega peska je bil 70 s in čas utrjevanja

The objectives of this paper are to present;

- An outline of the development of white cast iron in the XY Foundry.
- To describe the major role played by white cast iron as a construction material in pumping liquids and how it could benefit white cast iron foundries.
- Analyze how different type of shell moulding sands influences the casting defects on a casting component in a production scale.

The experiments were carried out at one foundry (XY Foundry) in South part of Sweden

2 Materials and Methods

Different type of resin coated sand were tested using a typical casting component named "Impeller", illustrated in figure 1, and one casting was mounted on the pattern plate. The weight of the "Impeller" is 7.3 kg and the diameter of 260 mm. In the earlier experiment [10], the same impeller was used to test how Molybdenum content and pouring temperature affected the casting defects.

The castings were made in shell moulding using eight different types of sand from different suppliers, as is shown in table 3. Average grain size of each sand was 0.18 mm.

For each different type of sand, 25 shell were moulded. The setting time for shell manufacturing was 70 s and the curing time was also 70 s for each type of sand. After moulding each shell was weighed and table 4 shows the average weight for different type of sand.

Melting was done in high frequency furnace. The chemical composition was determined by the light emission spectrometer - ARL 3460. The chemical composition of the base melts for the

Razpredelnica 3. Tehnične specifikacije peskov**Table 3.** Technical specification of the sands

Tehnična specifikacija / Technical specification	Vrsta peskov / Type of sand							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Natezna trdnost v vročem / Hot tensile strength (N/cm ²)	175	280	170	180	175	215	200	200
Upogibna trdnost v hladnem / Cold bending strength (N/cm ²)	900	1085	815	900	850	930	970	1050
Temperature lepljenja / Sticking point (°C)	77	79	79	79	77	79	80	81
Izgube pri žarjenju / Loss on ignition (%)	4.70	4.70	4.80	4.80	4.63	4.81	4.93	5.07
Čas izdelave maske / Shell forming time (s)	15	15	15	16	13	14	14	13

Razpredelnica 4. Povprečna masa maske iz posameznega peska**Table 4.** The average weight of shell mould for each type of sand.

Povprečna masa / Average weight (kg)	Vrsta peskov / Type of sand							
	A	B	C	D	E	F	G	H
	12.15	14.45	11.75	12.40	13.35	14.25	13.75	12.90

Razpredelnica 5. Kemična sestava osnovne taline. % E.C. = 12.33(% C)+0.55(% Cr)-15.2**Table 5.** The chemical composition of the base melt. %E.C. = 12.33(% C)+0.55(% Cr)-15.2

Talina / Melt	Element v mass % / Element in % (mass fraction)							%E.C.	razmerje / ratio %Cr/%C	livna temperatura / pouring temp (°C)
	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr			
I	2.89	1.58	0.03	0.03	0.29	0.27	25.42	34.41	8.79	1550
II	2.88	1.59	0.03	0.03	0.28	0.27	25.41	34.29	8.82	1550

tudi 70 s. Po izdelavi se je vsaka maska tehtala, razpredelnica 4 pa kaže povprečne mase maske iz vsakega peska.

Za taljenje se je uporabila visokofrekvenčna peč. Kemična sestava se je ugotavljala s svetlobnim emisijskim spektrometrom ARL 3460. Kemične sestave osnovnih talin in livne temperature prikazuje razpredelnica 5. Talina I se je uporabila za ulivanje v maske iz peskov A, B, C in D in talina II za ulivanje v maske iz peskov E, F, G in H.

Vsi poskusi litja so obsegali skupaj 200 ulivanj, da se je dobila dobra statistična osnova za ovrednotenje vpliva različnih vrst peskov na livarsko napako.

castings and pouring temperature are shown in table 5. The Melt I was used to cast the shell from the sand type A, B, C and D. The Melt II was used to cast the shell from the sand type E, F, G and H.

All the casting experiments yield a total 200 castings, thereby providing a sound statistical basis for evaluation of the effect of different type of sand on the casting defect.

3 Rezultati in razprava

3.1 Livarske napake

Po peskanju smo vse ulitke pregledali najprej s prostim očesom nato v skladu s standardom EN 1371-1:2011 preiskali še s tekočino, ki pronica v material. Rezultate prikazuje razpredelnica 6.

Razpoke v vročem se pogosto pojavljajo na istih mestih v ulitku. Ta mesta prikazuje slika 2.

3.2 Simulacija litja

Simulacije litja smo pripravili s programsko opremo MagmaSoft® in dodatnim modulom Magmalron®, posebej razvitim za simulacije z železovo litino. »Sesalno turbino«

3 Results and Discussion

3.1 Castings Defects

After sand blasting all castings were investigated first by an ocular inspection, and then with the liquid penetrant testing in accordance with EN 1371-1:2011. The results are given in table 6.

The hot tearing often occurs in same locations on this casting. These locations are shown in figure 2.

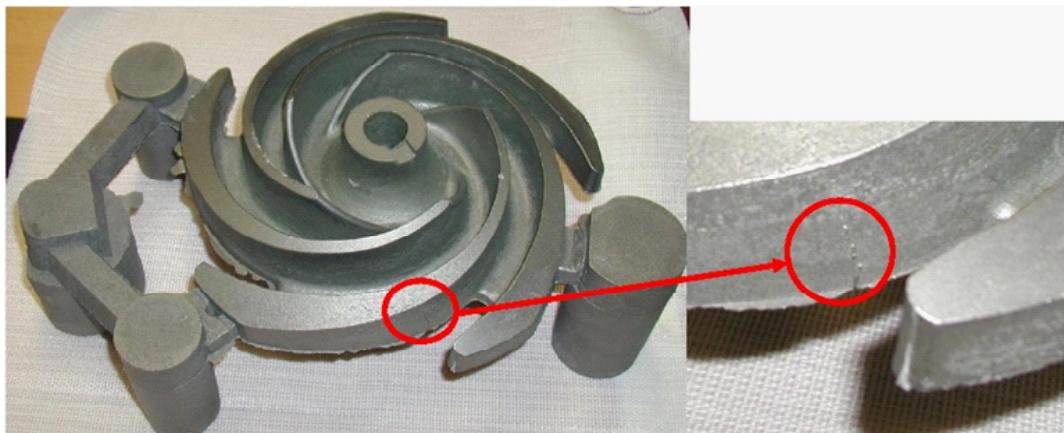
3.2 Casting Simulation

A series of simulations were performed with the casting simulation programme MagmaSoft® using the add-on module Magmalron®, especially developed for cast

Razpredelnica 6. Statistično navajanje livarskih napak na ulitkih

Table 6. Statistical listing of casting defects found on the castings

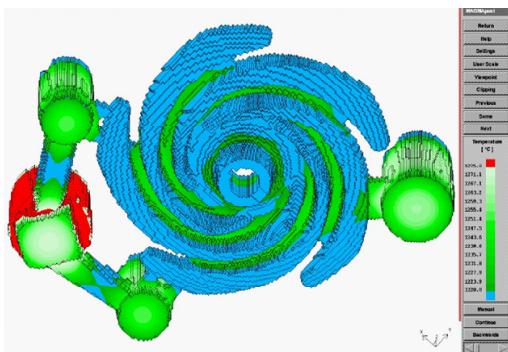
Livarska napaka / Casting defect	Poskus / Experiment							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Razpoke v vročem / Hot tearing [%]	28.00	12.00	32.00	32.00	36.00	24.00	4.00	8.00



Slika 2. Ulitek »sesalna turbina« in njegov ulivni sistem. Krogi kažejo območja, kjer se pojavljajo razpoke v vročem

Figure 2. The casting component "Impeller" and its gating system. The circles show the areas where the hot tearing usually occurs

z ulivnim sistemom smo modelirali s simulacijo. Pri simulaciji smo upoštevali potek zapolnjevanja forme kot tudi potek strjevanja. Slika 3 prikazuje rezultat 3-D simulacije pri temperaturi, ko je bilo 50 % forme strjenih.



Slika 3. Rezultat 3-D simulacije pri temperaturi, ko je bilo 50 % forme strjene

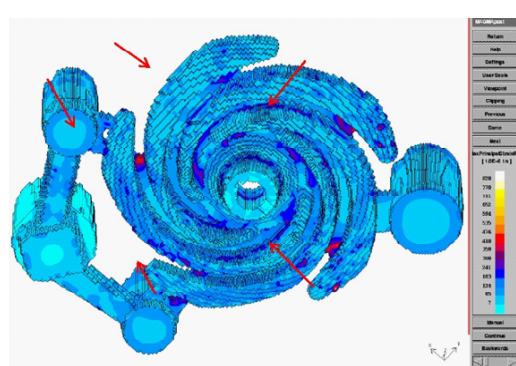
Figure 3. 3-D result from the simulation showing temperature when 50% of the mould is solidified

Slika 4 prikazuje rezultat 3-D simulacije porazdelitve napetosti, ko je bilo 50 % forme strjene. Napetosti so večje na zaokrožitvah (puščice kažejo ta območja). Material še ni bil strjen, zato je bila nevarnost nastanka razpok v vročem.

3.3 Mikrostruktturna analiza

Za ugotavljanje, če se pojavljajo razlike v mikrostrukturah med različnimi poskusnimi ulitki, je bil vzeti vzorec iz vsakega ulitka za mikroskopsko preiskavo. Vzorci so bili brušeni, polirani, mikrostruktura pa se je preiskovala s svetlobnim mikroskopom. Obrusi so bili jedkani s Kallingovim reagentom št. 2 (CuCl_2 5 g, klorovodikova kislina 100 ml in etanol 100 ml) pri sobni temperaturi. Slika 5 prikazuje nekaj značilnih

iron simulation. The “Impeller” with its gating system was modelled for the simulation. In the simulation, the mould filling sequence as well as the solidification sequence were considered. Figure 3 shows the 3-D result from the simulation showing temperature when 50% of the mould is solidified.



Slika 4. Rezultat 3-D simulacije porazdelitve napetosti, ko je bilo 50 % forme strjene

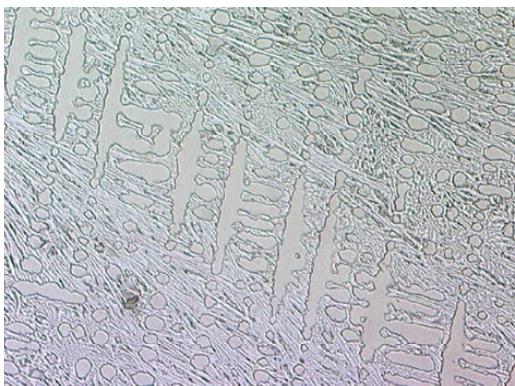
Figure 4. 3-D result from the simulation showing strain ratio when 50% of the mould is solidified

Figure 4 shows the 3-D result from the simulation, showing strain ratio when 50% of the mould is solidified. Strain rate is elevated at radius (the arrows show the areas). The material has not solidified there yet and there is a risk of hot cracking.

3.3. Microstructure Analysis

To investigate whether there were differences in microstructures between different test castings, an example from each casting is taken for microscopic examination. The samples were grinded and polished and the microstructure was investigated by optical microscope. The etching was performed by Kalling's No.2 etching solutions (CuCl_2 5 g, hydrochloric acid 100 ml and Ethanol 100

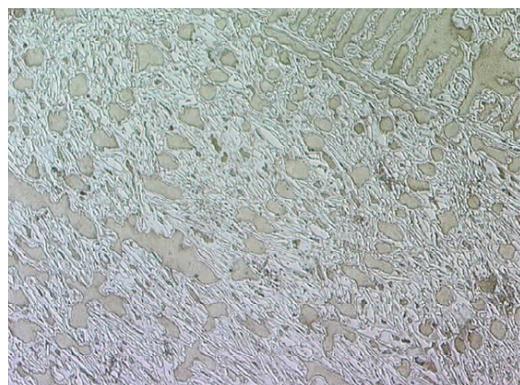
primerov mikrostrukture iz poskusa s peskom E, in slika 6 s peskom G.



Slika 5. Mikrostruktura »sesalne turbine« iz poskusa litja E (povečava 200 x)

Figure 5. The microstructure of the “Impeller” from pouring E (magnification 200X).

ml) at room temperature. Figure 5 shows a typical example of the microstructure from the experiment with sand type E. Figure 6 shows a typical example of the microstructure from the experiment with sand type G.



Slika 6. Mikrostruktura »sesalne turbine« iz poskusa litja G (povečava 200 x)

Figure 6. The microstructure of the “Impeller” from pouring G (magnification 200X).

4 Sklepi

Poskusi so pokazali, da ima pesek za izdelavo mask velik vpliv na razpoke v vročem. Najbolj neugodni primeri razpok v vročem so bili pri pesku vrste E. Tedaj je bil delež livarskih napak 36 %.

Najboljše rezultate smo dosegli s peskom vrste G, ko je bilo livarskih napak le 4 %.

S simulacijo je bilo možno odkriti območja, kjer je nastanek razpok v vročem verjeten. Mikroskopska preiskava ni pokazala razlik med različnimi poskusnimi ultiki.

5 Zahvale

Avtor se želi zahvaliti Linnaeus univerzi, Tehnološki fakulteti, Oddelku za strojništvo, Vaxjö, Švedska.

4 Conclusions

The experiments showed that the shell moulding sand had an important influence on hot tearing. The worst cases of hot tearing were obtained using the sand type E. When we used this type of sand, the castings defects were 36 %.

The best results were obtained using the sand type G with only 4 % castings defects.

By simulation it is possible to detect the areas where hot tearing is likely to be formed. The microscopic examination does not show any deviations between the different test castings.

Zahvalujem se tudi svoji čudoviti ženi Muvehidi in sinovoma Mahirju in Eminu za njihovo neskončno potrežljivost in znatno podporo v tem obdobju. Brez njihovega spodbujanja to delo ne bi bilo možno.

5 Acknowledgements

The author would like to thank Linnaeus University, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, Växjö, Sweden.

Thanks to my wonderful wife Muvehida and our two boys Mahir and Emin for their endless patience and considerable support during this period. Without their encouragement, this work would not have been possible.

