

# Utjecaj procesnih parametara na martenzitnu transformaciju Cu-Al-Mn legure

---

Krtić, Željka

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:691192>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Željka Krtić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Željka Krtić

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA MARTENZITNU  
TRANSFORMACIJU Cu-Al-Mn LEGURE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj:

Izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Predsjednik: prof.dr.sc. Mirko Gojić

Član: izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić

Član: izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh

Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Sisak, rujan 2018.

*Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-3405.*

*Zahvaljujem svima koji su svojim prijedlozima i savjetima pridonijeli izradi ovog rada, a posebno svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Tamari Holjevac Grgurić na uloženom vremenu, pomoći, potpori i strpljenju. Rad je prezentiran na Tehnologijadi 2017. u Umagu te se zahvaljujem i tadašnjem ispitnom povjerenstvu za ocjenu radova. Zahvaljujem se svim nastavnicima Fakulteta na suradnji i stečenim znanjima. Također, velika hvala mojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci i razumijevanju te povjerenju koje su mi ukazali tokom studiranja. I na kraju želim se zahvaliti svim kolegama koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom i pomogli da to vrijeme smatram najljepšim dijelom svoga života.*

## Sažetak

Legure s prisjetljivošću oblika (SMA) karakteriziraju dva jedinstvena efekta, pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika, koji je posljedica bezdifuzijske austenitno-martenzitne transformacije u strukturi materijala. Cu-Al-Mn legure s prisjetljivošću oblika vrlo su atraktivne za komercijalnu primjenu, s obzirom na njihovu nisku cijenu koštanja, veliku superelastičnost, izvrsnu duktilnost te dobru obradivost hladnim deformiranjem.

U ovom radu, istražen je utjecaj procesnih parametara i uvjeta toplinske obrade na promjenu mikrostrukture i temperature martenzitne transformacije Cu-Al-Mn legura. Cu-8 % mas. Al-9 % mas. Mn legure s prisjetljivošću oblika pripremljene su taljenjem u elektrolučnoj peći te kontinuiranim lijevanjem. Istraživane legure zatim su toplinski obrađene pri temperaturi od 900 °C kroz 30 minuta te naglo hladene u vodi. Termodinamički proračun stabilnosti faza ternarnog Cu-Al-Mn sustava u ravnotežnim uvjetima, proveden je programom Thermo-Calc 5. Ispitivanje mikrostrukture Cu-Al-Mn legura, u lijevanom stanju i nakon toplinske obrade materijala, provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom opremljenim energijsko disperzijskim spektrometrom (SEM-EDS). Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) utvrđene su temperature početka i završetka austenitne i martenzitne transformacije, kao i odgovarajuće entalpije. Dobiveni rezultati istraživanja pokazali su djelomično formiranje martenzitne strukture u lijevanom stanju Cu-Al-Mn legure, dobivene kontinuiranim lijevanjem te potpuno formiranje martenzitne strukture, uglavnom V-tipa, nakon toplinske obrade i kaljenja materijala. Cu-Al-Mn legura pripremljena u elektrolučnoj peći, u lijevanom stanju pokazala je dvofaznu,  $\alpha + \beta$  strukturu, i tek nakon toplinske obrade materijala početak formiranja martenzitne faze, uz dominantnu  $\alpha$ -fazu u strukturi legure. DSC rezultati pokazali su početak martenzitne transformacije kontinuirano lijevane Cu-Al-Mn legure pri temperaturi 36 °C, odnosno nakon kaljenja pri temperaturi 43 °C.

***Ključne riječi:*** legure s prisjetljivošću oblika, Cu-legure, martenzitna transformacija, mikrostruktura

## THE EFFECT OF THE PROCESSING PARAMETERS ON THE MARTENSITIC TRANSFORMATION OF Cu-Al-Mn ALLOYS

### Abstract

Shape memory alloys (SMA) exhibit unique properties such as a pseudoelasticity and shape memory effect that is a consequence of diffusionless austenitic-martensitic transformation. Cu-Al-Mn alloys are commercially very attractive materials due to low cost, superelasticity, excellent ductility and cold workability.

In this work, the influence of processing parameters as well as heat-treatment on the microstructure and martensitic transformation temperatures of Cu-Al-Mn shape memory alloy was investigated. Cu-8 % wt. Al-9 % wt. Mn SMA alloy was prepared by melting in the electric-arc furnace and by continuous casting. Alloys were heat-treated at 900 °C for 300 minutes and then quenched in the water. Thermodynamic modelling of stable phases for ternary Cu-Al-Mn system in the equilibrium conditions was performed by Thermo-Calc 5 software. Microstructure investigations of Cu-Al-Mn alloy, in the as-cast state and after heat-treatment, were carried out by scanning electron microscope equipped by energy dispersive spectrometer (SEM-EDS). Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed for determination of starting and finishing austenitic and martensitic transformation temperatures as well as enthalpies. Results showed partial formation of martensitic structure in the as-cast

state of the continuously cast Cu-Al-Mn alloy, and completely martensitic phase, mostly V-shape martensite, after heat-treatment. Cu-Al-Mn SMA alloy prepared by electric-arc melting in the as-cast state showed two-phase morphology,  $\alpha + \beta$ , and after heat-treatment inception of martensite phase, with predominant  $\alpha$ -phase. DSC results indicated start martensitic transformation temperature at 36 °C for as-cast and 43 °C for heat-treated continuously cast SMA alloy.

**Keywords:** *shape memory alloys, Cu-based alloys, martensitic transformation, microstructure*

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Legure s efektom prisjetljivosti oblika .....	2
2.2. Načini pripreme legura s efektom prisjetljivosti oblika .....	5
2.3. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika.....	6
2.3.1. Martenzitna transformacija .....	6
2.3.2. Efekt prisjetljivosti oblika (SE efekt).....	9
2.3.3. Pseudoelastičnost .....	11
2.3.4. Prigušna svojstva SMA legura.....	13
2.4. Tehnike određivanja temperatura transformacija i svojstva SMA legura .....	13
2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	14
2.4.2. Diferencijalna toplinska analiza (DTA) .....	14
2.4.3. Dinamičko-mehanička analiza (DMA) .....	15
2.4.4. Dilatometrija (DIL).....	16
2.5. Termodinamičko modeliranje.....	16
2.6. Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1. Taljenje u elektrolučnoj peći i lijevanje Cu-Al-Mn legure.....	17
3.2. Kontinuirano lijevanje Cu-Al-Mn legure .....	19
3.3. Toplinska obrada i naglo hlađenje uzoraka .....	20
3.4. Metalografska priprema uzoraka .....	20
3.5. Pretražna elektronska mikroskopija.....	21
3.6. Toplinska analiza Cu-Al-Mn legura .....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
4.1. Termodinamičko modeliranje.....	23
4.2. Toplinska analiza Cu-Al-Mn legura .....	24
4.3. Analiza mikrostrukture Cu-Al-Mn legure .....	26
5. ZAKLJUČAK .....	28
6. LITERATURA .....	29
ŽIVOTOPIS .....	31

## 1. UVOD

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (SMA) spadaju u pametne, funkcionalne materijale koji se mogu, djelovanjem temperature ili naprezanja, vratiti u prethodno definirani oblik. [1] Legure na bazi bakra sve intenzivnije zamjenjuju vrlo skupu i komercijalno najkorišteniju SMA leguru nitinol, Ni-Ti, koja pokazuje svojstva biokompatibilnosti. SMA Cu-legure imaju dobra mehanička i električna svojstva, vrlo se jeftine i koriste se u elektroindustriji, automobilske industriji, avioindustriji te također za izradu medicinske opreme. [2]

Od legura na bazi bakra najčešće se koriste legure Cu-Al-Zn i Cu-Al-Ni, koje ipak pokazuju određene nedostatke radi čega im je ograničeno područje primjene. Cu-Al-Ni legure su vrlo krte, nisu podobne za hladno deformiranje i izvlačenje u žicu.

Upravo dodavanjem mangana u osnovnu binarnu Cu-Al leguru dolazi do znantnog povećanja duktilnosti materijala te se ove legure pokazuju kao najperspektivnije legure na bazi bakra. [3] Dodavanje mangana proširuje područje  $\beta$ -faze, visokotemperaturne austenitne faze te se s manjim udjelom aluminija u leguri može pripremiti Cu-Al-Mn legura koja pokazuje efekt prisjetljivosti oblika (SE). Ravnotežnim skrućivanjem  $\beta$ -faza se raspada eutektoidnom reakcijom na  $\alpha$  i  $\gamma$  fazu pri nižim temperaturama, no naglim hlađenjem materijala iz austenitne faze dolazi do stvaranja nove metastabilne faze, martenzitne faze,  $\beta'$ . Upravo ova transformacija i stvaranje martenzita je ključna za specifična svojstva SMA legura. Osnovni parametri austenitno-martenzitne transformacije su temperature početka i završetka stvaranja austenita ( $A_s$ ,  $A_f$ ) te temperature početka i završetka stvaranja martenzita ( $M_s$ ,  $M_f$ ), a područje transformacije određuje i područje primjene SMA legura. [3]

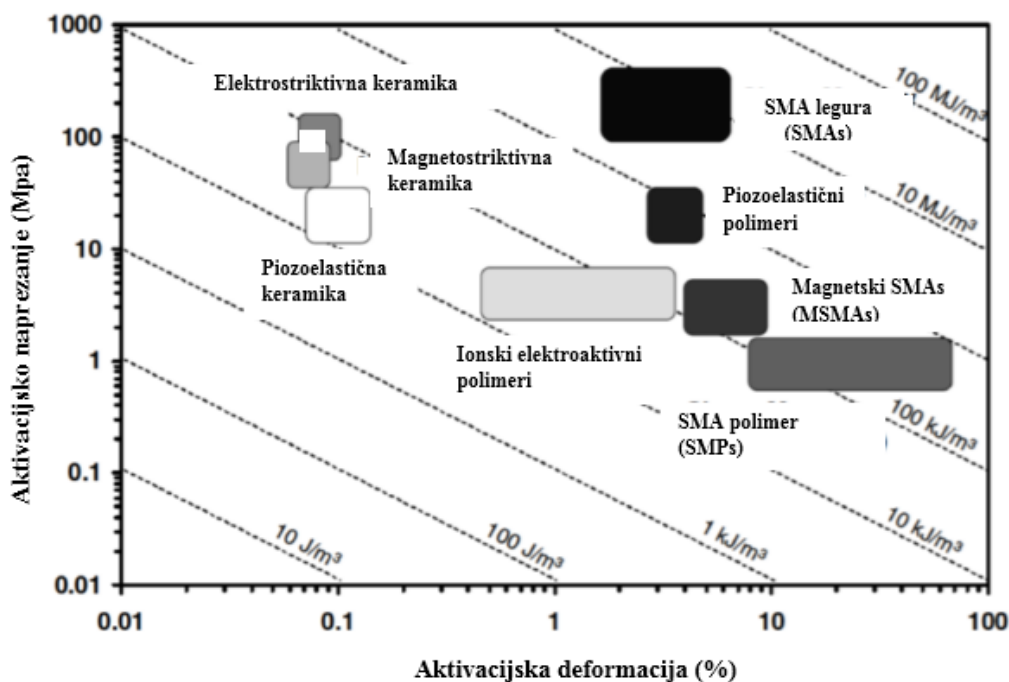
U ovom radu istražen je utjecaj procesnih parametara odnosno tehnologije pripreme materijala na razvoj mikrostrukture Cu-Al-Mn legura. Također je istraženo temperaturno područje u kojem se javlja martenzitna transformacija te na koji način priprema legura i naknadna toplinska obrada pomiče temperature transformacije za ternarne Cu-Al-Mn sustave.