Viri/Reference

- [1] CEN, European Committee for Standardization, Ref. No. EN 12513:2011.
- [2] A. Studnicki, J. KilarSKI, M. Przybył, J. Suchoń, D. Bartocha: Wear resistance of chromium cast iron – research and application, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 16 Issue 1-2 May-June 2006.
- [3] Baotong, L., Jingli, L. and Stefano, C.: Corrosion and wear resistance of chrome white irons—A correlation to their composition and microstructure, Metallurgical and Materials Transaction A, 37, 3029, 2006.
- [4] Chenje, T.W., Simbi, D.J. and Navara, E.: Relationship between microstructure, hardness, impact toughness and wear performance of selected grinding media for mineral ore milling operations, Materials and Design, 25, 11, 2006.
- [5] Dieter Ott, Handbook on casting and other defects, World Gold Council, London, 2001.
- [6] Tapan R.; Analysis of casting defects in foundry by computerised simulations (CAE) - a new approach along with some industrial case studies, Transactions of 61st Indian Foundry Congress, 2013.
- [7] Ogi, K., Yamamoto, K. and MiyaKawat, N.: Alloy design for heat and abrasion resistant high alloy cast iron, International Journal of Cast Metals Research, 16, 269, 2006.
- [8] J.D. Xing, W.H. Lu, X.T. Wang, An investigation on the wear resistance of high chromium cast iron, in: K.C. Ludema (Ed.), Proceedings of the International Conference on Wear of Materials, ASME, New York, pp. 45–61, 1983.
- [9] F. Maratray, R. Usseglio-Nanot: Factors Affecting the Structure of Chromium and Chromium-molybdenum White Irons, Climax Molybdenum S.A., 1970.
- [10] I. Dugic: Effect of Molybdenum content and pouring temperature on the casting defects of high chromium white casti iron for the impellers, 14th International Foundrymen Conference, Development and Optimization of the Castings Production Processes. May, Opatija, Croatia, 15 - 16, 2014.

¹Peter Majerič, ^{1,3}Rebeka Rudolf, ¹Ivan Anžel, ²Jelena Bogović, ²Srečko Stopić,

²Bernd Friedrich

¹. Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Slovenija / Slovenia

University of Maribor, Faculty of Mechanical Eng., Slovenia

². IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen, Nemčija / Germany

³. Zlatarna Celje d.d., Slovenija / Slovenia

Nanodelci pripravljeni iz NiTi ortodontske žice

Nanoparticles prepared from NiTi orthodontic wire

Povzetek

Nanodelci so bili sintetizirani iz NiTi ortodontske žice z aerosol tehniko, imenovano ultrazvočna razpršilna piroliza, ter okarakterizirani s TEM mikroskopijo, z EDS analizo in z meritvami zeta potenciala. Na podlagi pridobljenih rezultatov in dostopne literature se je oblikovala domneva, da imajo ti nanodelci oblikovni spomin. Preiskava je pokazala, da je titan oksidiral, medtem ko je nikelj ostal ujet v središču delcev. Čeprav nastali Ti oksidi ovirajo spominski efekt pri tovrstnih materialih, pa se ta lastnost verjetno ne izniči popolnoma. Narejeni nanodelci so bili nato uporabljeni v procesu elektropredenja za izdelavo tekstila.

Ključne besede: nikelj titan, nanodelci, efekt oblikovnega spomina

Abstract

Nanoparticles were synthesized from NiTi orthodontic wire with the aerosol process Ultrasonic Spray Pyrolysis and characterized with TEM microscope equipped with EDX analysis and by zeta potential measurements. The shape memory effect of these nanoparticles has been surmised through the analysis of the obtained results and available literature. Investigation showed that on the nanoparticles the titanium volume had been oxidized, entrapping the nickel content inside the nanoparticle cores. Even though Ti oxides have inhibited the shape memory effect of the material somewhat, it probably does not eliminate this property. First tests have also been investigated using these nanoparticles in the electrospinning process for textile fabrication.

Keywords: nickel titanium, nanoparticles, shape memory effect

1 Uvod

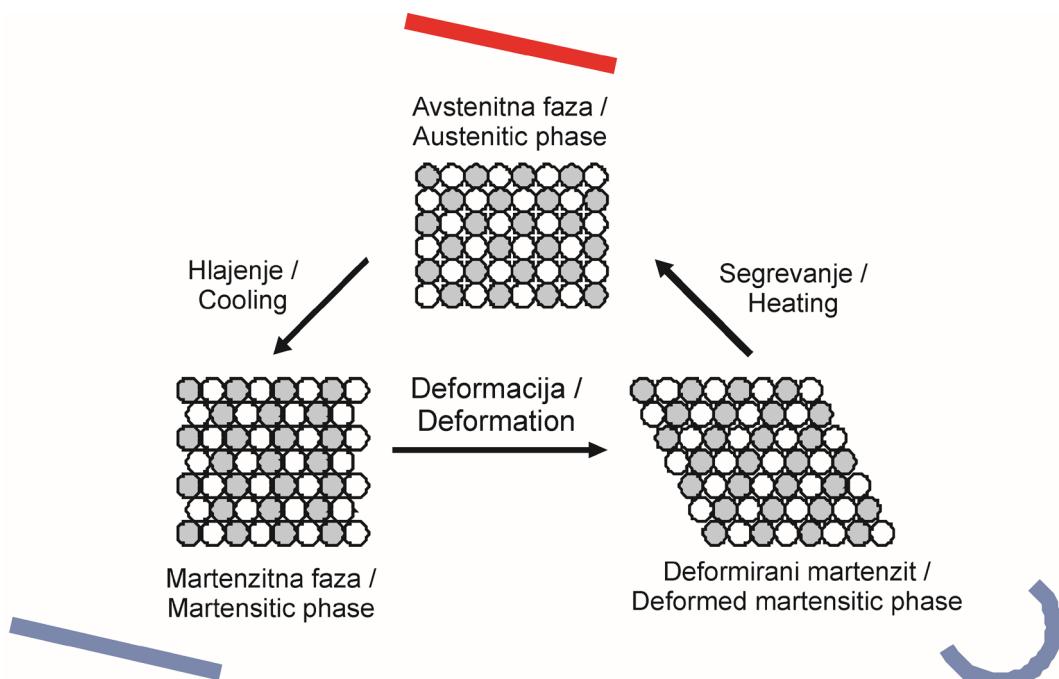
Zlitine niklja in titana poleg dobre korozionske odpornosti in biokompatibilnosti izkazujejo še oblikovni spomin in superelastične lastnosti. Zaradi teh dveh funkcionalnih lastnosti so pogosto uporabljene v biomedicinskih pripomočkih, kot so žilni vsadki, vodilne žice, ortodontske žice, ortopediske naprave, filtri in kirurske naprave. Izdelava nikelj titanovih zlitin je težavna zaradi velike občutljivosti na začetno kemijsko sestavo in kasnejšo

1 Introduction

Nickel titanium alloys exhibit shape memory effect and superelasticity properties in addition to good corrosion resistance and biocompatibility. This makes them used widely in biomedical applications such as stents, guide wires, orthodontic wires, orthopaedic devices, filters and surgical devices. Fabricating nickel titanium alloys has some difficulties, as the properties of the material are very sensitive to the starting

obdelavo [1]. Prav reverzibilna martenziteta transformacija v trdnem stanju je tista, ki daje tem materialom nekonvencionalne lastnosti. Pri višjih temperaturah imajo ti materiali kubično kristalno strukturo avstenita, pri nižjih temperaturah pa imajo monoklinsko kristalno strukturo martenzita. V martenzitni fazi se lahko takšni materiali deformirajo vse do 6-8 %, in to s prerazporeditvijo atomskih ravnin brez pretrganja atomskih vezi, kar je poznano kot dvojčenje [2]. S segrevanjem prehajajo v fazo avstenit oziroma s hlajenjem spet nazaj v martenzit (slika 1). V teh okvirih je bilo postavljenih veliko vprašanj, povezanih z dejstvom, ali takšni materiali svoje lastnosti obdržijo tudi na nanodelcih, saj imajo le-ti v splošnem popolnoma drugačne lastnosti [3]. Nanodelce z oblikovnim spominom bi zato lahko uvrstili med atraktivne materiale,

chemistry and subsequent processing [1]. The reversible solid state martensitic transformation gives this material its unconventional properties. At higher temperatures the material obtains the cubic crystal structure austenite, while at lower temperatures it is in its monoclinic crystal structure martensite. When the material is in its martensite phase it can be deformed up to 6-8% while rearranging the atomic planes without breaking the atomic bonds, also known as twinning [2]. Upon heating the material it then takes the structure and form of the austenitic phase. Cooling the material in this state then transforms it into the martensitic phase (Figure 1). It has been speculated whether these material traits would carry over onto the nanosized particles, as a lot of materials have different properties as nanoparticles compared to their



Slika 1. Shematski prikaz faznih premen pri zlitini z oblikovnim spominom

Figure 1. Schematic presentation of phase transformation in a shape memory alloy

saj bi lahko odprli številne možnosti za nove uporabe, še posebej ob kombinaciji z nanodelci različnih oblik kot npr.: palice, tanke plasti ali sferičnimi delci. Poznani so številni načini proizvodnje nikelj titanovih nanodelcev, in to s pomočjo laser ablacie [4, 5], ultra zvočne elektrolize [6], elektro-eksplozije žice NiTi s SPS (spark plasma sintering) [7], FE (flash evaporation) plina [8] in drugi.

V našem eksperimentalnem delu smo za izdelavo NiTi nanodelcev uporabili metodo, imenovano ultrazvočna razpršilna piroliza (Ultrasonic Spray Pyrolysis – USP), ki je sorazmerno preprosta metoda za sintezo nanodelcev iz aerosola [9]. Pri tej metodi uporabljam za sintezo nanodelcev raztopino z raztopljenim želenim materialom. Na gladino te raztopine usmerimo ultrazvok, ki ustvarja kapljice aerosola. Te kapljice nato prenesemo v reaktorsko peč z inertnim plinom, kjer se z dodatkom reakcijskega plina iz vsake kapljice ustvari nanodelec [9-11]. Velikost nanodelcev je odvisna od koncentracije materiala v raztopini, temperaturo reaktorske peče in velikosti kapljic. Ta proces lahko uporabimo za izdelavo nanodelcev iz različnih materialov, z različnimi oblikami (oblike jedro-lupina, porozne strukture, itd.), sicer pa ga lahko uvrstimo med procese, ki omogočajo raznolikost, kar pomeni, da so ovire pri izdelavi odvisne predvsem od tipa želenega materiala nanodelcev. Za zlitine NiTi je poznano, da so zahtevne, in sicer že pri običajnih metodah izdelave.

2 Materiali in metode

Izhodna raztopina za USP sintezo je bila pripravljena iz ortodontskih žic s sestavo 51,46 m.% Ti in 48,54 m.% Ni, ki so bile raztopljene v 12 ml zlatotopke ($\text{HNO}_3 + 3 \text{ HCl}$) ter razredčene z vodo. Ta raztopina je bila uporabljena v napravi za USP na

bulk counterpart [3]. Shape memory alloy nanoparticles could open up new possibilities for this type of material, especially when used with nanoparticles of different shapes. Rods, thin films, or spherical nanoparticles coupled with a shape memory effect could produce some interesting results, based on their application. There are several ways of producing nickel titanium nanoparticles from laser ablation [4, 5], ultrasonic electrolysis [6], electro explosion of NiTi wire by spark plasma sintering [7], gas flash evaporation [8] and others.

In our experimental work, NiTi nanoparticles were synthesized with Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP), a simple synthetic aerosol technique [9]. This method uses a solution of the desired material as a precursor for nanoparticle production. The precursor is subjected to ultrasound to produce aerosol droplets, carried into a furnace by an inert gas, where nanoparticles are produced from the droplets with the addition of a reaction gas [9-11]. The size of the nanoparticles depends on the concentration of precursor used, the reactor temperature, and the droplet sizes. The process can produce nanoparticles of a lot of different materials and can be modified to produce core-shell structures, porous structures, etc.

2 Materials and Methods

A precursor solution for the USP process was prepared from orthodontic wires with a composition of 51,46 wt.% Ti and 48,54 wt.% Ni, dissolved in 12 ml of aqua solution ($\text{HNO}_3 + 3 \text{ HCl}$) and diluted in water. This solution was used in a USP device at the IME Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Germany [9-12]. The wires were dissolved into chlorides of Ni and Ti, and hydrogen gas was introduced in the USP for chloride

IME Inštitutu za procesno metalurgijo in recikliranje kovin, RWTH Aachen v Nemčiji [9-12]. NiTi material se je raztopil v kloride Ni in Ti, pri čemer je bil vodikov plin v procesu USP uvajan za redukcijo kloridov. Končne nanodelce smo zbirali v steklenicah z etanolom, s čimer smo preprečili oksidacijo nanodelcev. Za sintezo so bili izbrani naslednji parametri [12]:

- koncentracija v raztopini: 0,5 in 0,25 g/l raztopljene NiTi žice (za izdelavo nanodelcev okrog 100 nm so potrebne majhne koncentracije),
- frekvenca ultrazvoka: 2,5 MHz,
- temperatura peči: 900°C,
- pretok plina: N₂ z 1 l/min (nosilec aerosola) in H₂ z 1,5 l/min (redukcija kloridov).

Karakterizacija sintetiziranih nanodelcev je bila opravljena s TEM mikroskopijo in z EDS analizo s pospeševalno napetostjo 200 Kv. Opravljene so bile meritve zeta potenciala.

3 Rezultati

TEM posnetek sintetiziranih nanodelcev je prikazan na sliki 2. Iz posnetka je razvidna struktura nanodelcev, kjer temnejši deli predstavljajo območja, bogata na niklju, medtem ko so svetlejša območja bogata s titanovim dioksidom. EDS analiza – prikazana na slikah 3 in 4 potrjuje opis takšne sestave.

Na sliki 3 je prikazan delež niklja manjši, kot je sicer njegova vsebnost v izhodni raztopini (t.i. prekurzor), pri čemer pa je vsebnost niklja višja v večjih delcih v primerjavi z manjšimi. Analiza velikosti nanodelcev pokaže, da so le-te v razponu od 60 do 600 nm, vendar je moč zaznati večjo količino niklja v večjih nanodelcih (160-180 nm). Svetlejši deli nanodelcev prikazujejo titanov dioksid, medtem ko temnejše površine prikazujejo nikelj - na

reduction. The nanoparticles were collected in wash bottles containing ethanol to prevent their oxidation. For the experiments, the following parameters were used [12]:

- Precursor concentrations: 0,5 and 0,25 g/l of dissolved NiTi wire (small concentrations are required to produce nanoparticles with sizes around 100 nm)
- Ultrasound frequency: 2,5 MHz
- Furnace temperature: 900°C
- Gas flow: N₂, at 1 l/min (aerosol carrier) and H₂, at 1,5 l/min (reduction of chlorides)

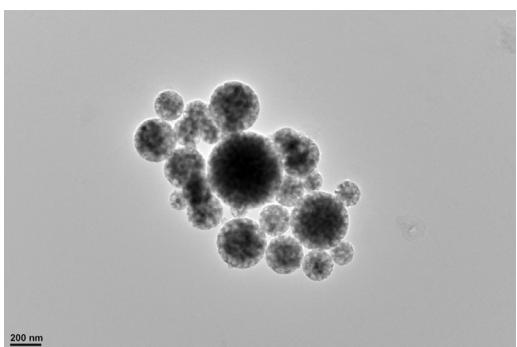
TEM and EDX analyses were used for characterization of the nanoparticles, with 200 kV accelerating voltage, with line analyses and elemental mapping. We also conducted Zeta potential measurements of the nanoparticles.

3 Results

A TEM image of the obtained nanoparticles is shown in Figure 2. The structure of the nanoparticles can be seen from microscopy images: darker areas representing nickel, while the lighter areas of the nanoparticle are composed mainly of titanium dioxide. EDX analysis confirms this composition in Figures 3 and 4.

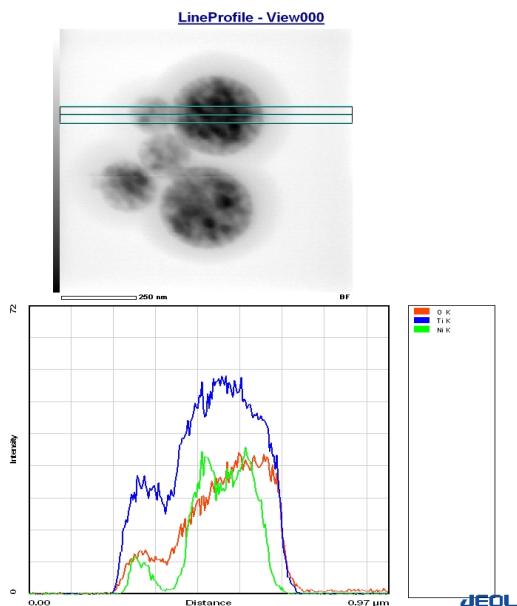
The images show a lower nickel content than originally anticipated from the synthesis precursor, while there is more nickel in the larger nanoparticles than the smaller ones. The particle sizes range from 60 to 600 nm, while the nanoparticles larger than around 160-180 nm show more nickel content. The lighter parts of the nanoparticle in the images represent titanium dioxide. The darker areas represent nickel in the nanoparticles, as TEM imagery shows denser materials in a darker hue (Figures 2 and 3).

Nanoparticles below 160-180 nm contain individual kernels or small areas of



Slika 2. TEM slika nanodelcev, sintetiziranih z USP

Figure 2. TEM image of NiTi nanoparticles obtained with USP



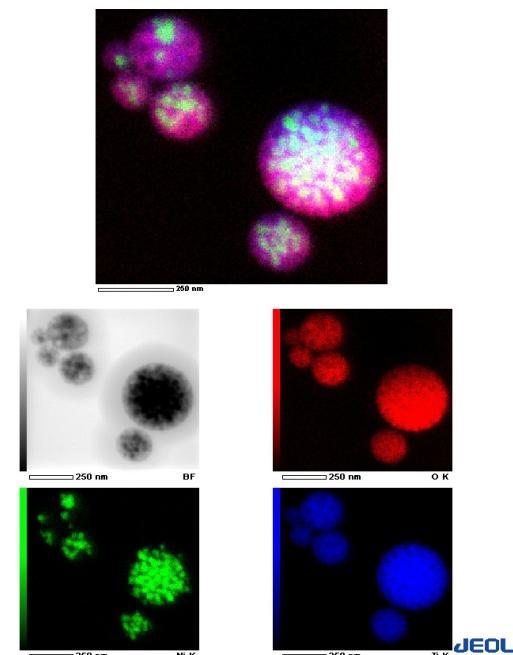
Slika 3. Linijski profili, ki kažejo plast titanovega oksida okoli področij bogatih z nikljem v nanodelcu

Figure 3. Line profile clearly showing a titanium oxide layer around the nickel content in the nanoparticle

TEM sliki temnejši odtenki predstavljajo mesta elementov z večjo gostoto (titanov

Ni inside. Nanoparticles larger than 160-180 nm are more enriched in nickel; however, the individual kernels are enclosed in clusters, most likely in elemental form. It is assumed that Ni has not oxidized due to the high reactivity of Ti and TiO₂ formation energy compared to Ni. In these larger nanoparticles, the Ni and TiO₂ ratio is relatively equal, compared to the smaller nanoparticles where TiO₂ is more abundant.

Overlay - View001



Slika 4. EDS porazdelitvena analiza za elemente v nanodelcih: niklje se nahaja po volumnu ter je obdan s plastjo titanovega oksida

Figure 4. EDX mapping of several nanoparticles displaying nickel content inside the cores of nanoparticles with an outer layer of titanium oxide

This suggests that the initial precursor concentration of Ni and Ti in solution used

dioksid ima gostoto 4.23 g/cm^3 , medtem ko ima nikelj gostoto 8.9 g/cm^3).

Nanodelci z velikostjo pod $160\text{-}180 \text{ nm}$ vsebujejo Ni ali v obliki posameznih jeder ali pa se le-ta nahaja v manjših območjih, ki so razpršena po celotnem volumnu. Pri večjih nanodelcih ($2r > 160\text{-}180 \text{ nm}$) so nikljeva jedra medsebojno združena. Nikelj se v teh jedrih nahaja v elementarni obliki in ga je primerjalno več kot pri manjših nanodelcih. EDS analize še kažejo, da Ni ni oksidiral, kar je skladno s strokovno literaturo, kjer je znano, da ima Ti višjo reaktivnost in tvorbeno entalpijo za oksid TiO_2 v primerjavi z Ni. Nadaljnja primerjava kaže, da je v večjih nanodelcih vsebnost Ni in TiO_2 približno ekvivalenta, med tem ko je pri manjših nanodelcih TiO_2 več kot Ni.

Rezultati preiskav nakazujejo, da koncentracija Ni in Ti v izhodni raztopini, ki je bila uporabljena za USP, ni enaka koncentraciji Ni in Ti v posameznih aerosol kapljicah. Zaradi navedenega je verjetno prišlo do nastanka večjih in manjših nanodelcev, ki imajo različno kemijsko sestavo. Prisotnost kisika v nanodelcih (v obliki TiO_2) preprečuje oblikovni spomin in super-elastične lastnosti, saj se titan nahaja v oksidu in ne v kristalni strukturi NiTi. Če primerjamo to s klasičnimi materiali, kjer je prisotnost titanovih oksidov dobrodošla, saj le-ti pripomorejo k boljši korozjski odpornosti in biokompatibilnosti, pa je pri nanodelcih to nezaželeno, saj zaradi manjšega števila Ti atomov le-ti nimajo izrazitega efekta oblikovnega spomina.

Za nadaljnje delo je tako prednostna naloga odstraniti kisik iz procesa. Eno izmed možnosti predstavlja zamenjava začetne raztopine s takšnimi, ki imajo zelo nizko vsebnost kisika ali z uporabo organskih raztopin brez kisika. Raziskati je potrebno tudi zbiranje nanodelcev s preprečevanjem oksidacije po nastanku nanodelcev. Možnosti za odstranitev oksida po sintezi

with USP was not equal to the concentrations of each individual aerosol droplet. The varying concentrations of Ni and Ti in the droplets have thus formed a distribution of smaller and larger nanoparticles with different compositions. The presence of oxygen in the obtained nanoparticles inhibits shape memory and superelasticity properties, as titanium migrates from the lattice to form oxides. In bulk form the formation of titanium oxides presents good anti-corrosive and biocompatibility properties, while in nanoparticles there are not as many titanium atoms available and atoms removed from the lattice hinder the shape memory effect.

A possible option for removing the oxygen content is changing the precursor solution with other solutions, or changing the collection of nanoparticles, to prevent oxidation after nanoparticle formation. Chemical etching [13] and argon ion sputtering [14] could remove the present oxide. A DSC investigation of similar nanoparticles done by Fu and Shearwood [15] has revealed that oxidized NiTi nanoparticles do exhibit shape memory effect, as phase transformation has been observed with nanoparticles made with electro-explosion of NiTi wire comprised of 50 at.% Ti and 50 at.% Ni. Their nanopowder also had an outer oxide layer present, mostly in the form of TiO_2 .

After Ar ion beam sputtering, some oxygen content has been removed, however the NiTi nanopowder still showed phase transformation with DSC analysis, within nearly the same transformation temperature range comparable to bulk NiTi alloy (10-100 °C) [15].

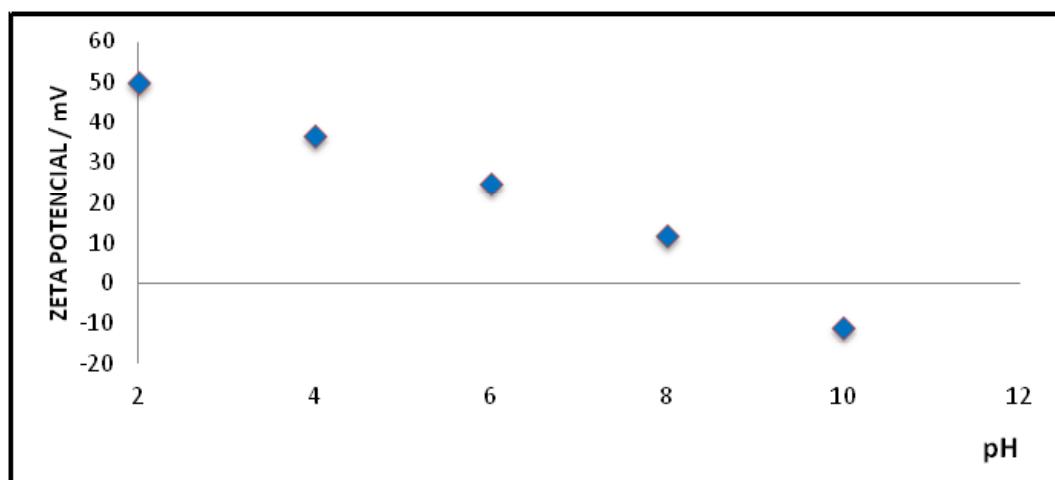
nanodelcev predstavljata kemijsko jedkanje [13] ali obstreljevanje z ioni argona [14]. DSC raziskava podobnih nanodelcev, ki sta jo opravila Fu in Shearwood [15] je pokazala, da oksidirani delci NiTi izkazujejo oblikovni spomin, saj je bila opažena sprememba faze v delcih, narejenih s pomočjo elektro-eksplozije NiTi žice s 50 at.% sestavo Ti in 50 at.% Ni. Pri teh nanodelcih je bila sicer prisotna zunanjega oksidna plast, večinoma v obliki TiO_2 . Po obstreljevanju s curkom ionov Ar, ki so odstranili vsebnost kisika, je preostali NiTi nano-prašek z DSC analizo še vedno izkazoval fazne spremembe, ki so bile s pomočjo temperaturnih razlik primerljive z osnovno zlitino NiTi (10-150°C) [15].

4 Zeta potencial

Meritve zeta potenciala so bile opravljene na Malvern Zetasizer Nano ZS z namenom ugotoviti dolgoročno obstojnost sintetiziranih nanodelcev. Nižji potencial (pozitiven ali negativen) v splošnem nakazuje, da se

4 Zeta potential

Zeta potential measurements were carried out on a Malvern Zetasizer Nano ZS in order to determine the long-term stability of the obtained nanoparticles. A lower potential (positive or negative) means the medium molecules can be displaced more easily and the nanoparticles aggregated. With low potential, the result is an increase in agglomeration of the nanoparticles due to Van der Walls interactions, and with a high potential, fewer agglomerations can be expected [16]. The measurements were carried out with a standard measurement protocol in a pH level range from 2 to 12 in increments of 2. The refractive index of the nanoparticles used was 2.325 (Ni to TiO_2 ratio was estimated at 50:50, the refraction indexes of Ni and TiO_2 are 1.98 and 2.5, respectively) [17], [18]. The zeta potential could not be measured at pH 12, which could be a result of unknown solution properties (such as temperature dependent refractive index) or because of insufficient particle concentration in the solution.



Slika 5. Meritve zeta potenciala pri različnih pH vrednostih

Figure 5. Zeta potential measurements at different pH levels

molekule srednje velikosti lažje premikajo, kar vodi k njihovi aglomeraciji. Tako lahko pri nanodelcih z nižjim potencialom pričakujemo višjo stopnjo aglomeracije zaradi van der Waalsovih interakcij [16], pri višjem potencialu pa se zmanjšuje možnost aglomeracije nanodelcev. Meritve so bile opravljene na podlagi standardnega meritvenega protokola v pH območju od 2 do 12 s korakom 2. Lomni količnik uporabljenih nanodelcev je bil 2.325 (razmerje Ni/TiO₂) je bilo ocenjeno na 50:50, lomni količnik Ni in TiO₂ pa je bil 1.98 in 2.5) [17], [18]. Zeta potencial se ni mogel izmeriti pri pH 12, kar je lahko posledica neznanih lastnosti raztopine (kot npr. vpliv temperature na lomni količnik) ali prenizka koncentracija nanodelcev v raztopini.

Meritve na sliki 5 prikazujejo sorazmerno nizke vrednosti zeta potenciala, kar nakazuje na prisotnost aglomeracije nanodelcev. Predpostavljena mejna vrednost napetosti za stabilnost nanodelcev je približno mV. Meritve so pokazale, da je povprečen zeta potencial v območju od mV pri pH 2 do mV pri pH 8 vse do mV pri pH 10. Na podlagi meritev lahko sklepamo, da je stabilnost nanodelcev skozi čas sorazmerno nizka. Na podlagi tega lahko podamo nekaj predlogov, ki bi podaljšali stabilnost nanodelcev: drug zbiralni medij, ohranjanje optimalne pH vrednosti ali pa povečanje ionskega deleža v mediju.

5 Elektropredenje

Elektropredenje je bilo uspešno izvedeno s pomočjo sintetiziranih NiTi nanodelcev. Namen teh poskusov je bil ugotoviti izvedljivost izdelave novih oblik zlitin z oblikovnim spominom, ki jih ni mogoče izdelati z običajnimi proizvodnimi metodami, zlasti zaradi velike težavnosti izdelave, obdelave in oblikovanja teh

The measurements in Figure 5 show relatively low zeta potential values, suggesting agglomeration of the nanoparticles taking place. An approximate threshold for the stability of the nanoparticles is around ±30 mV. The measurements have shown the average zeta potential to be in the range from +50 mV at pH 2 down to +11.9 mV at pH 8 and reaching -10.9 at pH 10. The degree of stability of the measured nanoparticles over time is therefore not very favourable. This gives us a few suggestions for longer suspension stability over time; a different collection medium could be used, the pH values should be kept at a desirable level or the ionic strength of the medium could be altered.