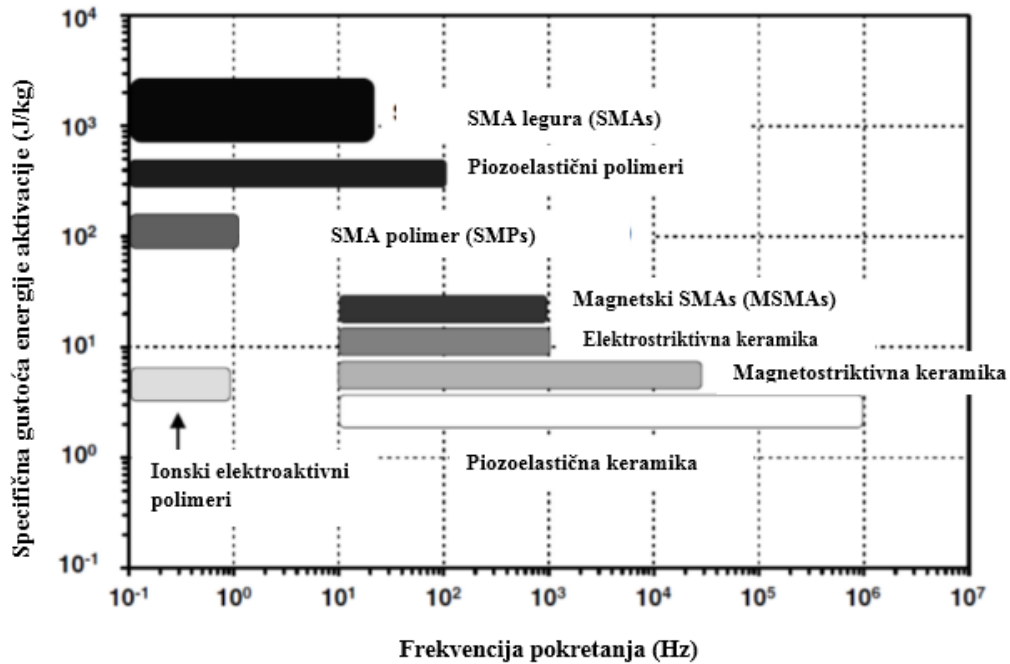
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Legure s efektom prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika (SMA) dizajnirane su kao materijali u kojima je moguće stimulirati velike distorzije te njihov povrat, uslijed promjene temperature ili naprezanja, kao posljedica martenzitne transformacije. Ovi materijali razlikuju se od drugih materijala, u kojima se također odvija bezdifuzijska transformacija u krutini, s obzirom na jedinstvena svojstva efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti. [1] Specifična svojstva omogućuju primjenu legura s prisjetljivošću oblika u mnogim područjima, od bioinženjerstva do automobilske i elektro industrije. SMA legure spadaju u grupu pametnih aktivnih materijala, koji nemehanički signal pretvaraju u mehanički odziv, i to direktnim djelovanjem. Primjena pametnih materijala kao aktuatora ovisi o mnogim faktorima, od kojih su najznačajniji gustoća pokretačke (aktivacijske) energije i pokretačka frekvencija. [4] Na slikama 1. i 2. dan je prikaz odnosa ova dva parametara za neke od najznačajnijih aktivnih materijala.

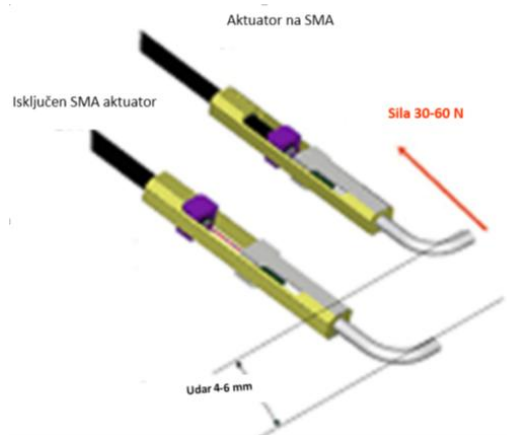


*Slika 1.* Prikaz pokretačkog (aktivacijskog) naprezanja, deformacije te gustoće energije za aktivne materijale sa direktnim odzivom



**Slika 2.** Aktivacijska frekvencija za aktivne materijale sa direktnim odzivom

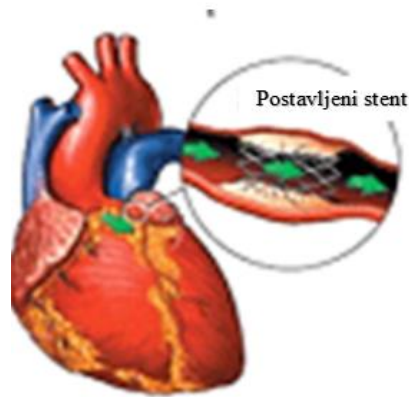
Slike pokazuju da legure s efektom prisjetljivosti oblika imaju visoku aktivacijsku gustoću energije te mogu rezultirati velikom promjenom oblika uslijed djelovanja visokih naprezanja, što ih čini izvanrednim materijalima za primjenu kao aktuatora (slika 3). Također pokazuju sposobnost apsorpiranja/raspršenja mehaničke energije tijekom reverzibilne transformacije kada su izložene mehaničkom cikličkom opterećenju. SMA legure pokazuju relativno nisku aktivacijsku frekvenciju, izuzev grupe magnetskih legura s efektom prisjetljivosti oblika (slika 2). [5, 6]



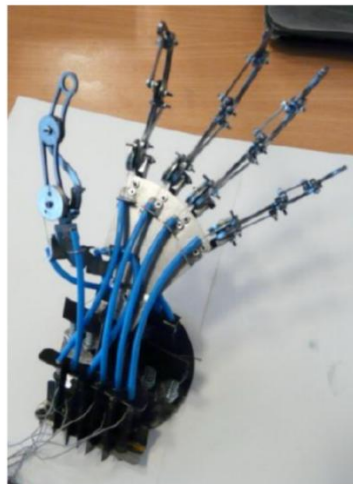
**Slika 3.** Primjena SMA legura u izradi aktuatora

SMA legure se također koriste za izradu mehanizama za premještanje platformi i pumpi za fluide, termostata, kontrolne opreme za zagrijavanje i hlađenje, uređaja za automatsko otvaranje prozora, za aktiviranje ventilatora u tvornicama, za otvaranje ventila hladnjaka u dizel kamionima i kontrolnih ventila u sustavima zagrijavanja toplim zrakom, kao i za brojne druge termomehaničke i termostatičke naprave. [7]

Neki tipovi SMA legura pokazuju svojstva biokompatibilnosti i biofunkcionalnosti, radi čega imaju veliku primjenu u biomedicini kao implatanti, stentovi, dentalni aparatići, itd. (slike 4, 5). Komercijalno najvažnija SMA legura je nitinol, Ni-Ti.

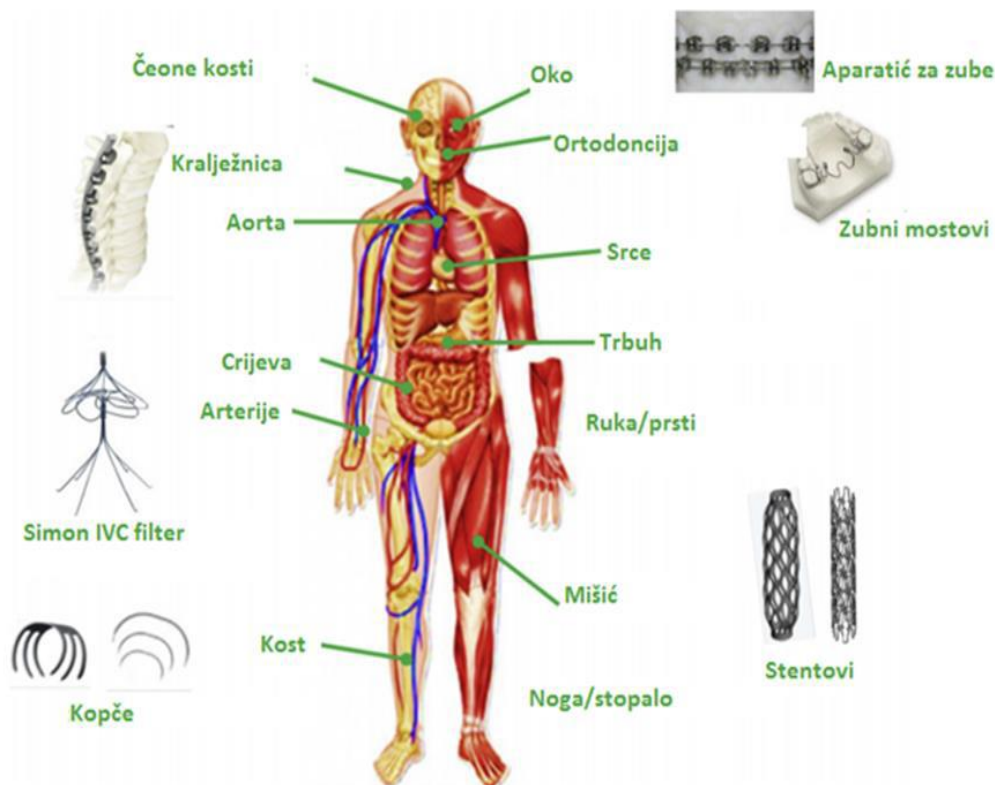


*Slika 4.* Primjer ugradnje stenta



*Slika 5.* Proteza ruke izrađena od legure Ni-Ti

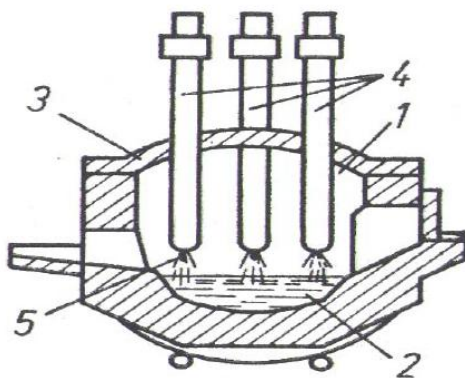
Na slici 6 je prikazano je na koji način se mogu SMA legure koristiti u području bioinženjerstva. [8]



**Slika 6.** Postojeća i potencijalna primjena SMA u biomedicini [9]

## 2.2. Načini pripreme legura s efektom prisjetljivosti oblika

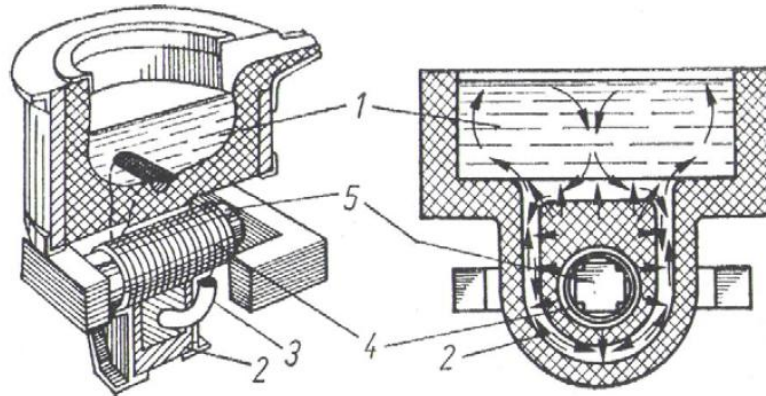
Legure s efektom prisjetljivosti oblika mogu se pripremiti različitim tehnikama, kao što su taljenje i ljevanje u kalup, sinteriranje, priprema filmova vakumskom depozicijom, toplinsko naštrcavanje, itd. Taljenje čistih metala ili predlegura može se provesti u elektrolučnoj peći ili indukcijskoj peći. Nakon pripreme legura, najčešće se vrši naknadna toplinska obrada materijala, kako bi se postigla zadovoljavajuća mikrostruktura i ciljana primjenska svojstva. *Elektrolučna peć* radi na principu taljenja metala električnim lukom koji nastaje između dviju elektroda. [10] Primjer klasične elektrolučne peći koja se najčešće koristi za pripremu čelika prikazana je na slici 7.



**Slika 7.** Prikaz elektrolučne peći (za proizvodnju čelika): 1 procesni prostor, 2 talina, 3 svod, 4 elektrode, 5 električni luk [10]

Prednost elektrolučnih peći je dobra kvaliteta taline, mali odgor, manje emisije i veći koeficijent toplinske iskoristivosti, iako troše velike količine električne energije. [10]

*Indukcijska peć* radi na principu prolaska izmjenične struje kroz zavojnicu, tj. primarnog svitka induktora, uslijed čega dolazi do stvaranja magnetskog polja i inducirane struje u sekundarnom svitku te zagrijavanja i taljenja metala. Prikaz indukcijske peći dan je na slici 8.



**Slika 8.** Prikaz indukcijske peći: 1 metal, 2 obloga, 3 kanal, 4 svitak, 5 jezgra [10]

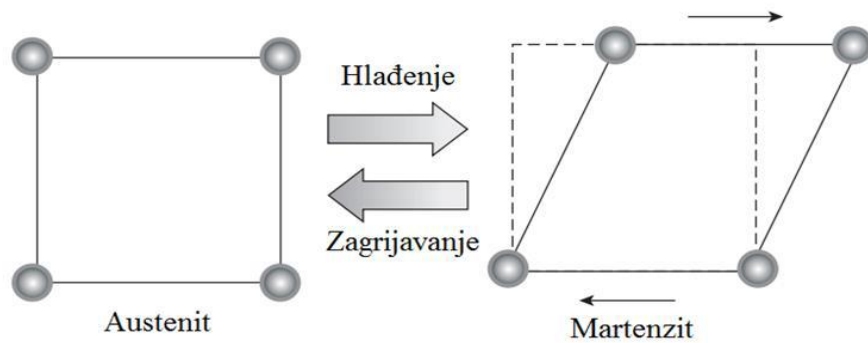
*Sinteriranje* se koristi pri pripremi legura s efektom prisjetljivošću oblika s ciljem dobivanja legura boljih mehaničkih svojstava kao posljedica manjih većina zrna, što se prvenstveno odnosi na legure na bazi bakra. [1] Najčešće se za proces kompaktiranja koriste tehnike izostatičkog prešanja, hladnog i toplog te injekcijskog prešanja.

*Toplinsko naštrcavanje* koristi se za pripremu SMA legura u obliku folija ili tuba, dok se mikro elektro-mehanički sustavi (MEMS) pripremaju uglavnom tehnikom depozicije. [1]

## 2.3. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika

### 2.3.1. Martenzitna transformacija

Martenzitna transformacija je bezdifuzijska transformacija pri kojoj dolazi do promjene kristalne strukture faza, a time i posljedično do promjene svojstava. Visokotemperaturna faza, austenit, uglavnom je kubične kristalne strukture, dok je martenzitna faza tetragonske, monoklinske ili ortorombične strukture. [8] Tijekom deformacije ne dolazi do difuzije atoma već samo do smične deformacije (slika 9).



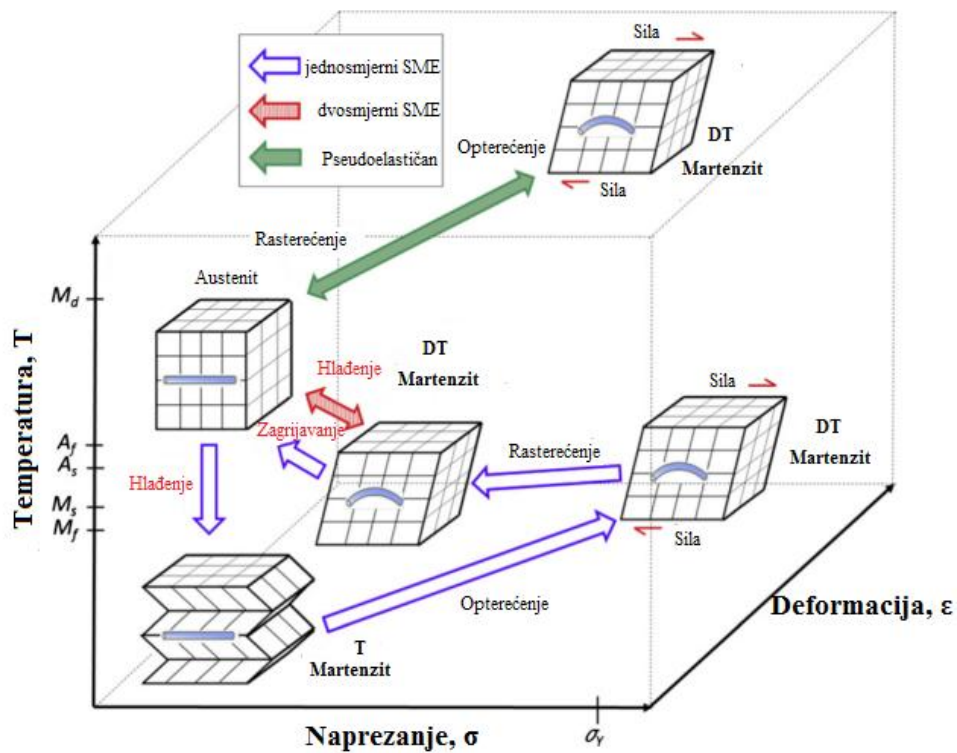
*Slika 9.* Shematski prikaz martenzitne transformacije [8]

Svaka kristalna struktura martenzita može imati različito usmjerenje. Nastale varijante u martenzitoj strukturi mogu se spojiti i zadržati u dva različita oblika: samoprilagođavajući martenzit i naprezanjem inducirani martenzit. [11]

Austenit i samoprilagođavajući martenzit koegzistiraju tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja. Između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita inducirano naprezanjem moguće je šest transformacija:

1. austenit se djelovanjem naprezanja transformira u naprezanjem inducirani martenzit
2. naprezanjem inducirani martenzit se nakon rasterećenja na visokim temperaturama transformira povratno u austenit
3. naprezanjem inducirani martenzit (varijanta k) se pri određenom naprezanju transformira u drugi naprezanjem inducirani martenzit (varijanta l)
4. samoprilagođavajući martenzit se pri određenom naprezanju transformira u naprezanjem inducirani martenzit
5. austenit se pri naprezanju transformira u naprezanjem inducirani martenzit
6. samoprilagođavajući martenzit se pri zagrijavanju transformira u austenit. [12]

Martenzitna transformacija može biti općenito termoelastične i netermoelastična. Netermoelastična transformacija javlja se u železnim legurama, dok SMA legure imaju termoelastičnu transformaciju, koja je uzrok efekta prisjetljivosti oblika (SE) i pseudoelastičnosti. Prikaz utjecaja temperature i naprezanja na strukturu i svojstva SMA legura dan je na slici 10.