5 Electrospinning

Electrospinning (Fig.6) was successfully conducted of the obtained NiTi nanoparticles. The purpose of these experiments was to establish the feasibility of creating novel shapes of the shape memory alloys, normally not obtainable through conventional Nitinol production processes, especially as NiTi presents relatively a lot of difficulties when being processed, melted, shaped or machined. This could produce movement in textiles, and make them dynamic and flexible in ways not seen before. Using this process further, and if the nanoparticles can be spun onto fibres in sufficient concentrations, shapes such as hollow wires could, potentially, be produced [12]. These nanoparticles are, of course, required to have shape memory alloy properties in order for them to be usable in this manner.

vrst zlitin. Takšen material bi lahko koristil tekstilni industriji, saj bi lahko tekstil naredil dinamičen ter fleksibilen, kot še nikoli doslej. S tem procesom, če bi nanodelci lahko bili spleteni v vlakna v zadostnih koncentracijah, bi lahko bile proizvedene številne oblike, kot so na primer votle žice [12]. Seveda pa bi takšni nanodelci morali imeti oblikovni spomin, da bi lahko bili uporabni za takšen namen.

6 Zaključek

Nanodelci, narejeni iz NiTi zlitine z oblikovnim spominom, imajo visoko vsebnost kisika, saj nastane TiO_2 . Nikelj se nahaja v posameznih jedrih, pri čemer ga je pri nanodelcih z velikostjo pod 160–180 nm manj kot pri večjih. Večji nanodelci imajo skoraj enako razmerje Ni in TiO_2 . Nastanek titanovega dioksida za oblikovni spomin nanodelcev (med 60 in 600 nm) ni ugoden. Nadaljnje delo bo vezano na potrebeno odstranitev kisika iz nanodelcev ali z modifikacijo sinteze ali z ustreznim zaključnim procesiranjem nanodelcev. Meritve zeta potenciala so pokazale, da alkohol kot medij za zbiranje nanodelcev ni primeren za dolgoročno stabilnost nanodelcev, zato se morajo uvesti takšne tehnološke spremembe, ki bode zagotovile večjo stabilnost nanodelcev na daljši rok. Sintetizirani nanodelci so bili uspešno uporabljeni v procesu izdelave tekstila, t.i. imenovanem elektropredenje, vendar pa rezultati niso prikazani.

6 Conclusion

The nanoparticles made from shape memory alloy nickel titanium wires had high oxygen content and formed TiO_2 . Nickel was formed in individual kernels inside the nanoparticles, with a lower content in nanoparticles of sizes below 160–180 nm. Nanoparticles above this size had a relatively equal ratio of Ni and TiO_2 . Formation of titanium dioxide is a feature that is not favourable for the shape memory effect in nanoparticles of these sizes (from 60 to 600 nm in diameter). Further work needs to be done on removing the oxygen content via synthesis modifications and final nanoparticle processing. Zeta potential measurements have revealed that the nanoparticle collection medium (alcohol was used) alone is not suitable for long-term stability of the nanoparticles and modifications need to be made for longer stability over time. The obtained nanoparticles were also used successful in a textile fabrication process known as electrospinning, the results of which are not contained in this work.

Viri / References

- [1] M. H. Wu, "Fabrication of Nitinol Materials and Components," *Mater. Sci. Forum*, vol. 394–395, str. 285–292, 2002.
- [2] F. E. Wang, W. J. Buehler, S. J. Pickart, "Crystal Structure and a Unique ``Martensitic'' Transition of TiNi," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, št. 10, str. 3232–3239, 2004.

- [3] D. Mutter, P. Nielaba, "Simulation of the thermally induced austenitic phase transition in NiTi nanoparticles," *Eur. Phys. J. B*, vol. 84, št. 1, str. 109–113, 2011.
- [4] S. Barcikowski, M. Hustedt, B. Chichkov, "Nanocomposite Manufacturing using Ultrashort-Pulsed Laser Ablation in Solvents and Monomers," *Polimery*, vol. 53, št. 9, str. 657–662.
- [5] M. Chakif, "Generation of Nanoparticles by Laser Ablation in Liquids: Stoichi-Ometry/Composition and Characterization of NiTi-Nanoparticles," predstavljeno na konferenci: The International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST), 2013.
- [6] D. D. Radev, "Mechanical synthesis of nanostructured titanium–nickel alloys," *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, št. 4, str. 477–482, 2010.
- [7] C. Shearwood, Y. Q. Fu, L. Yu, K. A. Khor, "Spark plasma sintering of TiNi nano-powder," *Scr. Mater.*, vol. 52, št. 6, str. 455–460, 2005.
- [8] M. Kurumada, Y. Kimura, H. Suzuki, O. Kido, Y. Saito, C. Kaito, "TEM study of early Ni₄Ti₃ precipitation and R-phase in Ni-rich NiTi nanoparticles," *Scr. Mater.*, vol. 50, št. 11, str. 1413–1416, 2004.
- [9] S. Stopic, R. Rudolf, J. Bogovic, P. Majeric, M. Colic, S. Tomic, M. Jenko, B. Friedrich, "Synthesis of Au nanoparticles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction," *Mater. Tehnol.*, vol. 47, št. 5, str. 577–583, 2013.
- [10] J. Bogović, S. Stopić, B. Friedrich, "Nanosized metallic oxide produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis," predstavljeno na konferenci: European Metallurgical Conference, Düsseldorf/D, 2011.
- [11] R. Dittrich, S. Stopic, B. Friedrich, "Mechanism of nanogold formation by ultrasonic spray pyrolysis," *Proceedings of EMC*, Düsseldorf, Germany, 2011, str. 385.
- [12] P. Majerič, R. Rudolf, I. Anžel, J. Bogović, S. Stopic, B. Friedrich, "Synthesis of NiTi/Ni-TiO₂ composite nanoparticles via Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Mater. Tehnol.*, vol. 49, št. 1, str. 75–80, 2015.
- [13] B. Clarke, W. Carroll, Y. Rochev, M. Hynes, D. Bradley, D. Plumley, "Influence of Nitinol wire surface treatment on oxide thickness and composition and its subsequent effect on corrosion resistance and nickel ion release," *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 79A, št. 1, str. 61–70, 2006.
- [14] D. J. Wever, A. G. Veldhuizen, J. de Vries, H. J. Busscher, D. R. A. Uges, J. R. van Horn, "Electrochemical and surface characterization of a nickel–titanium alloy," *Biomaterials*, vol. 19, št. 7–9, str. 761–769, 1998.
- [15] Y. Fu, C. Shearwood, "Characterization of nanocrystalline TiNi powder," *Scr. Mater.*, vol. 50, št. 3, str. 319–323, 2004.
- [16] B. Salopek, D. Krasic, S. Filipovic, "Measurement and Application of Zeta Potential," *Rud.-Geolosko-Naft. Zb.*, vol. 4, str. 147–151, 1992.
- [17] Malvern Instruments Ltd., *Sample dispersion and refractive index guide*, 3.1 ed. 1997.
- [18] D. J. Taylor, P. F. Fleig, R. A. Page, "Characterization of nickel titanate synthesized by sol–gel processing," *Thin Solid Films*, vol. 408, št. 1–2, str. 104–110, 2002.

Corinna H. Müller¹, Axel Rudolph², Andreas Bührig-Polaczek³, Sebastian F. Fischer³

¹ Georg Fischer Automotive AG, 8201 Schaffhausen, Švica / Switzerland

² Georg Fischer GmbH, 40822 Mettmann, Nemčija / Germany

³ Foundry-Institute, RWTH Aachen University, 52072 Aachen, Nemčija / Germany

Vpliv sestave cepiva v bloku in velikosti zrn na stroškovno učinkovito cepljenje duktilne litine v formi

Influence of the Inoculation Block's Composition and Grain Size on the Cost- Effective Inmould Inoculation of Ductile Iron

Izvleček

Postopek cepljenja je posebno pomemben pri izdelavi varnostnih strojnih delov iz duktilne litine. Če cepljenje ni popolno ali ga sploh ni, se je treba na druge načine izogniti nastanku metastabilne mikrostrukture. Za zagotovitev strjevanja s stabilnimi fazami (npr. grafitom in ne cementitom) se v podružnicah GF uporabljajo dodatni bloki cepiva. Nameščena je bila poskusna naprava za izdelavo blokov cepiva iz rahlo povezanih cepiv in veziv. Cilj je bil zmanjšati stroške in odvisnost od dobaviteljev.

Osnovna tema prispevka je izdelava in ocena blokov cepiva iz štirih različno zrnatih cepiv z dvema različnima zrnavostma. Ocena učinkovitosti cepljenja je slonela na mehanskih lastnostih in analizi mikrostrukture preskušancev. Ta raziskava kaže, da so bile mehanske in metalografske lastnosti preizkušancev, cepljenih z doma izdelanimi bloki cepiva, primerljive s standardnimi bloki cepiva. Zato se lahko nadomesti na tržišču kupljeni izdelek.

Abstract

The inoculation process is of particular importance for the production of safety-related components made of ductile iron. In case of an incomplete or missing ladle inoculation, the formation of a metastable structure has to be avoided by other means. In order to guarantee solidification with stable phases (e.g. graphite and not cementite), additional inoculant blocks are used at GF-production sites. An experimental device was installed to produce inoculant blocks made of loose inoculant and inorganic binder. The aim is to reduce costs and supplier dependence.

The production and evaluation of inoculant blocks, made of four different granular inoculants with two distinct grain size distributions, are the main topics of the present study. The evaluation of the inoculation efficiency of the various inoculants is based on mechanical properties and microstructure analysis of the test specimens. The present study shows that the mechanical and metallographic properties of the test components achieved with self-made inoculant blocks are comparable with these using the standard inoculant block. Consequently, the commercially available product can be substituted.

1 Uvod

Zaradi velikega razmerja trdnost – masa, izvrstne livnosti in sorazmerno nizke cene je duktilna železova litina (DI) privlačen livarski material, ki postopoma nadomešča kovane in varjene jeklene dele v avtomobilih [1, 2]. Na mikrostrukturo in mehanske lastnosti duktilne litine vpliva predvsem njena kemična sestava, hitrost ohlajevanja in obdelava taline z dodajanjem cepiva v obliki magnezijeve predzlitine [3].

Dodatek magnezija v osnovno talino železove litine spreminja obliko lamelastega evtektičnega grafita v kroglasto obliko in tako močno zmanjša vpliv grafitne faze na nastajanje razpok. To v veliki meri izboljša mehanske lastnosti delov iz litine. Poleg tega to modificiranje z Mg ustvarja veliko število majhnih mikrovključkov, ki so osnova za učinkovito cepljenje, ki sledi [4-6]. Pri tem cepljenju se izločajo heksagonalne faze na nastalih Mg-delcih, ki so ugodna mesta za nukleacijo grafita zaradi faznih mej s koherentno/semikoherentno nizko energijo [6].

Cepljenje poveča število mest za nukleacijo grafita in vodi do minimalnega evtektičnega podhlajanja [7]; krogličavost in število kroglic se večata z manjšanjem deleža perlita in s tvorbo bele plasti zaradi velikega potenciala grafitizacije kroglastega grafita in manjše stopnje izcejanja zlitinskih elementov [2, 8-10]. Z izboljšanjem strjevalne morfologije cepljenje zmanjšuje delež poroznosti [11].

Ker cepilni učinek slab, je Riposan s soavtorji predlagal, da je cepljenje železove osnovne taline kolikor mogoče tik pred ulivanjem [12]. Huerta in Popovski sta pokazala, da se učinek cepljenja drastično zmanjšuje in lahko nastopi v prvih dveh do šestih minutah po cepljenju [13]. Tako imenovano pozno cepljenje v formi je primerna metoda pri slabljenju cepilnega

1 Introduction

Due to its high strength to weight ratio, excellent castability, and comparatively low price ductile iron (DI) is an attractive casting material and therefore gradually replaces forged and welded steel components in automobiles [1, 2]. The DI's microstructure and mechanical properties are mainly influenced by its chemical composition, the cooling rate and the melt treatment, which consists of a magnesium and inoculant masteralloy addition [3].

The addition of Mg to a cast iron base melt leads to a shape change of the eutectic lamellar graphite to a nodular shape thus dramatically decreasing the crack-initiating effect of the graphite phase. This greatly enhances the cast iron component's mechanical properties. In addition, the nodularising Mg treatment creates a high number of small micro-inclusions providing a basis for an effective following inoculation [4-6]. By subsequent inoculation hexagonal phases are built on the formed Mg particles, which are favourable sites for graphite nucleation due to the coherent/semi coherent low energy interfaces [6].

Inoculation increases the number of graphite nucleation sites and leads to a minimised eutectic undercooling [7]; the nodularity and nodule count are increased leading to decreased pearlite content and formation of chill due to the high graphitisation potential of spheroidal graphite and a lower alloying element's segregation gradient [2, 8-10]. By improving the solidification morphology, inoculation decreases the amount of porosity [11].

Due to the inoculation effect's fading, Riposan et al. suggest that the inoculation of the iron basis melt should conducted as close as possible before the casting process [12]. Huerta and Popovski showed, that the effect of inoculant fade is drastic and can

učinka [9]. Za ta namen se izdelajo uliti ali sintrani valjčki cepiva in položijo v spodnji formarski okvir.

Cepivo je navadno iz predzlitine FeSi z različnimi deleži Al [14], ki vsebuje enega ali več cepilnih elementov, npr. Sr, Ca, Ba, Zr in elemente redkih zemelj [7]. Sr-FeSi in Ca-FeSi kot cepivi za cepljenje duktilne litine v formi navadno ne delujejo dobro, imata pa koristen učinek kot snov za predhodno kondicioniranje taline [6]. FeSi-zlitine, ki vsebujejo Ba ali Zr v kombinaciji s Ca ne delujejo dobro pri cepljenju duktilne litine v formi. Na drugi strani pa so Ca,Ce,S,O-FeSi in Ca-FeSi ob predhodnem kondicionirjanju taline z Al,Zr,Ca-FeSi ali brez kondicioniranja dobra cepiva za duktilno litino v formi [6, 15].