Slika 10. Kristalne strukture i faze te svojstva SMA legura; ( T – samoprilagođavajući martenzitet, DT – naprezanjem inducirani martenzitet) [13]

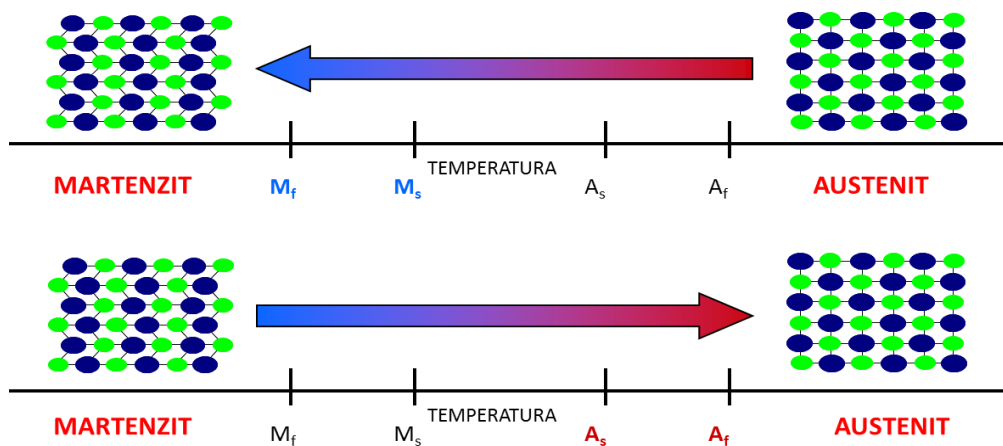
Primjena legura s efektom prisjetljivosti oblika definirana je temperaturama martenzitetne transformacije [14]:

$M_s$  – temperatura početka martenzitetne transformacije, °C

$M_f$  – temperatura završetka martenzitetne transformacije, °C

$A_s$  – temperatura početka austenitne transformacije, °C

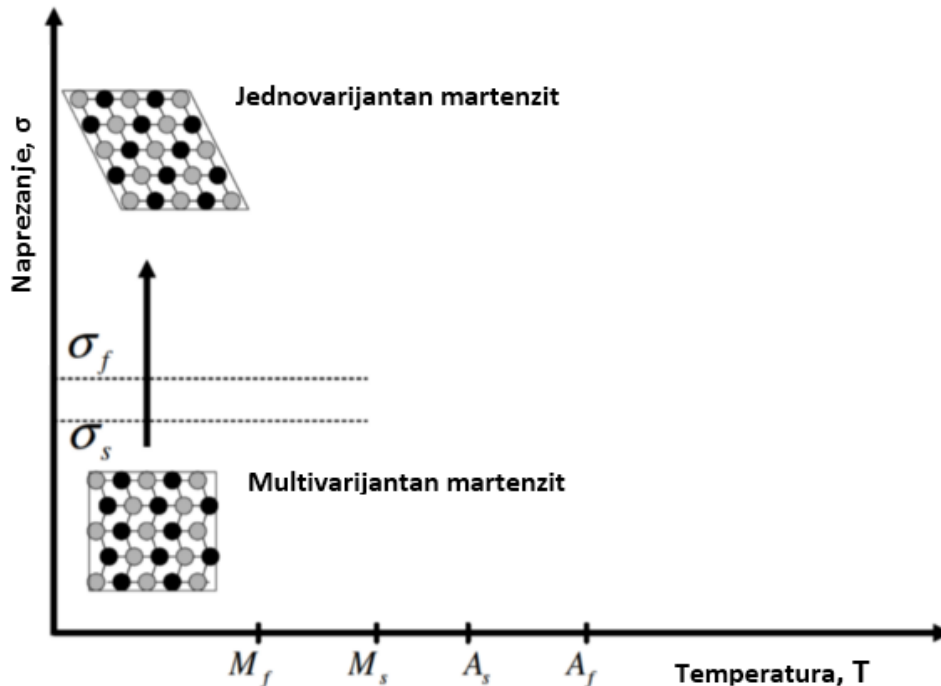
$A_f$  – temperatura završetka austenitne transformacije, °C.



Slika 11. Temperaturno inducirane fazne transformacije SMA

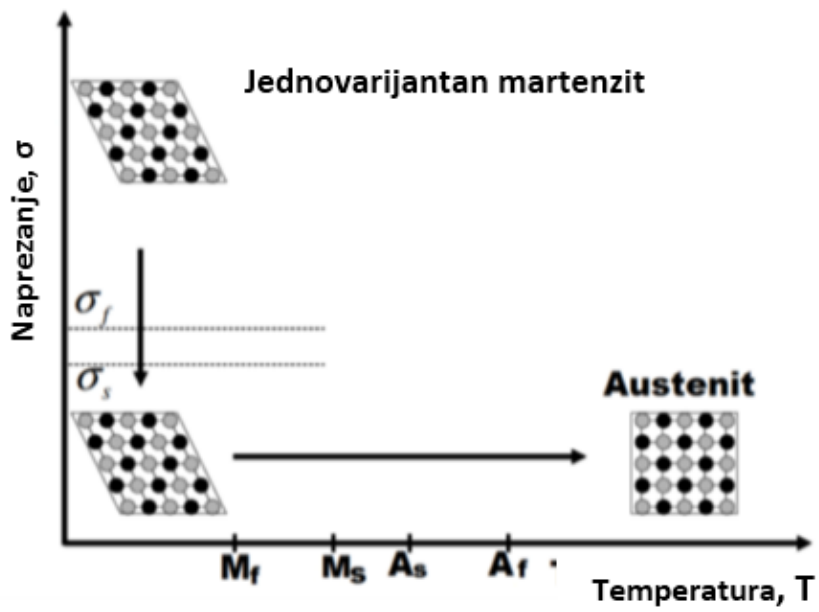
### 2.3.2. Efekt prisjetljivosti oblika (SE efekt)

Glavno svojstvo legura s efektom prisjetljivosti oblika je vraćanje u prethodno definirani oblik. Na slici 12. dan je prikaz SE efekta uz djelovanje napreznja pri niskoj temperaturi, pri čemu dolazi do promjene multivarijantnog martenzita u jednovarijantni, pri čemu se novi oblik zadržava i nakon prestanka djelovanja napreznja. [15] Zagrijavanjem SMA legure iznad temperature  $A_f$  rezultirat će povratnom transformacijom, od jednovarijantnog martenzita u austenit, pri čemu dolazi do potpunog povrata oblika (slika 13). Hlađenjem ispod temperature  $M_f$  dolazi ponovo do formiranja multivarijantnog martenzita. Napreznje koje se primjenjuje mora biti dovoljno veliko da inicira promjenu iz jednog oblika martenzita u drugi. Minimalno napreznje označava se kao početno napreznje ( $\sigma_s$ ), a napreznje potrebno za kompletnu promjenu u jednovarijantni martenzit označava se kao konačno napreznje ( $\sigma_f$ ). Kada se materijal hladi uz napreznje veće od  $\sigma_s$  iz austenitne faze dolazi do direktne transformacije u jednovarijantni martenzit, uz promjenu oblika. Ponovno zagrijavanje materijala rezultirat će povratom oblika uz konstantno djelovanje napreznja (slika 14). [1] Primjer SE efekta za Ni-Ti leguru dan je na slici 15.

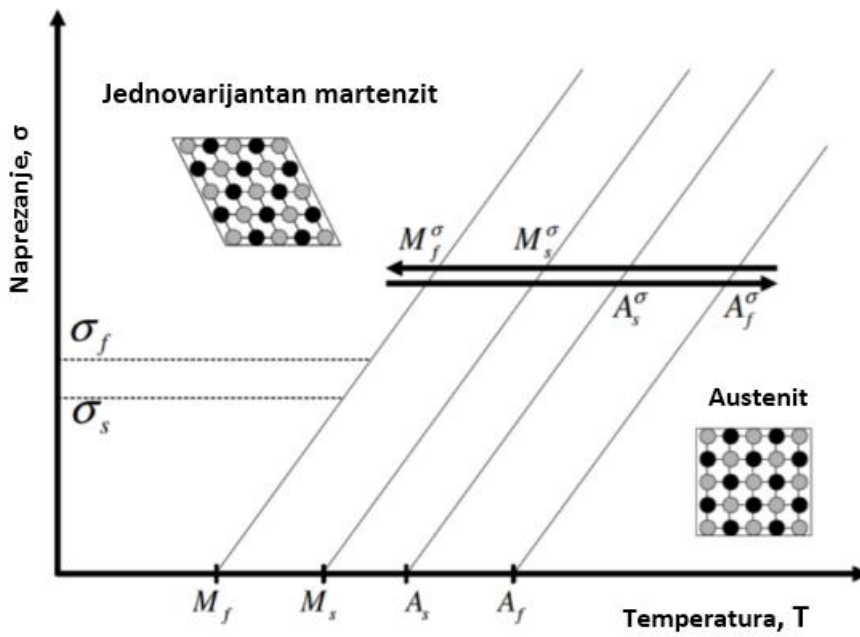


Slika 12. SE efekt uz djelovanje napreznja

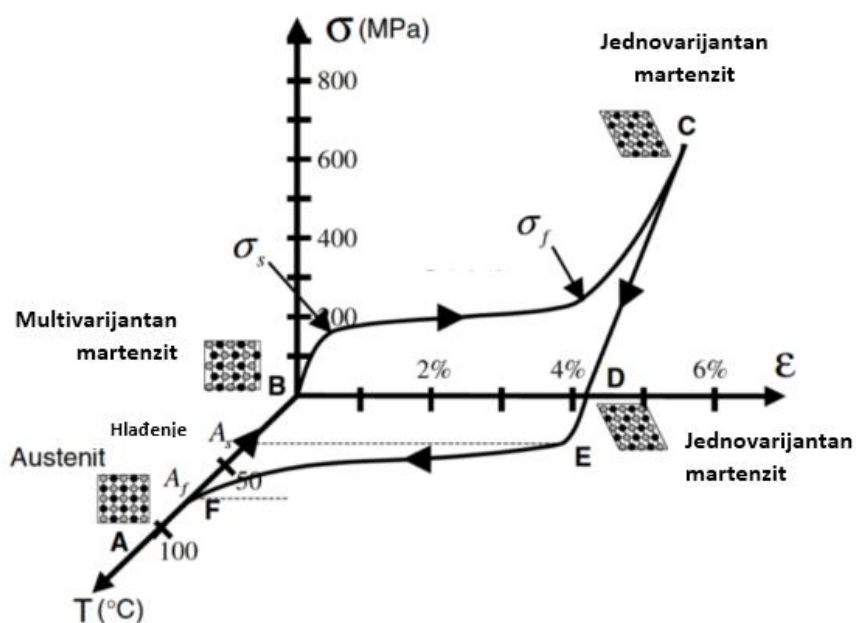




Slika 13. SE efekt nakon prestanka djelovanja naprezanja i zagrijavanja iznad  $A_f$