Kot že omenjeno, cepljenje v formi preprečuje v odvisnosti od kemične sestave bloka cepiva slabljenje učinkovitosti cepljenja, zato je ta način zelo učinkovit pri preprečevanju belega strjevanja in za povečanje števila kroglic grafita ter njihove krogličavosti [16]. Vendar so stroški izdelave ulitih ali sintranih blokov cepiva dva- do trikrat večji od standardnih zrnatih cepiv, ki se pogosto uporabljajo pri dodajanju cepiva v curek taline. V predstavljenem prispevku smo cepivo v bloku za cepljenje taline EN-GJS-400-15, ki še ni bila cepljena, v formi izdelali iz zrnatega cepiva različnih zrnavosti (ustreznih velikosti zrn ali z premajhnimi zrni) in veziva iz natrijevega silikata. Vpliv teh blokov na mikrostrukturo in mehanske lastnosti duktilne litine smo preverjali metalografsko in z nateznimi preskusi. Posebno nas je zanimal učinek premajhnih zrn cepiva na delovanje blokov cepiva, ker prahovi nastajajo pri mletju cepiva in se lovijo v sistemu filtrov mlina. Ti prahovi se do sedaj niso nikjer neposredno in koristno uporabljali, zato jih je na tržišču dovolj na razpolago in so zelo poceni.

occur within the first two to six minutes after inoculation [13]. The so called late inmould inoculation is an appropriate method against fading of the inoculation effect [9]. For this cast or sintered cylinders made from the inoculation agent are laid-up in the drag.

Inoculation agents, usually made from a FeSi base alloy with different amounts of Al [14], consist of one or more inoculation elements, e.g. Sr, Ca, Ba, Zr, and rare earth elements (RE) [7]. As inmould inoculation agents for ductile iron Sr-FeSi and Ca-FeSi alloys do not perform well, but have a beneficial effect as preconditioners [6]. Ba or Zr in combination with Ca bearing FeSi alloys also do not perform well for inmould inoculation of ductile iron. In contrast, Ca,Ce,S,O-FeSi and Ca-FeSi with or without Al,Zr,Ca-FeSi preconditioning of the melt are powerful inmould ductile iron inoculant agents [6, 15].

As mentioned above, inmould inoculation prevents, depending on the chemical composition of the inoculation block, the fading of the inoculation effect thus making this method very effective to prevent chilling and to increase the nodule count and nodularity [16]. However, the costs for the cast or sintered inoculation blocks are two to three times higher than the costs for conventional granular inoculation agents, which are often used in combination with the pouring stream inoculation method. In the present work, inoculation blocks made from a granular inoculation agent with different grain sizes (undersized and correctly sized particles) and a sodium silicate binder are used to realise an inmould inoculation of a completely not inoculated EN-GJS-400-15 melt. The influence of these blocks on the microstructure and mechanical properties of ductile iron are verified by metallography and tensile tests. Especially the effect of the undersized inoculation particles on the performance of the inoculation

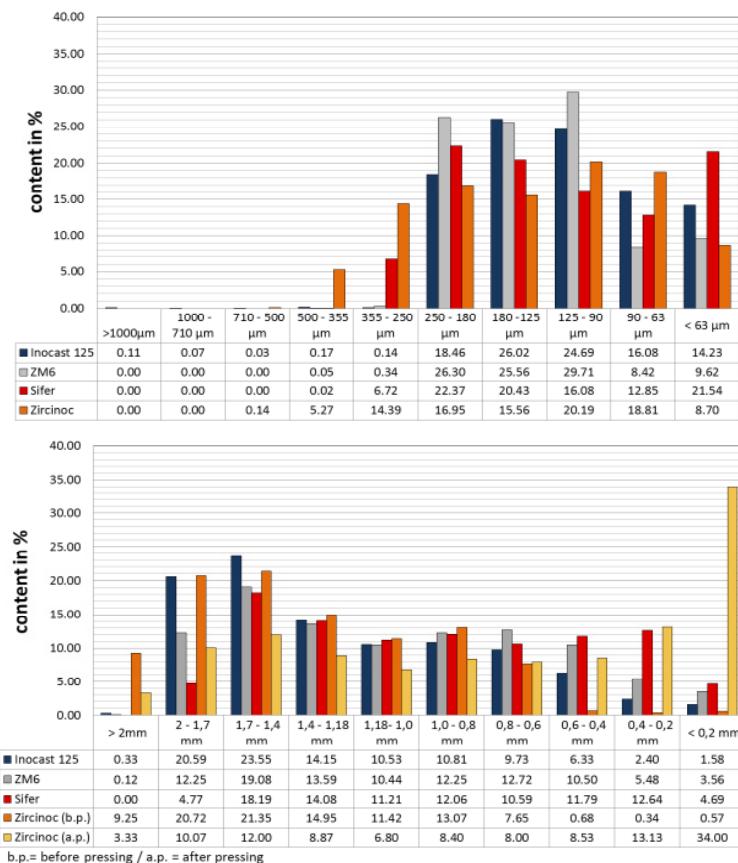
2 Materiali in metode

Trgovska cepiva Inocast125 (FerroPem Foundry Products, Francija), ZM6 (Foseco Nemčija pri Vesuvius GmbH, Nemčija), Sifer (TDR Legure, Slovenija) in Zircinoc (Elkem GmbH, Nemčija) za dodajanje cepiva v curek taline so bila s sejanjem v stolpu sit razvrščena v dva razreda velikosti zrn (0,0—0,4 mm in 0,4—2,0 mm) (slika 1), v nadaljevanju jih bomo imenovali 'premajhna zrna' in 'zrna pravilne velikosti'.

blocks is of special interest since these powders are produced during milling of the inoculation agent, collected in the mill filter system. These find no direct and profitable application up to now, thus making them highly available and very cheap.

2 Materials and Methods

The commercially available pouring stream inoculation agents Inocast125 (FerroPem



Slika 1. Zrnavost cepiva iz premajhnih zrn (zgoraj) in iz zrn pravilne velikosti (spodaj)

Figure 1. Grain size distribution of the undersized (above) and of the correctly sized (below) particles

Razpredelnica 1. Podrobnosti izdelave blokov cepiva**Table 1.** Details of the inoculation block's production.

velikost zrn / grain size		pravilna velikost / correctly sized	premajhna velikost / undersized
delež veziva / binder content [%]		1.5	4.0
masa vzorca Inocast / sample weight of Inocast 125, ZM 6 [g]		80	80
masa vzorca Sifer, Zircinoc / sample weight of Sifer, Zircinoc [g]		70	70

Razpredelnica 2. Kemična sestava uporabljenih cepiv in primerjalnega bloka**Table 2.** Chemical compositions of the used inoculation agents and the reference block

Cepivo / Inoculation agent	velikost zrn / grain size [mm]	Si %	Zr %	Ca %	Mn %	Al %	Cr %	C%	Mg %
pravilna velikost / correctly sized									
Inocast 125	0,4-2	65.5	3.60	1.26	3.18	0.96	x	x	x
ZM6	0,6-2	65.5	3.20	1.25	3.36	0.61	x	x	x
Zircinoc	0,5-2	73.4	1.56	2.76	x	1.17	x	x	x
Sif e r	0,3-2	73.9	x	1.34	x	0.61	0.03	0.18	x
premajhna velikost / undersized									
Inocast 125	0-0,3	64.6	3.50	0.83	4.05	0.26	x	x	x
ZM6	0-0,4	64.2	3.30	0.70	3.20	0.50	x	x	x
Zircinoc	0-0,4	73.3	1.60	2.50	x	1.25	x	x	x
Sif e r	0-0,3	72.2	x	1.25	x	0.47	0.03	0.13	x
primerjalni vzorci / reference									
T 80	69	x	1.34	x	3.42	0.03	0.11	1.03	

Razpredelnica 3. Kemična sestava taline**Table 3.** Chemical composition of the melt

%	C	Si	Mn	Cu	S	Cr	Al	Mg	P	CE
livna peč / casting furnace	3.66	2.44	0.14	0.12	0.003	0.04	0.007	0.058	0.03	4.48

Zrnata cepiva so bila zmešana z natrijsilikatnim vezivom HK 30 (Wöllner GmbH & Co. KG) in stisnjena v 45 mm ± 1.5 mm visoke bloke. Razpredelnica 1 prikazuje ostale podrobnosti izdelave blokov cepiva. Za primerjavo se je uporabil blok cepiva T80 (Tennant, Derbyshire, England). Kemična sestava cepiv je bila določena z mokrimi kemičnimi analizami (razpredelnica 2).

Foundry Products, France), ZM6 (Foseco Deutschland der Vesuvius GmbH, Germany), Sifer (TDR Legure, Slovenija) and Zircinoc (Elkem GmbH, Germany) were classified by a sieve tower into the two grain classes 0.0 - 0.4 mm and 0.4 - 2.0 mm (Figure 1), referred in the following as undersized and correctly sized particles.

Za izdelavo ulitkov in doseganje homogenega cepljenja se je uporabila simetrična kokila za brizgalno ulivanje z dvema gnezdoma, ki je vsako imelo 4 poglobitve. Kot poskusni vzorec je bil izbran ležaj tečaja s tankostenskim zavornim sedlom. Ko je bil vstavljen blok cepiva v spodnji okvir, smo formo zaprli in ulili necepljeno talino iz livne peči pri približni temperaturi 1420 °C (razpredelnica 3). Pred ulivanjem se je peč napolnila s talino iz 5 t GF-konvertorja, kjer je potekala obdelava z magnezijem. Da bi ustvarili neugodne razmere cepljenja, so bila poskusna ulivanja po premoru ob koncu tedna in po izmeni čiščenja. Ulilo se je nad 50 jedrnikov s 400 deli. Dodatno so bile z AccuVo-lončki (OCC GmbH, Nemčija) narejene še termične analize.

Iz vsakega poskusa z blokom cepiva je bilo v skladu s standardom DIN EN 50125 iz ležaja tečaja izdelanih s struženjem 16 nateznih preizkušancev. Kvazistatični poskusi so bili izvedeni v skladu s standardom DIN EN ISO 6892-1. Vzorci za metalografsko analizo so bili vloženi v dvokomponentno maso, natobrušenina SiC-brusnih papirijih različnih stopenj (80 do 600) in polirani z Buehlerjevo polirno suspenzijo (ITW Test & Measurement GmbH, Nemčija). Izdelanih je bilo po osem obrusov za vsak blok cepiva in 9 fotografskih posnetkov v svetlobnem mikroskopu na vsakem obrusu. Obrusi so bili jedkani s HNO_3 30–60 s, da se je odkrilo razmerje ferit/perlit. Na nejedkanih mikroposnetkih mikrostrukturi se je ugotavljalo število kroglic na mm^2 in njihova oblika ter velikostna porazdelitev.

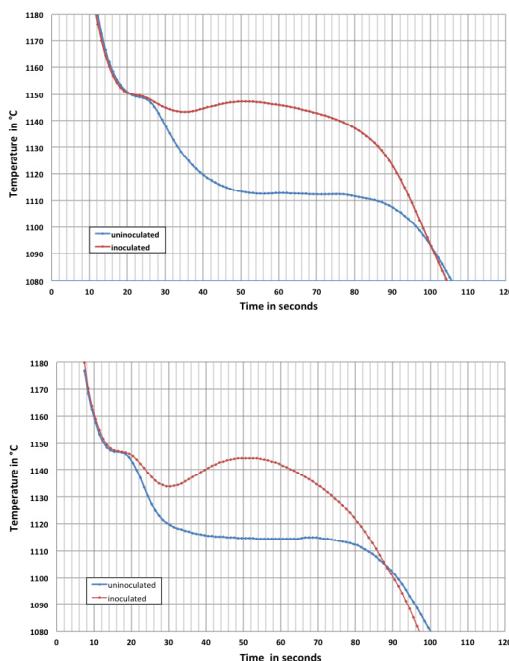
3 Rezultati

Slika 2 kaže krivulje termične analize taline, vzete iz poskusov litja (levo), in primerjalnega vzorca, vzetega iz serijske proizvodnje (desno). V obeh primerih

These were mixed with the soda silicate binder HK 30 (Wöllner GmbH & Co. KG) and pressed to 45 mm ± 1.5 mm high blocks. Table 1 summarises further details of the inoculation block's production. As reference the inoculation block T80 (Tennant, Derbyshire, England) was used. The chemical compositions of the inoculation agents were determined by means of wet chemical analyses (Table 2).

For the production of the casting mould by an impact moulding facility, a symmetric pattern was used to realise a homogenous inoculation of the two nests with four cavities each. As test part, a hinge bearing with a thin-walled break calliper was chosen. After the inoculation block's insertion in the drag the mould was closed and cast with the aid of a casting furnace at a temperature of approx. 1420 °C with a not inoculated melt (Table 3). Before casting, this furnace was filled with the aid of a 5 t GF converter, which was used for the magnesium treatment. To achieve hindered inoculation conditions the casting trials were conducted after a weekend break and cleaning shift. Overall 50 boxes with 400 parts were cast. In addition thermal analyses were taken with the aid of AccuVo crucibles (OCC GmbH, Germany).

Per inoculation block variant, 16 tensile specimens were machined from the hinge bearings according to DIN EN 50125 and tested by a quasi-static tensile test according to DIN EN ISO 6892-1. By embedding specimen sections in a two component embedding material, grinding them with SiC abrasive paper of different grade (80 to 600) and polishing them with a polishing suspension from Buehler (ITW Test & Measurement GmbH, Germany), 8 metallographic sections per inoculation block variant were prepared. After taking 9 photographs per metallographic section with a light microscope, they were etched



Slika 2. Termična analiza poskusov litja (zgoraj) in serijske proizvodnje (spodaj)

Figure 2. Thermal analysis of casting trials (above) and serial production (below)

so bile meritve narejene z necepljeno talino. Specifične vrednosti obeh krvilj so prikazane v razpredelnici 4. Zdi se, da so temperature likvidus obeh krvilj enake, toda evtektična podhladitev in rekalescensa sta bili pri serijski proizvodnji manjši kot pri poskusih litja.

Razpredelnica 4. Specifične vrednosti termičnih analiz

Table 4. Specific values of the thermal analyses

		T(liq)	T(sol)	TE(min)	TE(max)	Supercooling	Recalescence
		[°C]					
Casting trials	uninoculated	1147	1137	1111.3	x	35.7	x
	inoculated	1147	1142	1133.8	1144.4	16.2	10.6
Normal production	uninoculated	1149	114	111.6	x	37.4	x
	inoculated	1150	1145	1143.3	1147.3	6.7	4

30 to 60 s with HNO_3 to reveal the ferrite/pearlite ratio. With the aid of the unetched microstructures' micrographs, the number of nodules per mm^2 and their shape and size distributions were analysed.

3 Results

Figure 2 shows the thermal analysis of the melt taken during the casting trials (left) as well as a reference, taken under serial production conditions (right). In both cases, the measurements were done on uninoculated melt. The specific values of both curves are given in Table 4. The liquidus temperatures of both curves can be seen as equal, but the eutectic supercooling and recalescence under serial production conditions are lower compared to the values of casting trials.

Table 5 presents the results of the quasi-static tensile tests. In general, it can be seen that the minimal values for yield strength (250 MPa) and tensile strength (400 MPa), according to DIN EN 1563:2012-3, are achieved by the application of all types of inoculant blocks. In contrast to yield strength and tensile strength, the elongation at fracture can be considered as the critical property. The required minimal value of 15 % is just reached by four variants of inoculant blocks. These four variants achieve 15 % elongation at fracture in average, without taking the standard deviation into account.

Razpredelnica 5 prikazuje rezultate kvazistatičnih nateznih poskusov. V splošnem se lahko vidi, da so bile najmanjše vrednosti napetosti tečenja (250 MPa) in natezne trdnosti (400 MPa), ki so ustrezale standardu DIN EN 1563:2012-3, dosežene pri vseh vrstah blokov cepiva. V nasprotju z napetostjo tečenja in natezno trdnostjo se raztezki pri pretrgu smatrajo kot kritične vrednosti. Zahtevana najnižja vrednost 15 % je bila komaj dosežena pri štirih blokih cepiva. Pri teh blokih je doseženi 15 %ni raztezek pri pretrgu predstavljal povprečje brez upoštevanja standardne deviacije. Če se upošteva še standardna deviacija, nekateri bloki cepiva niso izpolnjevali zahtev po raztezku pri pretrgu, ki jih predpisuje DIN EN 1563:2012-3.

Rezultati z blokom cepiva T-80 so predstavljali primerjavo za rezultate, dosežene z bloki cepiva lastne izdelave. Primerjava obojih rezultatov je pokazala, da so bile z bloki T-80 komaj dosežene povprečne vrednosti napetosti tečenja in

In consideration of the standard deviation, some variations of inoculant blocks do not fulfil the elongation at fracture required by DIN EN 1563:2012-3.

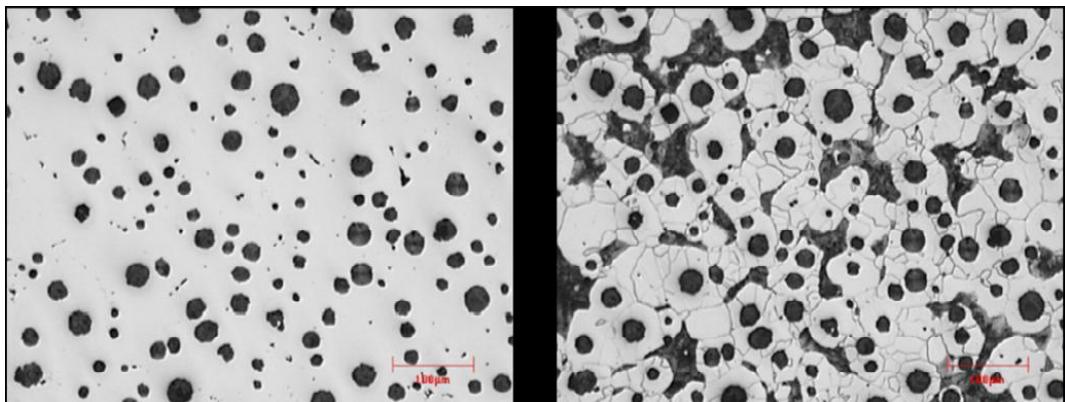
The results of the T80-inoculant block are used as a reference for the results achieved by the self-made inoculant blocks. A comparison of the results achieved by the commercial product and by the self-made blocks shows that by applying of the T80 block just average values concerning yield strength and tensile strength but highest elongation at fracture are achieved. The self-made inoculant blocks made of correctly sized Inocast125 and ZM6 reach an average elongation at fracture over 15 %, while undersized Inocast125-blocks reach the lowest value.

A typical microstructure of the samples (unetched and etched) is presented in Figure 3. The etched part of Figure 3 shows a mainly, but not complete, ferritic microstructure as it is typical for GJS-400-15. Single degenerated spherulites

Razpredelnica 5. Rezultati kvazistatičnih nateznih preskusov in meritev trdot

Table 5. Results of the quasi-static tensile tests and hardness measurements

Inoculation agent	Grain size		Yield strength	Tensile strength	elongation at fracture	Hardness 5/750
			[N/mm ²]	[N/mm ²]	[%]	[HB]
T80	reference	mean s +/-	317 10.4	509 23.1	15.7 2.2	166 7.4
Inocast 125	undersized	mean s +/-	334 9.6	537 15.1	12.2 3.2	183 11.4
ZM 6	undersized	mean s +/-	328 10.1	533 21.9	15 2.7	181 7.1
Sifer	undersized	mean s +/-	322 15.4	515 28.6	14 3.3	173 9.6
Zircinoc	undersized	mean s +/-	319 12.3	510 24.6	14.4 2.3	171 9.3
Inocast 125	correctly sized	mean s +/-	313 5.2	497 18	15.5 1.6	171 6.9
ZM 6	correctly sized	mean s +/-	313 3.9	499 10.7	15.6 1.9	167 9
Sifer	correctly sized	mean s +/-	318 12.7	506 17.8	13.9 2.2	170 5.9
Zircinoc	correctly sized	mean s +/-	325 14.4	518 21.1	14.4 3.3	181 7.1



Slika 3. Značilna mikrostruktura vzorcev: nejedkano (levo) in jedkano (desno), pov. 100 x

Figure 3. Typical microstructure of samples: unetched (left) and etched (right), 100x

Razpredelnica 6. Rezultati metalografskih analiz

Table 6. Results of the metallographic analyses

Inoculation agent	Grain size		nodule count	graphite content	perlit content	nodule shape			nodule size		
			[1/mm ²]	[%]	[%]	III [%]	V [%]	VI [%]	6 [%]	7 [%]	8 [%]
T80	reference	mean	464	11.5	42.3	6.9	54.4	38.7	14.9	27.9	57.2
		s +/-	137	0.3	9	2.6	8.1	10.5	7.6	8.2	2.0
Inocast 125	undersized	mean	414	11.7	46.2	7.3	53.7	38.8	17.2	25.2	57.5
		s +/-	101	0.4	9.5	2.3	6.4	8.7	7.2	8.4	2.2
ZM 6	undersized	mean	524	11.7	40.3	5.3	48.9	45.8	11.9	29.3	58.8
		s +/-	150	0.4	7.9	1.3	5.2	6.4	5.9	3.2	3.4
Sifer	undersized	mean	529	11.8	44.5	6.2	51.6	42.2	12.2	27.6	60.2
		s +/-	162	0.3	12.3	2.4	9.5	11.9	7.2	7.2	2.8
Zircinoc	undersized	mean	583	12.1	31.9	4.5	45.7	49.8	10.3	30.7	59.0
		s +/-	153	0.7	5.8	2.0	7.3	9.2	6.2	5.3	3.6
Inocast 125	correctly sized	mean	613	11.4	34.6	4.6	48	47.4	8.6	30.6	60.8
		s +/-	182	0.5	9.6	2.2	6.2	8.2	7.0	4.7	3.7
ZM 6	correctly sized	mean	602	11.7	35.9	3.9	46.8	49.3	8.6	31.0	60.4
		s +/-	121	0.7	6.4	2.2	4.2	5.7	4.1	3.1	3.5
Sifer	correctly sized	mean	518	11.6	38.9	5.8	48.7	45.5	10.7	31.5	57.8
		s +/-	113	0.4	8.4	1.4	5.3	6.1	4.8	3.3	2.4
Zircinoc	correctly sized	mean	525	11.7	41.7	5.6	52.8	41.5	11.4	28.0	60.5
		s +/-	127	0.6	11.3	2.8	8.6	11.4	6.1	7.4	3.6

natezne trdnosti, a raztezki pri pretrgu so bili večji. Z bloki cepiva lastne izdelave, narejenimi iz cepiv Inocast 125 in ZM 6 s pravo velikostjo zrn so bile doseženi povprečni raztezki nad 15 %, medtem ko so bili z bloki cepiva Inocast 125 iz premajhnih zrn dosežene najnižje vrednosti.

were detected during the metallographic examination, but mainly nodule shape V and VI is existent.

The results of the metallographic examination, according to DIN EN ISO 945-1:2010 are summarised in Table 6. For all types of inoculant blocks the content of

Značilno mikrostrukturo vzorcev (nejedkanih in jedkanih) prikazuje slika 3. Jedkani vzorci na sliki 3 kažejo predvsem, a ne v celoti, feritno mikrostrukturo, kot je značilno za litino GJS-400-15. Pri metalografski preiskavi so se našle tudi posamezne kroglice popačenih oblik, a so bile oblike kroglic predvsem razreda V in VI.

Rezultati metalografske preiskave po DIN EN ISO 945-1:2010 so povzeti v razpredelnici 6. Za vse vrste blokov cepiva je bilo kroglic oblik V in VI nad 90 % in kroglic na mm² med 414 in 613. Če je veliko število kroglic na mm² merilo za učinek cepljenja, so bili najboljši rezultati doseženi z bloki Inocast 125, narejenimi iz zrn pravilnih velikosti (613 kroglic na mm²) in bloki ZM 6 (602 kroglice na mm²) tudi narejenimi iz zrn pravilnih velikosti. Rezultati, doseženi s primerjalnim blokom T-80 (povprečno 464 kroglic na mm²), so bili med najslabšimi.

4 Razprava

Glede na termične analize, ki so bile narejene med poskusi ulivanja, sta velika podhladitev (16,2 °C) in nizka evtektična temperatura TE_{min} nakazali nevarnost metastabilnega strjevanja taline. Specifične vrednosti v razmerah serijske proizvodnje so kazale na manjšo podhladitev in višjo evtektično temperaturo, kar povečuje verjetnost stabilnega strjevanja. Poleg tega so poskusi ulivanja potekali pri neugodnih razmerah (po premoru ob koncu tedna in po izmeni čiščenja), da bi preverili učinkovitost doma narejenih blokov cepiva pri 'najslabših razmerah'. Hladna oprema za ulivanje in hladen pesek so povečali nevarnost metastabilnega strjevanja. Zato se lahko velika podhladitev in nizka evtektična temperatura pripiseta neugodnim razmeram ulivanja. Z uporabo blokov

nodule shape V and VI is over 90 % and the number of nodules per mm² is between 414 and 613 spherulites/mm². If a high number of nodules per mm² is taken to evaluate the inoculation effect, best results are achieved by correctly sized Inocast125-blocks (613 spherulites/mm²) and ZM6 (602 spherulites/mm²). With an average number of nodules per mm² of 464 spherulites/mm² the T80-reference block reaches one of the worst results.

4 Discussion

Concerning the thermal analysis taken during the casting trials, the high supercooling (16,2 K) as well as the low eutectic temperature TE(min) indicate the risk of a metastable solidification of the melt. The specific values under serial production conditions have a lower supercooling and a higher eutectic temperature, which increases the probability of a stable solidification. Moreover, the casting trials were conducted under hindered conditions (after a weekend break and cleaning shift) in order to test the effectiveness of the self-made inoculant blocks under 'worst-case' conditions. The cold casting equipment and sand system increase the risk of metastable solidification. Hence, the high supercooling and the low eutectic temperature can be related to hindered casting conditions. By using inoculant blocks a metastable solidification can be avoided.

A comparison of the mechanical properties of the self-made inoculant blocks with these of the T80-reference block shows, that the specific values of all variants reach comparable results. This was verified within a statistical check-up of the results by the Tukey-method (t-test). A significant distinction was observed between the tensile strength of correctly sized Inocast125- and

cepiva se lahko izogne metastabilnemu strjevanju. Primerjava mehanskih lastnosti z doma narejenimi bloki cepiva in s primerjalnim blokom T-80 je pokazala, da so dobljene vrednosti pri vseh uporabljenih blokih dale primerljive rezultate. To je bilo statistično preverjeno s Tukeyeve metodo (t-test). Opazili smo občutno razliko med natezno trdnostjo, doseženo z bloki cepiva Inocast 125 in bloki cepiva Zircinoc, ki so bili narejeni iz pravilno velikih delcev. Poleg tega je natezna trdnost, dosežena z bloki cepiva Zircinoc, pokazala občutno razliko v primerjavi z enako izdelanimi bloki iz cepiv ZM6 in Inocast 125. Kar se tiče raztezka pri pretrgu kot kritične lastnosti, je treba upoštevali na eni strani, da so bili rezultati, dobljeni z vsemi uporabljenimi bloki, primerljivi, na drugi strani pa bi lahko velika odstopanja skrivala možen vpliv kemične sestave ali zrnavosti.

Primerjava rezultatov, dobljenih z bloki cepiva Sifer iz pravilno velikih zrn in iz premajhnih zrn, je dala podobne rezultate za vse mehanske lastnosti in ni odkrila vpliva zrnavosti cepiva. V nasprotju z bloki cepiva Sifer so bile z bloki cepiva Inocast 125 iz zrn premajhne velikosti dosežene večje natezne trdnosti in napetosti tečenja v primerjavi z bloki cepiva Inocast 125 iz pravilno velikih zrn, vendar je bil raztezek pri pretrgu pri njih manjši. Tako so bile z bloki iz premajhnih velikosti zrn dosežene slabše lastnosti ulitega materiala. Slabše lastnosti materiala se lahko pojasnijo z majhnimi deleži Al in Ca. Kot predlaga A. Henke v [17], je kumulativni delež Al in Ca v višini okoli 2 mas. % nepogrešljiv za uspešno cepljenje. Pri samo polovični količini Al in Ca se lahko slabe mehanske lastnosti, dosežene z bloki iz cepiva Inocast 125 iz premajhnih velikosti zrn, pripisujejo nepopolnemu ali neučinkovitem cepljenju. Glede na podrobnosti izdelave blokov cepiva je treba omeniti različne mase blokov

Zircinoc inoculant blocks. Furthermore, the yield strength of correctly sized Zircinoc indicates significant differences compared to correctly sized ZM6 and Inocast125. With regard to the critical property, the elongation at fracture, it has to be considered that on one hand the results of all variations of inoculant blocks are comparable but on the other hand the large deviations can hide a possible effect of chemical composition or grain size distribution.

A comparison of correctly sized and undersized Sifer-inoculant blocks shows similar results for all mechanical properties, revealing no influence of grain size distribution. In contrast to Sifer- inoculant blocks, the undersized Inocast125 inoculant blocks achieve higher tensile strength and yield strength compared to the correctly sized Inocast125 blocks, but a decreased elongation at fracture. Therefore, lower material properties are achieved by the undersized blocks. The lower material properties can be explained by the low content of Al and Ca. As F. Henke suggested in [17], a cumulative content of about 2 % Al and Ca is indispensable for a successful inoculation. With just the half amount of Al and Ca, the low mechanical properties, generated by the undersized Inocast125 inoculant blocks, can be traced back to an incomplete or ineffective inoculation. Referring to the details of the inoculation block's production, the different weight of the blocks, and the different content of inoculation agent in the mould respectively have to be mentioned. Hence, the slightly lower values reached by Zircinoc and Sifer blocks, compared to the other types of inoculant blocks, can possibly be correlated to a 10-g discrepancy of inoculation agent.