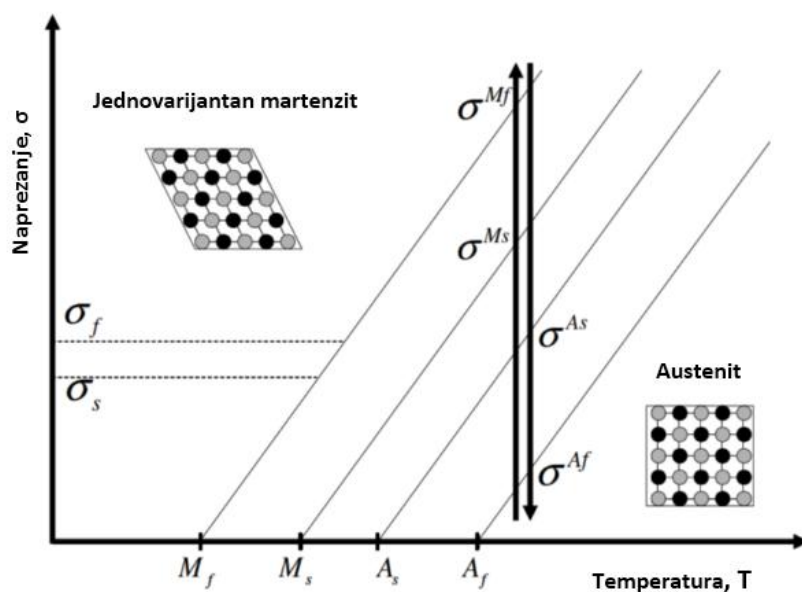
Slika 14. Temperaturno inducirana transformacija uz djelovanje naprezanja



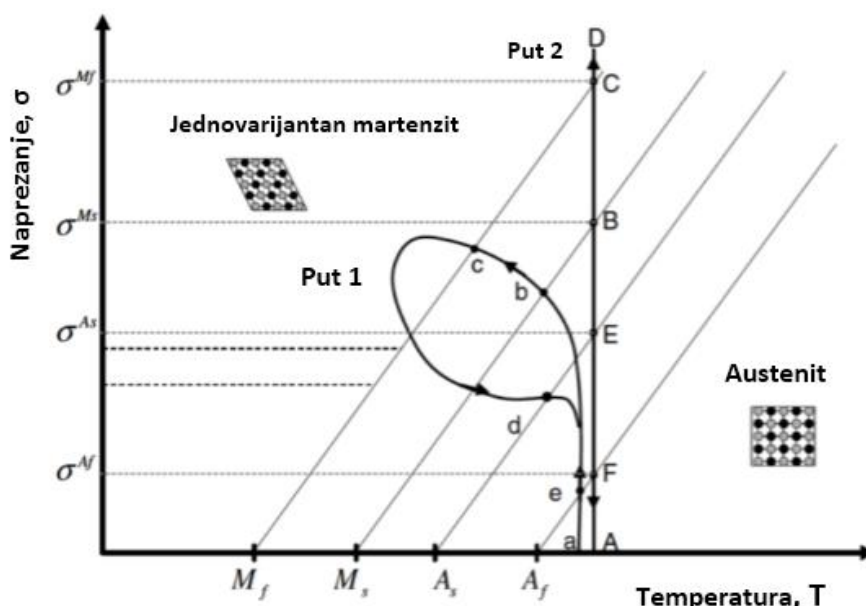
Slika 15. Naprezanje-deformacija-temperatura dijagram za Ni-Ti leguru [15]

### 2.3.3. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost se opisuje kao sposobnost materijala kojom uz primjenu termomehaničkog opterećenja nastaje martenzitivna faza. Odvija se na temperaturama većim od temperature završetka austenitne transformacije  $A_f$  tj. u području u kojemu je austenitna faza stabilna. Iz stabilnog austenita primjenom termomehaničkog opterećenja nastaje naprezanjem inducirani martenzitet pri konstantnoj temperaturi. [11] Kada se naprezanje i rasterećenje odvija iznad temperature  $A_s$ , tada se materijal samo djelomično oporavi od deformacije. Kada se naprezanje i rasterećenje odvija iznad temperature  $A_f$ , tada se materijal potpuno oporavlja od deformacije nakon rasterećenja. Struktura ovog martenzita je stabilna samo uz konstantnu primjenu sile, a prestankom djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitivnu fazu (slike 16, 17).



Slika 16. Prikaz efekta pseudoelastičnosti SMA legura



Slika 17. Mogući načini postizanja pseudoelastičnog efekta

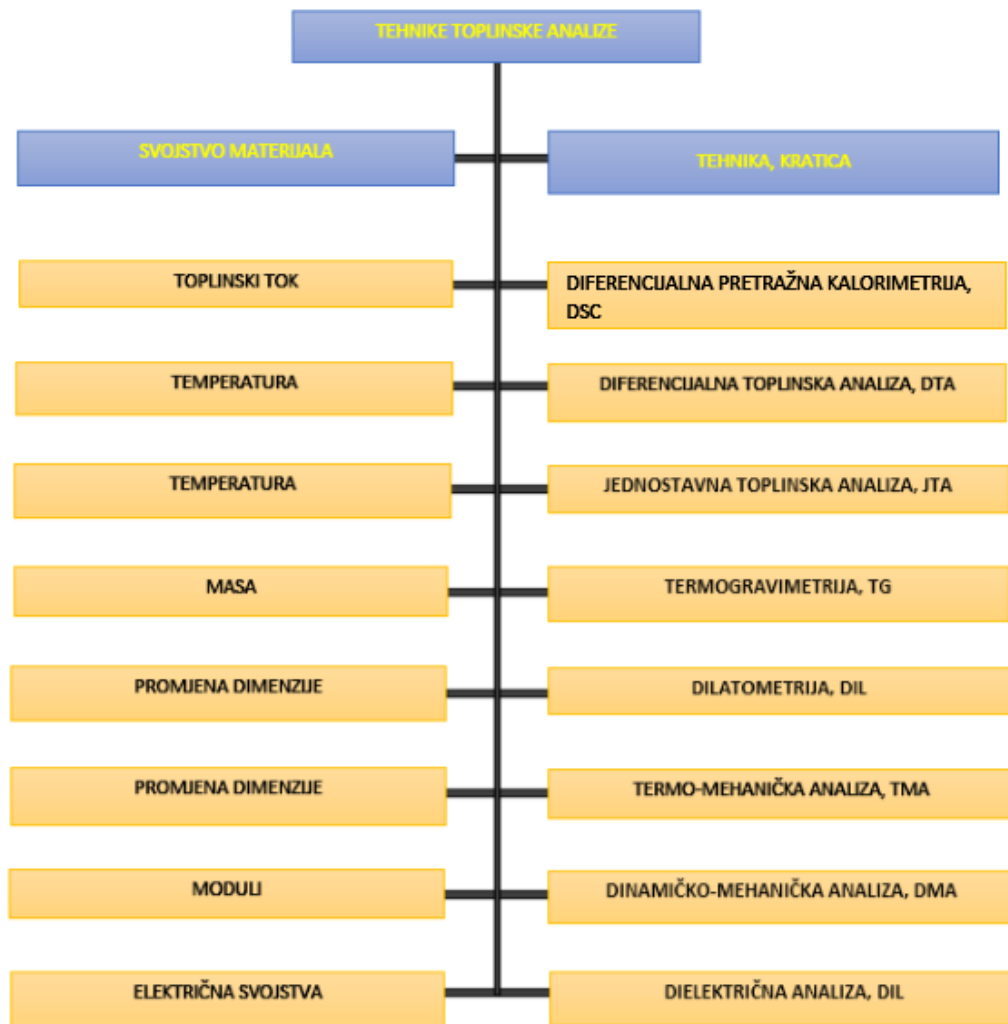
Tijekom cijelog pseudoelastičnog ciklusa fazne transformacije javlja se energijska histereza koja je vidljiva na dijagramu naprezanja i deformacije. Dijagram se dobiva mehaničkim ispitivanjem i pokazuje makroskopsko ponašanje pseudoelastičnosti kod legura s prisjetljivosti oblika pri konstantnoj temperaturi. Kada vrijednost naprezanja dosegne vrijednost temperature  $M_f$  dolazi do kraja martenzitivne transformacije. Daljnje povećanje naprezanja ne uzrokuje transformacije već samo elastičnu deformaciju. [16]

### 2.3.4. Prigušna svojstva SMA legura

Legure s efektom prisjetljivosti oblika pokazuju vrlo dobra prigušna svojstva u odnosu na druge materijale. Prigušna svojstva označavaju sposobnost materijala da apsorbira energiju, odnosno prevođenje mehaničke u toplinsku energiju. Uslijed trenja koje se javlja tijekom transformacije između austenita i martenzita, i stvaranja raznih varijanti martenzita dolazi do gubitka energije. Gubitak energije vezan je uz mobilnost martenzit/martenzit i austenit/martenzit međufaza, stvaranja defekata, dislokacija te je definiran ukupnim termomehaničkim procesom.

## 2.4. Tehnike određivanja temperatura transformacija i svojstava SMA legura

Temperature transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika određuju se prvestveno tehnikama toplonske analize. Na slici 18 dan je prikaz najbitnijih tehnika toplinske analize, kojima je zajedničko praćenje nekog od fizikalnih svojstava materijala s promjenom temperature.



Slika 18. Podjela tehnika toplinske analize

### 2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

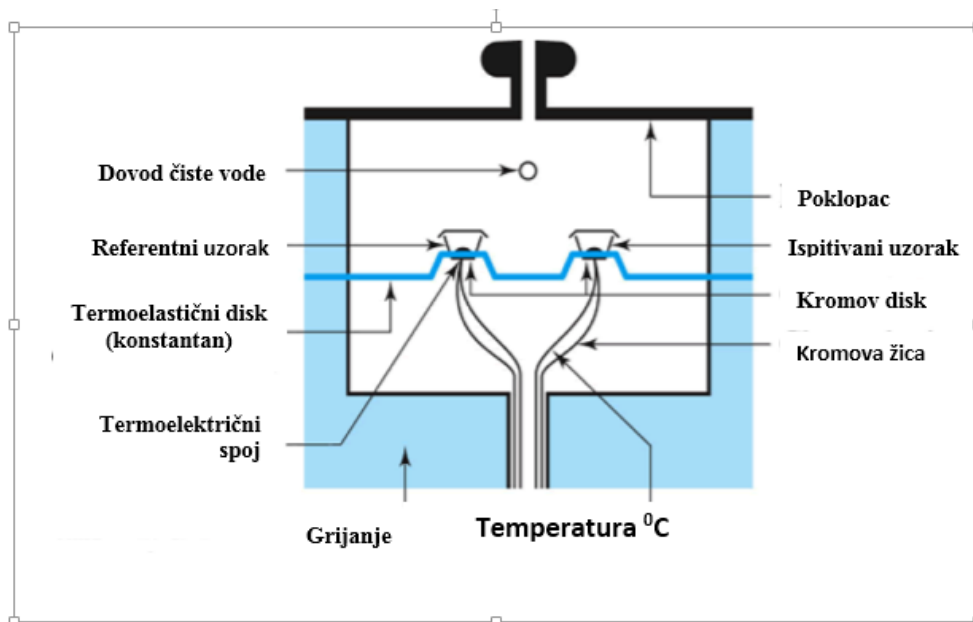
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala temperaturnom programu i definiranoj atmosferi. [17] Ova tehnika omogućuje određivanje temperatura faznih transformacija u materijalu, entalpija faznih transformacija te kinetiku procesa.

Prednost tehnike je uporaba malih masa uzorka za ispitivanje, svega 20-150 mg. [17]

S obzirom na princip rada razlikuju se tri osnovna tipa DSC analizatora:

- 1) Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar,
- 2) Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom,
- 3) Visokorezolucijski kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar [17]

Osnovni princip rada DSC uređaja s toplinskim tokom (slika 19) je istovremeno zagrijavanje uzorka koji se mjeri i referentnog materijala u pećnici u inertnoj atmosferi. Toplina se sa grijača prenosi vodljivim diskom do obje posudice te se mjernim osjetilima prati promjena toplinskog toka pri prolazu materijala kroz transformaciju.



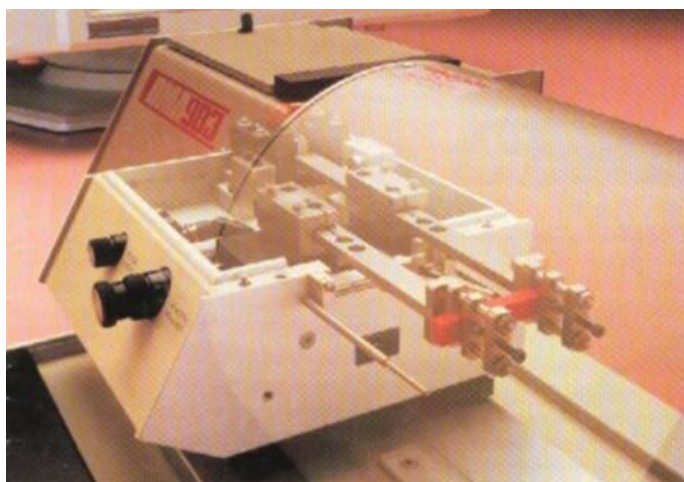
*Slika 19.* Shematski prikaz DSC uređaja s toplinskim tokom

### 2.4.2. Diferencijalna toplinska analiza (DTA)

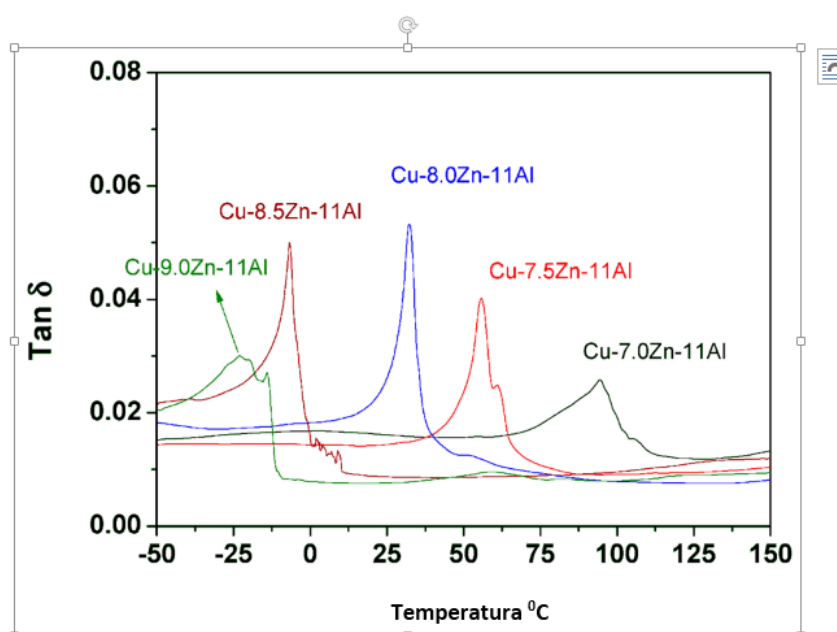
Diferencijalna toplinska analiza (DTA) je vrlo slična tehnika diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji, no kod ove tehnike prati se razlika temperatura između ispitivanog i referentnog materijala tijekom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja u inertnoj atmosferi.

### 2.4.3. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza (slika 20) je tehnika koja omogućuje praćenje temperatura transformacija SMA legura ali i njihovih prigušnih svojstava. Tijekom DMA analize uzorak se podvrgava cikličkom naprežanju, uz istovremeno zagrijavanje materijala konstantnom brzinom. Osnovni parametri koji se prate su primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane ( $E'$ ), modul gubitka ( $E''$ ) i kut faznog pomaka ( $\tan\delta$ ). Temperature transformacija očitavaju se kao infleksija krivulje modula pohrane, odnosno temperatura pika modula gubitka i kuta gubitka. Kut gubitka također daje informaciju o prigušnim svojstvima legura, odnosno uvid u njihovu sposobnost apsorpiranja energije. [17] Primjer određivanja prigušnih svojstava Cu-Zn-Al legura s efektom prisjetljivosti oblika na DMA uređaju dan je na slici 21.



Slika 20. Dinamičko-mehanički analizator, TA DMA 983



Slika 20. Ovisnost kuta faznog pomaka o temperaturi za Cu-Zn-Al leguru

#### 2.4.4. Dilatometrija (DIL)

Tehnikom dilatometrije (DIL) prati se linearna promjena dimenzije materijala, odnosno duljine uzorka, koja nastaje tijekom zagrijavanja.

Dilatometar (slika 21) radi tako što se između dva dijela, od kojih je jedan fiksni, smješta cilindrični uzorak. Drugi dio uređaja je pomičan i povezan sa osjetilom pomaka, linearnim varijabilnim diferencijalnim transformatorom (LVDT), kojim se prati promjena duljine uzorka tijekom njegova zagrijavanja ili hlađenja.



*Slika 21.* Dilatometar, NETZSCH

#### 2.5. Termodinamičko modeliranje

Za praćenje i kontrolu kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava metalnih materijala te razumijevanje mikrostrukture i funkcionalnih svojstava materijala potrebno je poznavati fazni dijagram višekomponentnih legura u ravnotežnim uvjetima. [18] Tako je i za sustave koji čine SMA legure također potrebno utvrditi mehanizam skrućivanja i ravnotežu faza, iako je sam martenzit metastabilna faza.

Termodinamičko modeliranje provodi se programom Thermo-Calc na osnovu CALPHAD metode, koja se temelji na minimizaciji slobodne Gibbsove energije za svaku komponentu sustava i svaku fazu. TCW programom određuju se temperaturni intervali stabilnosti pojedinih faza u ravnotežnim uvjetima. Kvalitetan proračun ternarnih sustava temelji se na korištenju optimiziranih termodinamičkih podataka za binarne sustave i ternarni sustav. Mnogi sustavi ternarnih komponenata SMA legura nisu kvalitetno termodinamički opisani optimiziranim eksperimentalnim podacima te proračun faznog dijagrama predstavlja izazov u termodinamičkom modeliranju. [17] Jedan od takvih sustava, vrlo značajan sustav SMA legura su legure na bazi bakra, osobito Cu-Al-Mn legura, no ovaj ternarni sustav ima kvalitetno opisane termodinamičke podatke samo u korneru bogatom bakrom. [17]

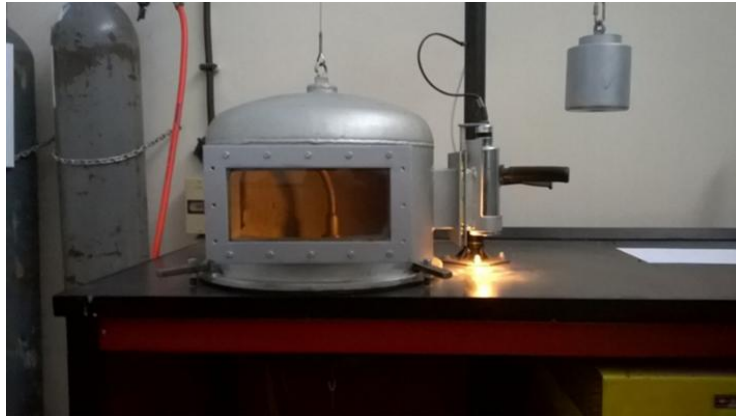
#### 2.6. Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika

Cu-Al-Mn legure pokazuju bolja svojstva u odnosu na druge legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra, s obzirom na njihovu veliku duktilnost i sposobnost hladne obradivosti. Ova svojstva postižu se dodavanjem mangana u osnovnu Cu-Al leguru. [19] Dodatkom mangana u ternarnu leguru Cu-Al-Mn, dolazi do proširenja  $\beta$ -faze, dok sadržaj aluminija znatno utječe na temperaturu faznih transformacija. Do sniženja temperatura fazne transformacije Cu-Al-Mn legura dolazi također dodavanjem Sn, Ni, Ag, Co, Ti, dok se povisuje dodavanjem Au, Zn i Si. [20] S obzirom na visoku cijenu NiTi legura, one se sve više zamjenjuju upravo Cu-Al-Mn legurama. [21]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Taljenje u elektrolučnoj peći i lijevanje Cu-Al-Mn legure

U radu je pripremljena ternarna legura sastava Cu- (8-9) % mas. Al- (9-10) % mas. Mn, na 2 različita načina: taljenjem u elektrolučnoj peći te kontinuiranim lijevanjem. Na slici 22 prikazana je elektrolučna peć u kojoj su taljeni čisti metali bakar, aluminij i mangan visoke čistoće (Cu 99.9, Mn 99.8 % i Al 99.5 %).