Regarding the results of the metallographic examination, a statistical check-up of the results was not conducted, because of the large deviations and the

oz. različne deleže cepiva v formi. Zato se malo nižje vrednosti, dosežene z bloki Zircinoc ali Sifer, v primerjavi z drugimi bloki cepiv lahko pripšejo 10 g odstopanjem pri količinah cepiva.

Kar se tiče rezultatov metalografskih preiskav, statistične analize teh rezultatov niso bile narejene zaradi velikih odstopanj in velikega števila vzorcev. Zato se ne da nakazati očiten vpliv kemične sestave ali zrnavosti. Pri ovrednotenju metalografskih rezultatov je bilo vzeto, da je potrebnih vsaj 350 kroglic na mm (kombinirano cepljenje v loncu in v formi) za potencialno uporabo v proizvodnji. Ta vrednost je bila določena s prejšnjimi preiskavami.

Z bloki cepiva Inocast 125 iz premajhnih zrn se je doseglo najmanjše število kroglic (414 ± 101 kroglic na mm^2), vendar je treba upoštevati majhen delež Al in Ca v tem cepivu. Druga najnižja vrednost števila kroglic na mm^2 je bila dosežena s primerjalnim blokom T-80 (464 ± 137 kroglic/ mm^2). Najboljši rezultati so bili doseženi z bloki cepiva Inocast 125 iz pravilno velikih zrn (613 ± 182 kroglic/ mm^2) in enako narejenih blokov cepiva ZM6 (602 ± 120 kroglic/ mm^2).

Kar se tiče analize razmerja ferit/perlit, se je pričakovala popolnoma feritna mikrostruktura. Analiziran delež perlita 31.9 – 46.2 % je neznačilen za litino GJS 400-15 in kaže na nezadostno cepljenje. Zato je uporaba blokov cepiva učinkovita, da se izognemo nastanku metastabilne evtektične mikrostrukture, ne zadostuje pa za doseganje popolnoma feritne mikrostrukture, ki je z DIN EN 1563:2012-3 predpisana za litino GJS-400-15.

Zato so kombinirane metode cepljenja [18], kot se uporabljajo v standardni proizvodnji, koristne za izpolnjevanje vseh zahtev.

V primerjavi v primerjalnim blokom T-80 so dali vsi doma narejeni bloki

number of samples. Consequently, an obvious influence of chemical composition or grain size distribution cannot be indicated. In order to evaluate the metallographic results, a minimum number of 350 nodules per mm^2 is necessary for a potential application in production. This value has been defined during former investigations.

The undersized Inocast125 inoculant blocks yield the lowest number of nodules per mm^2 (414 ± 101 nodules/ mm^2), but the low Al and Ca content of this inoculation agent has to be kept in mind. The second lowest number of nodules per mm^2 is yielded by the reference block T80 (464 ± 137 nodules/ mm^2). The best results are achieved by correctly sized Inocast125 (613 ± 182 nodules/ mm^2) and ZM6 (602 ± 120 nodules/ mm^2) inoculant blocks.

Concerning the analysis of ferrite/perlite ratio, a fully ferritic microstructure was expected. The analysed perlite content of 31.9 - 46.2 % is untypical for a GJS 400-15 and indicates an insufficient inoculation. Hence, the use of inoculation blocks is effective in order to avoid the formation of a metastable eutectic microstructure, but is deficient in order to produce a fully ferritic microstructure, required for GJS-400-15 by DIN EN 1563:2012-3. Consequently, a

After a combined ladle and inmould inoculation combination of inoculation methods [18], as applied in standard production, is beneficial in order to fulfil all requirements.

Compared to the T80 reference block, all types of self-made inoculation blocks achieve acceptable results. The partially large deviations of the results can be traced back to the number of samples on one hand and to process variations during casting trials on the other hand. Basically, a combined evaluation of mechanical and metallographic tests indicates best results for correctly sized Inocast125 and ZM6

cepiva sprejemljive rezultate. Delno veliko odstopanje rezultatov je bilo ugotovljeno na eni strani pri velikem številu vzorcev, po drugi strani pa se ga lahko pripisuje procesnim spremembam pri poskusnih litijih. V osnovi kombinirano vrednotenje mehanskih preskusov in metalografskih preiskav daje najboljše rezultate za bloke cepiv Inocast 125 in ZM6 iz pravilno velikih zrn (največji raztezek pri pretrgu in največje število kroglic na mm²), medtem ko dajeta bloka cepiv Sifer in Zircinoc iz zrn pravilne velikosti malo slabše rezultate. Kar se tiče kemične sestave cepiv Inocast 125 in ZM6, so bili dobri rezultati pričakovani zaradi povečanega deleža Zr in znanega dobrege učinka Zr na cepljenje [19, 20]. Nasprotno vir [17] predpostavlja, da učinek dodatkov cepivom pri cepljenju v formi ni tako pomemben kot učinek deleža Si. Zato večji delež Si v cepivih Sifer in Zircinoc lahko kompenzira manjši delež Zr. Če se upošteva to kompenziranje, so lahko nekoliko slabše vrednosti posledica manjše mase blokov cepiva in s tem manjšega dodatka cepiva. Poleg tega je možno, da se vpliv kemične sestave prekriva s kako motnjo.

Kar se tiče sprememb zrnavosti v odvisnosti od proizvodnega procesa, so bile razlike med uporabljenimi zrnavostmi premajhne, da bi lahko ugotovili njihov vpliv.

5 Sklepi

Kot so pokazali mehanski preskusi in metalografske analize ni očitne razlike med trgovskim izdelkom T-80 in doma narejenimi bloki cepiva. Poleg tega so nekateri doma narejeni bloki cepiva dali celo boljše rezultate kot T-80. Zato so vsi doma izdelani bloki primerni za uporabo v proizvodnji. Medtem ko sama uporaba blokov cepiva preprečuje metastabilno evtektično strjevanje, je

inoculant blocks (highest elongation at fracture and highest number of nodules per mm²), while correctly sized Sifer and Zircinoc blocks yield slightly decreased values. Considering the chemical composition of Inocast125 and ZM6, good results were expected, because of the raised Zr content and the high inoculation effect of Zr [19, 20]. In contrast, [17] suggests, that the effect of inoculation additives by the use of inmould inoculation is not as important as the effect of the Si content. Therefore, the higher Si content of Sifer and Zircinoc would equalize their lower Zr content. In case of equalization, the slightly decreased values can originate from the reduced weight of the inoculation blocks and thereby a reduced addition of inoculation agents. Moreover, it might be possible that the effect of the chemical composition is superimposed by any disturbance.

Concerning the change of grain size distribution caused by production process, the differences between the used grain size distributions are too small to identify any influence.

5 Conclusions

As shown by the mechanical and metallographic tests, there are no distinct differences between the commercial product T80 and the self-made inoculation blocks. Moreover, some of the self-made blocks even achieve better results than T80. Consequently, all variants are suitable for application in production. While the single use of inoculant blocks avoids a metastable eutectic solidification, a combination of inoculation methods is needed in order to produce safety related components.

A definite influence of chemical composition as well as of grain size distribution cannot be determined in this

potrebna kombinacija postopkov cepljenja, da se zagotovi varna zanesljivost izdelanih strojnih delov.

S tem delom se ni dalo nedvoumno ugotoviti vpliv kemične sestave in zrnavosti cepiva. Zato menimo, da dodatki cepivom nimajo pomembne vloge pri cepljenju v formi. Poleg tega je možno, da se vpliv kemične sestave prekriva s kako drugo motnjo, npr. s spremembo dodatka cepiva. Tudi se ni dalo ugotoviti vpliva zrnavosti cepiva na učinek cepljenja taline duktilne litine. Sprememba zrnavosti, ki nastane pri izdelavi blokov cepiva lahko minimizira prvotne razlike. Če se povzame, je možna zamenjava trgovsko dostopnih blokov cepiva T-80 z doma narejenimi bloki iz zrnatih cepiv in natrij-silikatnega veziva. Poleg tega bo lahko firma Geoerg Fischer z zamenjavo trgovskega izdelka v prihodnosti postopoma zmanjšala svojo odvisnost od dobaviteljev.

6 Zahvale

Avtorji se zahvaljujejo upravnemu odboru firme Georg Fischer GmbH (Mettmann) za finančno podporo. Zahvaljujejo se tudi g. P. Hermannu in g. E. Thomasu za njuno podporo pri načrtovanju in izvedbi tega dela ter za analize in dokumentacijo.

work. Due to this it is assumed that the additives of inoculation agents play an insignificant role during inmould inoculation. Besides, it might be possible, that the effect of the chemical composition is superimposed by any disturbance, e.g. a variation of the inoculation amount's addition. An influence of the grain size distribution to the inoculation effectiveness of a DI melt could neither be identified. A change of the grain size distribution, which is caused by the production process of the inoculant blocks, might have minimised the original differences. A decreased variation of grain size distribution could effect, that no influence can be identified. To sum up, a substitution of the commercial available inoculation block T80 by the self-made inoculant blocks made of granular inoculation agents and soda silicate binder is possible. Moreover, by substituting the commercial product in the future, Georg Fischer will be able to reduce the supplier dependence step by step.

6 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the management board of the Georg Fischer GmbH (Mettmann). They also extend their gratefulness to Mr. P. Herrmann and Mr. E. Thomas for their support during the planning, realisation, analysis and documentation of the presented study.

7 Viri / References

- [1] Sosa, A.D., et al., Influence of nodule count on residual stresses and distortion in thin wall ductile iron plates of different matrices. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009. 209(15–16): p. 5545-5551.
- [2] Sangame, B.B. and V.D. Shinde, The Effect of Inoculation on Microstructure and Mechanical Properties of Ductile Iron. *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 2013. 5(6): p. 17-23.

- [3] Shinde, V.D., B. Ravi, and K. Narasimhan, Effect of Orientation, Thickness, and Composition on Properties of Ductile Iron Castings. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013. 28(5): p. 539-544.
- [4] Skaland, T., O. Grong, and T. Grong, A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast-Iron .1. Inoculation Mechanisms. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 1993. 24(10): p. 2321-2345.
- [5] Campbell, J., A Hypothesis for Cast Iron Microstructures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2009. 40(6): p. 786-801.
- [6] Ojo, S.S. and I. Riposan, Alloy selection for in mould inoculation to control chill width in ductile iron. *Materials Science and Technology*, 2012. 28(5): p. 576-581.
- [7] Riposan, I., et al., Three-stage model for nucleation of graphite in grey cast iron. *Materials Science and Technology*, 2010. 26(12): p. 1439-1447.
- [8] Fras, E. and M. Gorny, An Inoculation Phenomenon in Cast Iron. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2012. 57(3): p. 767-777.
- [9] Ferro, P., et al., Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings. *Journal of Materials Processing Technology*, 2013. 213(9): p. 1601-1608.
- [10] Fras, E., M. Gorny, and H.F. Lopez, Eutectic cell and nodule count in grey and nodular cast irons. *Materials Science and Technology*, 2007. 23(9): p. 1109-1117.
- [11] Ohnaka, I., et al., Mechanism and estimation of porosity defects in ductile cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 2008. 21(1-4): p. 11-16.
- [12] Riposan, I., et al., Identifying chill tendency of cast iron melts by thermal analysis. *International Journal of Cast Metals Research*, 2013. 26(3): p. 152-159.
- [13] Huerta, E. and V. Popovski, A Study of Hold Time, Fade Effects and Microstructure in Ductile Iron. *AFS Transactions*, 2005. 113: p. 43-55.
- [14] Chisamera, M., et al., Influence of residual aluminium on solidification pattern of ductile iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 2009. 22(6): p. 401-410.
- [15] Chisamera, M., et al., Shrinkage evaluation in ductile iron as influenced by mould media and inoculant type. *International Journal of Cast Metals Research*, 2011. 24(1): p. 28-36.
- [16] Pan, Y.N., C.C. Lin, and R.M. Chang, Assessments of relationship between microstructures and mechanical properties for heavy section ductile cast irons. *International Journal of Cast Metals Research*, 2012. 25(5): p. 301-306.
- [17] Henke, F, Inoculation treatment of cast iron melts, *Giesserei-Praxis*, 1980. 3: p. 57-76 (in German).
- [18] Soivio, K. and L. Elmquist, Influence of inoculation on shrinkage defects in spheroidal graphite cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 2013. 26(4): p. 220-227.
- [19] Lampic, M., M. Walz, Inoculation to support the nucleation of graphite in cast iron melts – part 2, *Giesserei*, 2013. 4: p. 84-97 (in German).
- [20] Müller, J., W. Siefer, Development of an effective inoculation technique to realize defect-free gray iron and ductile iron castings with good mechanical properties with the aid of streaming technical possibilities – part 1, *Giessereiforschung*, 1993: pp. 92-97 (in German).

AKTUALNO / ACTUAL

Kongres Metalurgije In Materialov Jugovzhodne Evrope

V času od 3. do 6. junija letos je v Beogradu potekal kongres, ki je združil znanstvenike, raziskovalce in specialiste, ki ne delajo samo na področju procesov kovin in drugih materialov, ampak so vključeni tudi v raziskave proizvodnje, strukture in lastnosti ter aplikacij modernih materialov. Na srečanju je bilo preko 60 udeležencev iz velikega števila držav.

Čas je pokazal veliko potrebo po interdisciplinarnih raziskavah metalurgije in materialnega »inženiringa«. Kongres predstavlja združitev naslednjih raziskovalnih področij: Balkanske konference o metalurgiji, Procese in strukture materialov, Lahke kovinske in kompozitne materiale in Mednarodno livarsko konferenco. Združil je široko paleto različnih področij in predstavlja poglede tako akademske sfere kot industrije. V predavanjih je bila prikazana prihodnost kovinske industrije, geološki potencial in proizvodnjo mineralov za metalurško pridobivanje, nove industrijske dosežke, razvoj in trenede v ekstraktivni metalurgiji, proizvodnjo železnih in neželeznih kovin, oblikovanje, ulivanje, nove materiale pa tudi recikliranje in zmanjševanje odpadkov pri proizvodnji, zaščito okolja, pa ne nazadnje tudi fizikalno metalurgijo in struktur materialov.

Na kongresu je bilo predstavljeno preko dvajset predavanj, prvi dve predavanji sta bili na temo izzivi in priložnosti materialov na osnovi aluminija, perspektive in raziskave teh materialov, drugo predavanje pa je osvetlilo poglede na prihodnost jekla in njegove uporabe.