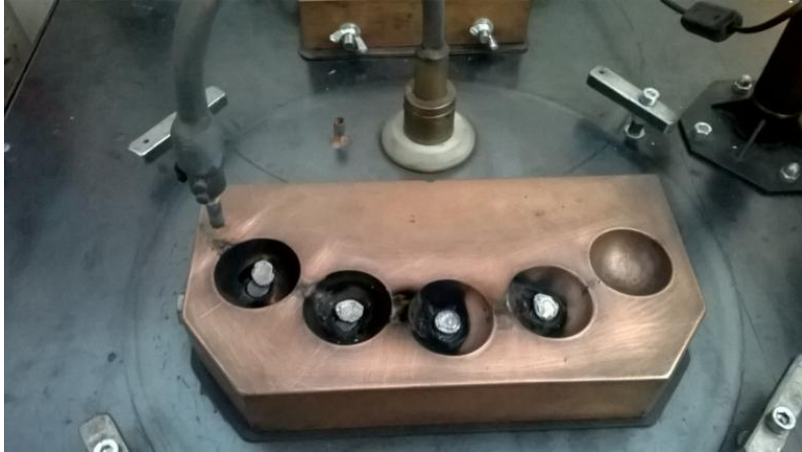
*Slika 22.* Elektrolučna peć

Metali su rastaljeni električnim lukom u bakrenom kalupu (slika 23) u atmosferi argona, kako bi se izbjegla oksidacija metala. Prije samog taljenja, sustav je vakumiran 2 x i propuhivan argonom kroz 15 minuta. Uzorci su pretaljivani 5 x kako bi se postigla što bolja homogenizacija materijala (slika 24.).



*Slika 23.* Odvagani čisti metali u bakrenom kalupu i grafitna elektroda





**Slika 24.** Fotografija uzorka Cu-Al-Mn legure nakon pretaljivanja

Dobiven uzorak legure stavljen je u kalup za lijevanje, promjera 6 mm i duljine 2,5 cm te je rastaljen električnim lukom (slika 25.). U konačnici je nakon lijevanja i hlađenja dobiven cilindrični uzorak Cu-Al-Mn legure (slika 26.).



**Slika 25.** Kalup za lijevanje cilindričnih uzoraka



**Slika 26.** Izliveni uzorak Cu-(8-9)% mas. Al-(9-10)% mas. Mn legure

### 3.2. Kontinuirano lijevanje Cu-Al-Mn legure

Cu-(8-9)% mas. Al-(9-10)% mas. Mn legura pripravljena je također taljenjem u vakuumskoj indukcijskoj peći te kontinuirano lijevana u šipku promjera 8 mm (slike 27,28). Lijevanje šipke provedeno je nakon pretaljivanja prethodno pripremljenog ingota dimenzija  $\varnothing 110 * 180$  mm. Taljenje je provedeno pri temperaturi od  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uz vakuum  $(2 - 4) \times 10^{-1}$  mbar. Tlak zaštitne atmosfere argona je iznosio oko 500 mbar tijekom lijevanja, a brzina lijevanja je iznosila 290 mm/min. Dobivena šipka Cu-Al-Mn legure prikazana je na slici 29.



*Slika 27.* Vakuumska indukcijska peć sa zaštitnom atmosferom argona



*Slika 28.* Fotografija izvlačenja šipke legure pri kontinuiranom lijevanju



*Slika 29.* Dobivena šipka Cu-Al-Mn legure

### 3.3. Toplinska obrada i naglo hlađenje uzoraka

Nakon lijevanja, pripremljeni uzorci Cu-Al-Mn legure homogenizirani su u elektrootpornoj peći na temperaturi 900 °C kroz 30 minuta te nakon toga naglo ohlađeni u vodi sobne temperature.

### 3.4. Metalografska priprema uzoraka

Uzorci Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju i nakon kaljenja, uloženi su u vodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja pod visokom temperaturom i tlakom pomoću uređaja Buehler Simplimet 1000 (slika 30).



*Slika 30.* Uređaj za toplo ulijevanje Buehler Simplimet 1000

Uzorci su potom brušeni i polirani na uređaju Buheler „Phoenix Beta“ (slika 31). Brušenje je provedeno na različitim granulacijama papira (od 120 do 1200x) uz stalnom hlađenju vodom. Nakon poliranja provedeno je nagrizanje uzoraka otopinom 2,5 g  $\text{FeCl}_3$  + 48 mL metanola + 10 mL HCl u vremenu od tri sekunde, kako bi se razvila mikrostruktura (slika 32.).



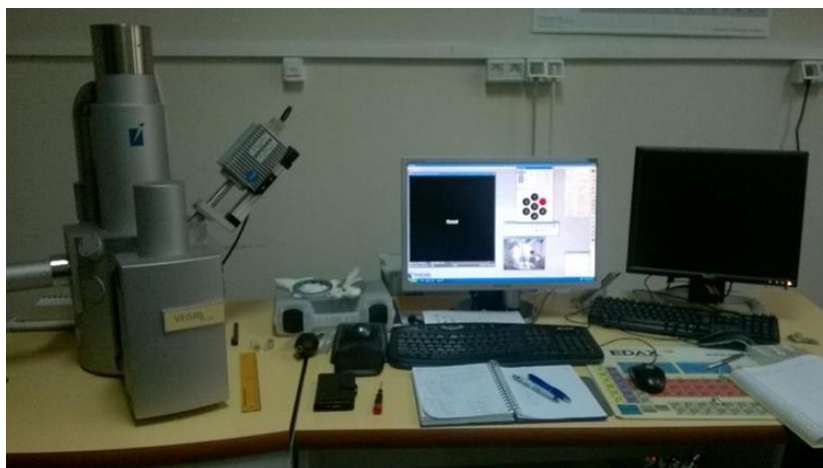
*Slika 31.* Uređaj za brušenje i poliranje Buheler „Phoenix Beta“



*Slika 32.* Uzorci Cu-Al-Mn legure uliveni u masu te nagriženi

### 3.5. Pretražna elektronska mikroskopija

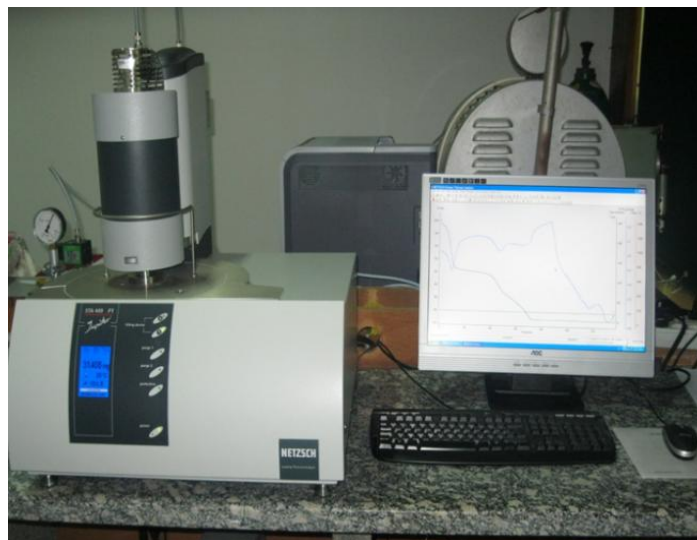
Ispitivanja mikrostrukture provedena su na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) TESCAN VEGA 5136 MM (slika 33.), uz 10 kV i pri različitim povećanjima. U radu su prikazane mikrofotografije pri povećanju 2000x.



*Slika 33.* Skenirajući elektronski mikroskop TESCAN VEGA 5136 MM

### 3.6. Toplinska analiza Cu-Al-Mn legura

Temperature transformacije ispitivanih legura određene su smultanom toplinskom analizom, koja kombinira dvije tehnike analize, diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC) i termogravimetriju (TG). Dinamička ispitivanja provedena su u temperaturnom području od 25 °C do 700 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C /min, u atmosferi argona na uređaju STA NETZSCH Jupiter 449 (slika 34.). Ispitivanja su također provedena pri nižim temperaturama, u području od -50 °C do 250 °C, uz istu brzinu zagrijavanja, u atmosferi dušika na uređaju DSC Mettler-Toledo 822e (slika 35).