Drugi sklop predavanj je bil namenjen predstavljanju aluminijskih zlitin, fizikalni simulaciji strjevanja od predvidevanja litih struktur, sintezi, karakterizaciji in mehanskim lastnostim aluminijevih zlitin, zadnji dve predavanji v tem delu pa sta bili na temo sekundarnega aluminija in sekundarne proizvodnje bakra. Popoldanska sekcija je pokrila praktične izkušnje pri izdelavi glav valjev, fizikalno-metalurške aspekte na področju nanomaterialov z razširitvijo na srebrove oksidne kompozitne praške in intergranularno korozijo.



Z leve proti desni: predsednik Gospodarske zbornice Slovenije, g.M. Mačkošek; predsednik Mednarodnega znastvenega kongresa, prof. dr. Ž. Kamberović; predsednica mag.M.Jan-Blažič in strokovni tajnik, mag. M.Debelak iz Društva livarjev Slovenije

Petkova predavanja so bila zelo raznovrstna od modeliranja, osvetlitev problematike vzorečevanja, določevanja mikrostrukturnih komponent, vpliva toplotne obremenitve do izračunov napetosti pri mikro legiranih jeklih z uporabo analize končnih elementov.

Dobro je bila predstavljena posterska sekcija, kjer je bilo preko 25 predstavitev, ki so pokrile vsa zgoraj našteta področja.

To srečanje, ki se prireja vsake dve leti je pokazalo, da je z veliko mero občutka za »prave teme« možno pripraviti zanimivo konferenco, na kateri lahko udeleženci najdejo za vsakega tisto, s čimer se poistovetijo in zaradi katerih se z veseljem vračajo.

mag. Martin Debelak

IN MEMORIAM



Zasluzni profesor dr. Milan Trbižan

V prejšnji številki Livarskega vestnika smo pripravili prispevek o 80. življenjskem jubileju častnega predsednika Društva livarjev Slovenije in zasluznega profesorja dr. Milana Trbižana. Usoda pa je tako hotela, da v današnji številki pišemo im memoriam o visoko spoštovanem stanovskem kolegu, ki je med tem časom t.j. 20.07.2015 odšel s tega sveta za vse čase. Ta žalostna novica je prešinila celotno znanstveno javnost in priatelje. Zaradi dopustov sporočilo o njegovem odhodu žal ni moglo doseči vse stanovske kolege in ostale kolege iz livarske stroke. Iz tega razloga so se na Naravoslovno tehniški fakulteti odločili, da je komemoracija po pokojnem dr. Miljanu Trbižanu bila šele 7. septembra. Izbrani datum pa je bil natanko tisti, ki ga je junija izbral prof. Trbižan sam za srečanje ob njegovem 80. življenjskem jubileju na Naravoslovnotehniški fakulteti, Oddelku za materiale in metalurgijo. Srečanje, ki ga je pripravljal prof. Trbižan za takrat je bilo tudi delovno obarvano. Sam je namreč želel na začetku predstaviti temo pod naslovom »Globalni pomen J. V. Valvasorja«. Na Naravoslovnotehniški fakulteti so se odločili, da bodo naslednje leto septembra pripravili srečanje, kjer bo že pripravljena tema predstavljena.

Na že omenjeni komemorativni seji je v imenu Društva livarjev Slovenije spregovorila predsednica Društva, mag. Mirjam Jan-Blažič. Uvodoma je povedala, da so si vsi odzivi v ustnih in pisnih sožalnih sporočilih naslovljenih na Društvo bili enotni v ocenah, kaj vse je prof. Milan Trbižan bil. Bil je v prvi vrsti znanstvenik, posebne znanstvene kulture. Bil je dober učitelj oz. profesor in mentor, poslovni partner in priatelj vrste evropskih livarskih društev in združenj (posebno v Nemčiji, Avstriji, Poljski, Češki in Hrvaški) in ne nazadnje bil je, enostavno rečeno, zelo dober človek.

Aktivno vlogo v Društvu livarjev Slovenije je prevzel že leta 1962 kot član Izvršnega odbora. Že leta 1965 je prevzel delo strokovnega tajnika, ki ga je opravljal do leta 1992, ko je postal predsednik Društva livarjev Slovenije in to delo je opravljal vse do leta 2004. Predsedniško funkcijo je prevzel v kriznem času slovenskega gospodarstva in znotraj tega tudi livarstva. Zato je bilo izredno težko obdržati tedaj že tradicionalno in v okoljih nekdanje skupne države že takrat, dobro poznano vsakokratno lивarsko posvetovanje v Portorožu. Tedaj je slovensko livarstvo zmoglo le nekaj predavanj, kar ni več omogočalo prirejanja posvetovanja. Predsednik Milan Trbižan je uspešno rešitve poiskal potom svojih številnih mednarodnih stikov z vodilnimi znanstveniki in strokovnjaki v Evropi. Na ta način mu je uspelo privabiti zadostno število novih uglednih udeležencev iz tujine in tako je posvetovanje obstalo in postalo širše mednarodno priznano. Širok izbor kakovostnih predavanj na vsakokratnem liverskem posvetovanju je omogočal naprej tudi stalni vir člankov za osrednjo liversko revijo LIVARSKI VESTNIK, pri kateri je prof. Milan Trbižan sodeloval od začetka dela na Univerzi. Leta 1973 je postal njegov odgovorni urednik, v obdobju od 1983 – 2004 pa glavni urednik.

Poleg rednih številk Livarskega vestnika je izdal tudi štiri izredne kot monografije. V njegovem času se je Livarski vestnik internacionaliziral, saj je začel redno izhajati v slovenskem in angleškem jeziku.

Leta 1992 je na povabilo nemškega in avstrijskega društva livarjev popeljal Društvo livarjev Slovenije med ustanovitelje Hexagonale, ki se je preimenovala pozneje v MEGI, srednjeevropsko liversko iniciativo, v katero so vstopila nacionalna liverska društva Nemčije, Avstrije, takratne

Češkoslovaške, Mađarske in Poljske. En mandat je v tej mednarodni livarski asociaciji tudi predsedoval.

Posebno aktiven je bil pozneje znotraj WFO- svetovne livarske organizacije, v katero je Društvo livarjev Slovenije sprejeto kot polnopravna članica. Bil je pobudnik ustanovitve mednarodne komisije »Computer Simulation of Casting Processes«, kateri je tudi predsedoval.

Aktivna delovna pot stanovskega kolega, Milana Trbižana je bila tlakovana s bogatim strokovnim delom in pomembnim prispevkom k livarski stroki na pedagoškem, znanstvenem in družbenem področju. Aktivno je sodeloval tudi z drugimi društvami v nekdanji skupni državi. Koncem osemdesetih let prejšnjega stoletja je bil predsednik Saveza livač Jugoslavije. Razvil je tesno mednarodno sodelovanje tako z univerzami in inštituti kot s strokovnjaki iz podjetij.

Prof. Milan Trbiža je aktivni del svojega življenja posvetil napredku stroke, razvoju in promociji livarstva. Tudi po upokojitvi v svojem tretjem življenjskem obdobju je ostal dejaven in predan livarstvu, saj je z izjemno skrbnostjo delal na ohranjanju tehnične dediščine s področja livarstva s predavanji, pisnimi prispevki v strokovnih revijah ali dnevničnem časopisu in Naravoslovno tehniški fakulteti, kjer je služboval. Velik prispevek v smeri teh prizadevanj je bil dosežen z njegovo odločitvijo v letu 2006, da Naravoslovno-tehniški fakulteti podari svojo zasebno zbirko okrasnih in umetniških ulitkov, ki jih je zbral med svojim več desetletnim mednarodnim sodelovanjem v Nemčiji, Češki, Avstriji, Hrvaški in Poljski. Zbirka, ki jo spreminja tudi izvrsten katalog, omogoča bodočim rodom vpogled v zgodovino livarstva celih 300 let nazaj.

Predsednica Društva je na koncu v svojem nagovoru izrazila zadovoljstvo ob tem, da je v njenem prvem mandatu kot predsednice Društva, t.j. leta 2007, prof. dr. Milan Trbižan prejel listino častnega predsednika Društva livarjev Slovenije za izjemne zasluge in dosežke na področju livarstva. Poudarila je, da bo v zgodovini livarske stanovske organizacije prof. dr. Milan Trbižan ostal vidno zabeležen z vrsto strokovnih prispevkov in pozitivnih dejanj. Radi se ga bomo spominjali tudi kot človeka velike življenjske energije, ki jo je nenehno kazal s polnim nasmehom na obrazu. Vsem tistem, ki smo Milana Trbižana poznali, bo za vse čase ostal v spominu njegov prijazen in zmeraj nasmejan obraz.

Vsem tistim, ki ste Društvu livarjev Sloveniji izrekli sožalje ob izgubi našega častnega predsednika, se prijazno zahvaljujemo.

Uredništvo Livarskega vestnika

Vodstvo Društva livarjev Slovenije

AKTUALNO / ACTUAL**Koledar livarskih prireditev**

Termin	Naziv dogodka	Kraj / država dogodka
21.10.2015	Europäische Normen für Gusswerkstoffe	Düsseldorf/ Nemčija
13.11.2015	Anwendung der Konstruktion in der Gussherstellung	Düsseldorf/ Nemčija
23./24.11.2015	Konstruieren mit Gusswerkstoffen	Düsseldorf/ Nemčija
07./09.12.2015	Formfüllung, Erstarrung, Anschnitt- und Speisertechnik bei Gusseisen-Werkstoffen	Düsseldorf/ Nemčija
09./11.12.2015	Formfüllung, Erstarrung, Anschnitt- und Speisertechnik bei NE-Gusswerkstoffen	Düsseldorf/ Nemčija
14./15.12.2015	Metallographie der Gusseisen-Werkstoffe	Düsseldorf/ Nemčija
16./17.12.2015	Metallurgische Gussfehler in Eisen-Gusswerkstoffen	Düsseldorf/ Nemčija
12.-14.01.2016	EUROGUSS 2016	Nürnberg/Nemčija
17./18.03.2016	Aachener Giesserei-Kolloquium	Aachen/Nemčija
07./08.04.2016	60. Österreichische Giesserei-Tagung	Bad Ischl/ Avstrija
14./15.04.2016	Deutscher Giessereitag 2016	Magdeburg/ Nemčija
10./13.05.2016	Intertool 2016	Wien / Avstrija
11./13.05.2015	3 rd Int. Conf. on Heat Treatment a.Surface Engineering in Automotive Applications	Prag / Češka
22./25.05.2016	72 th World Foundry Congress 2016	Nagoya/ Japonska

POJASNILO:

V Livarskem vestniku št.1 /2015 so ugotovljeni naslednji pomanjkljivosti:

- V članku na 51. strani: »Razgovor o prehodni poti in dosežkih livarne ETA CERKNO d.o.o. manjka avtor, zasl. prof.dr. Alojz Križman
- v članku na 55.strani pri prispevku;«48.poročilo o svetovni lиварски proizvodnji» pa je izostalo pojasnilo, da je članek priredila in povzela iz ameriške revije MODERN CASTING, mag. Mirjam Jan-Blažič

AKTUALNO / ACTUAL**Utrinki z letošnjega livarskega posvetovanja v Portorožu****Aphorisms from this year's foundry
Conference Portorož 2015**(textual program presentation will follow in 4th Nr. Livarski vestnik)

Zasl. prof. dr. A. Križman,
predsednik programskega odbora



Mag. M. Jan-Blažič, predsednica
organizacijskega odbora



Prof. dr. P. Mrvar,
1. predsednik plenarnega
predsedstva



M. Mačkošek, predsednik GZS in
mag. M. Debelak, tehnični urednik
Zbornika predavanj

Odločili smo se, da vam že v tej številki livarskega vestnika prikažemo predvsem v neformalnem fotografskem materialu nekaj utrinkov iz letošnjega 55. mednarodnega livarskega posvetovanja Portorož 2015, ki je potekalo v času od 16.-18. septembra. Poleg ostalega smo želeli s to predstavitevijo iz ozadja približati tudi tiste sodelavce, ki nosijo pretežna bremena organizacije in strokovne priprave osrednje livarske prireditve Društva livarjev Slovenije, le-ta pa se danes v vseh pogledih lahko kosa s tovrstnimi prireditvami v evropskih državah.

Vsebinska programska predstavitev posvetovanja in razstave bo obširno predstavljena v 4. letošnji številki Livarskega vestnika. Po odzivih sodeč smo letošnje livarsko posvetovanje v organizacijskem in vsebinskem smislu uspešno izpeljali. Z nekaj več kot 250 udeleženci je letošnja udeležba še večja kot lansko leto. Na razstavnih prostorih pa smo lahko videli tudi 41 razstavljalcev, kar je tudi več kot lansko leto. Na posvetovanju in razstavi je sodelovalo 58% strokovnjakov iz Slovenije in 42% iz tujine oz. iz 15 držav.

Vse fotografije: Tihomir Sunić



Prof. dr. A. Paulin,
prevajalec in lektor
za ang. jezik



L. Križanec,
glavna administrativna moč
pisarne Društva



J. Šifrer, lektorka za slovenski jezik, dr. M. Vončina
in doc. dr. M. Petrič, vodstvo recepcije



Dr. S. Kastelic, tradicionalna računalniška pomoč
predsednici mag. M. Jan-Blažič



B. Triplat,
direktor
OMCO FENIKS,
zlati pokrovitelj
posvetovanja



F. Jezeršek,
direktor
SIAPRO d.o.o.,
tradicionalni
pokrovitelj
posvetovanja



Predsednica mag. M. Jan-Blažič
z direktorjem A. Erman, MAGNETI D.D.



Predstavnika vodstva podjetja TELKOM d.o.o.,
M. Reitmeier in B. Lenart



Zadnje priprave pred otvoritvijo posvetovanja (F. Jezeršek,
A. Mikložič, B. Triplat, A. Križman, P. Mrvar in M. Jan-Blažič)



Pozornost prof. R. Baehra do predsednice
mag. M. Jan-Blažič



Po plenarnih predavanjih v ospredju ga. S. Stegne Ceraj



Sprejem pri županu občine Piran (R. Rudolf, M. Jan-Blažič, P. Bossman, N. Talijan, M. Topić, I. Butorac, V. Čosović)

AKTUALNO / ACTUAL**DRUŠTVO LIVARJEV SLOVENIJE
SLOVENIAN FOUNDRYMEN SOCIETY****vas vladno vabi na / invites you to****56. MEDNARODNO LIVARSKO POSVETOVANJE****56th INTERNATIONAL FOUNDRY CONFERENCE****PORTOROŽ 2016****s spremljajočo razstavo / with accompanying exhibition****14.-16. september 2016**

Informacije/Contact: Društvo livarjev Slovenije,
Lepi pot 6, p.p. 424, 1001 Ljubljana,
T: +386 1 2522 488, F: +386 1 4269 934
drustvo.livarjev@siol.net, www.drustvo-livarjev.si