*Slika 34.* Uređaj za simultanu toplinsku analizu, STA DSC/TG NETZSCH



*Slika 34.* Diferencijalni pretražni kalorimetar, MDSC Mettler-Toledo

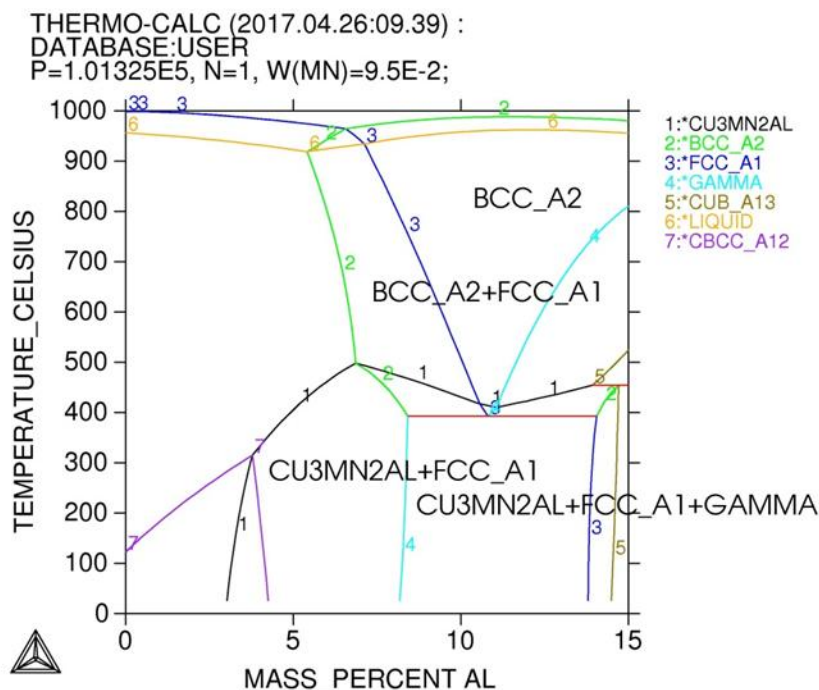
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Termodinamičko modeliranje

Termodinamičko modeliranje provedeno je programom Thermo-Calc, kojim je na osnovu sastava Cu-Al-Mn legure određen fazni dijagram u ravnotežnim uvjetima. Za proračun su korišteni podaci čistih metala prema bazi SGTE [22], binarne podsustave Cu-Al, Al-Mn i Cu-Mn te optimizirane podatke za ternarni sustav Cu-Al-Mn. [23] Faze korištene u proračunu ternarnog sustava dane su u tablici 1.

**Tablica 1.** Termodinamički podaci faza uzetih u obzir pri termodinamičkom proračunu

Faza	Naziv faze u TD bazi podataka	Pearson oznake
Talina	L	-
fcc (Cu)	FCC_A1	cF4
$\beta$	BCC_A2 $\neq$ 1	CI2
$\gamma$	GAMMA	cF4
$\tau_3$	Cu <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> Al	cF24



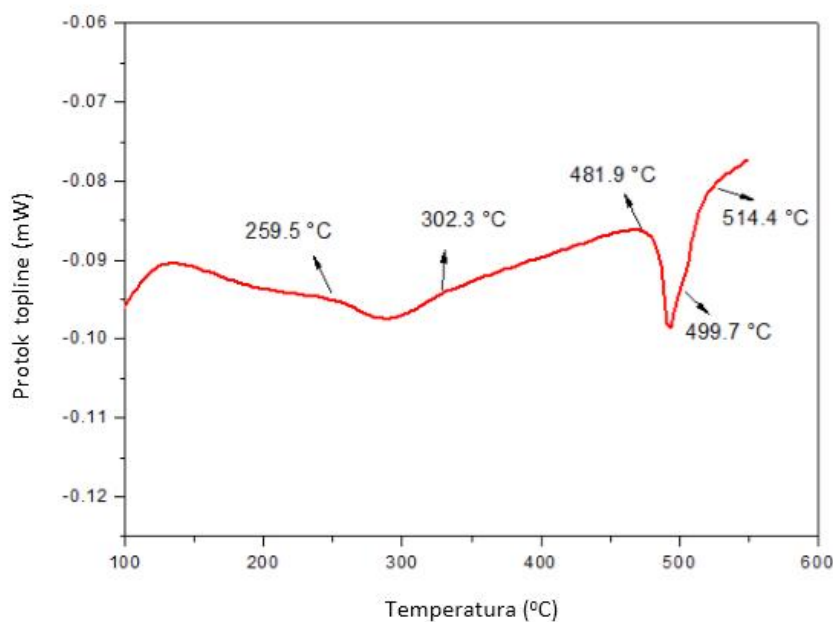
output by user gost on 2017.04.26:09.39

**Slika 35.** Izračun faznog dijagrama za leguru Cu-Al-Mn leguru

Dobiveni fazni dijagram prikazan je na slici 35. Može se vidjeti da za ispitivani sastav legure skrućivanjem dolazi do izlučivanja  $\beta$  faze ispod 1000 °C.  $\beta$  faza je visokotemperaturna faza, iz koje naglim hlađenjem legure dolazi do stvaranja martenzitne strukture,  $\beta'$ . U ravnotežnim uvjetima, daljnjim hlađenjem izlučuje se  $\alpha$  faza pri  $T = 780$  °C te  $\tau_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$ , faza pri  $T = 480$  °C. Pri 393 °C javlja se eutektoidna reakcija, i kruta otopina  $\alpha + \gamma + \tau_3$  stabilna je do sobne temperature. S obzirom da je  $\beta$  faza stabilna u širokom temperaturnom području, od eutektoidne reakcije do cca 1000 °C, homogenizacija uzoraka provedena je pri 900 °C, kako bi se legura stabilizirala u jednofaznom području te je zatim naglo zakaljena.

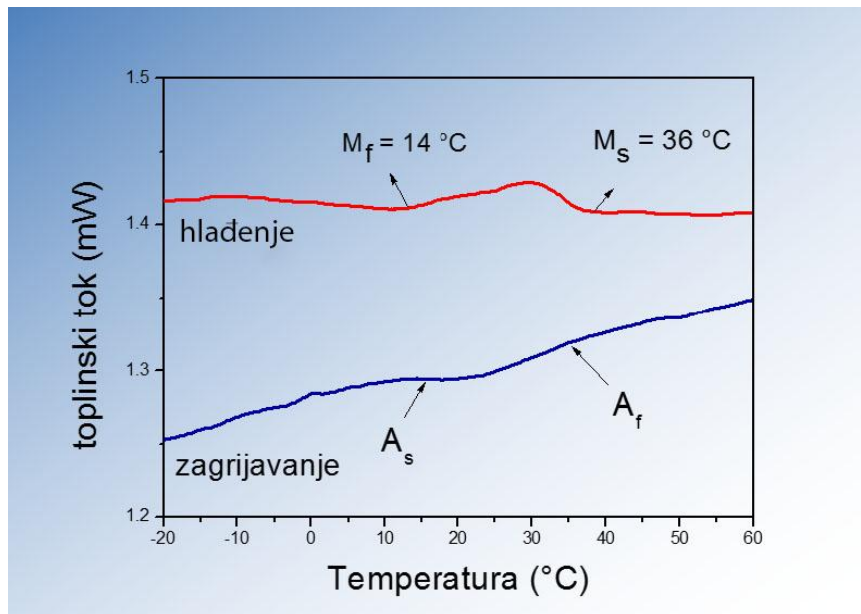
#### 4.2. Toplinska analiza Cu-Al-Mn legura

Rezultati DSC analize za leguru pripremljenu kontinuiranim lijevanjem, u lijevanom stanju, pri temperaturama iznad sobne temperature dani su na slici 36. Pri temperaturi od 259.5 °C može se vidjeti taljenje  $\alpha$ -faze, dok se pri temperaturama od 482 °C i 499.7°C mogu vidjeti prijelazi vezani uz transformacije uređenja  $\beta$ -faze. Pri 482 °C dešava se promjena  $\beta_1$  ( $L_{21}$ )  $\rightarrow$   $\beta_2$  ( $B_2$ ), a pri temperaturi 499.7°C  $\beta_2$  ( $B_2$ )  $\rightarrow$   $\beta_2$  ( $A_2$ ).

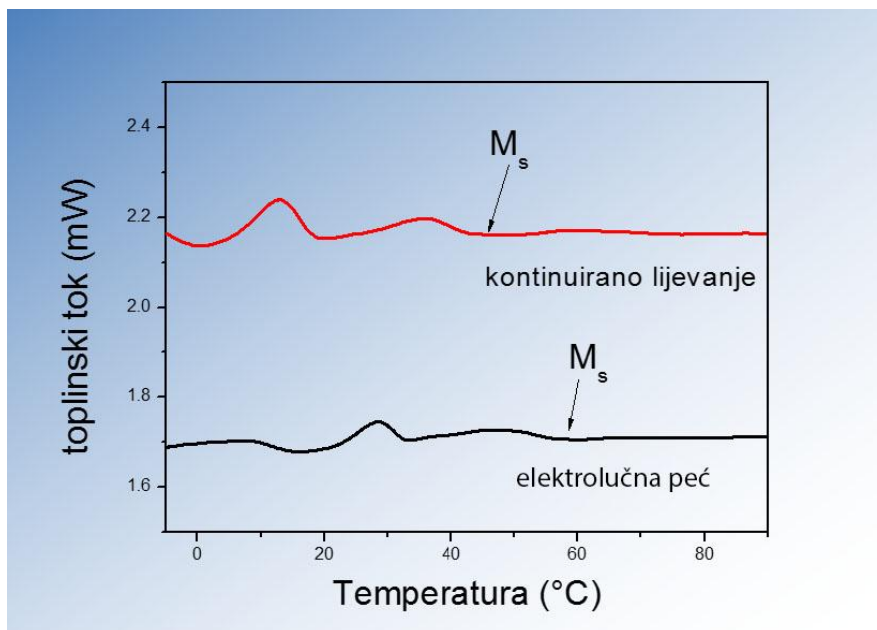


**Slika 36.** DSC krivulja zagrijavanja kontinuirano lijevane Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju

Kontinuirano lijevana Cu-Al-Mn legura u lijevanom stanju, pri niskim temperaturama mjerenja pokazuje na krivulji zagrijavanja austenitnu transformaciju, s početkom pri  $T = 15$  °C i završetkom pri  $T = 36$  °C (slika 37., tablica 2). Martenzit se počinje formirati pri temperaturi 36 °C a završetak transformacije je na temperaturi 14 °C (slika 37., tablica 2.).



*Slika 37.* DSC krivulje kontinuirano lijevane Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju



*Slika 38.* DSC krivulje hlađenja Cu-Al-Mn legura dobivenih različitim tehnologijama nakon toplinske obrade

Nakon toplinske obrade, DSC analiza kontinuirano lijevane legure pokazuje da dolazi do stvaranja više egzotermnih pikova na krivulji hlađenja, što ukazuje na mogućnost stvaranja više martenzitnih struktura uslijed homogenizacije i kaljenja materijala (slika 38.). Također, nakon toplinske obrade i kaljenja Cu-Al-Mn legure dobivene taljenjem u elektrolučnoj peći dolazi do pojave više martenzitnih struktura u materijalu, prema DSC analizi, što bi svakako



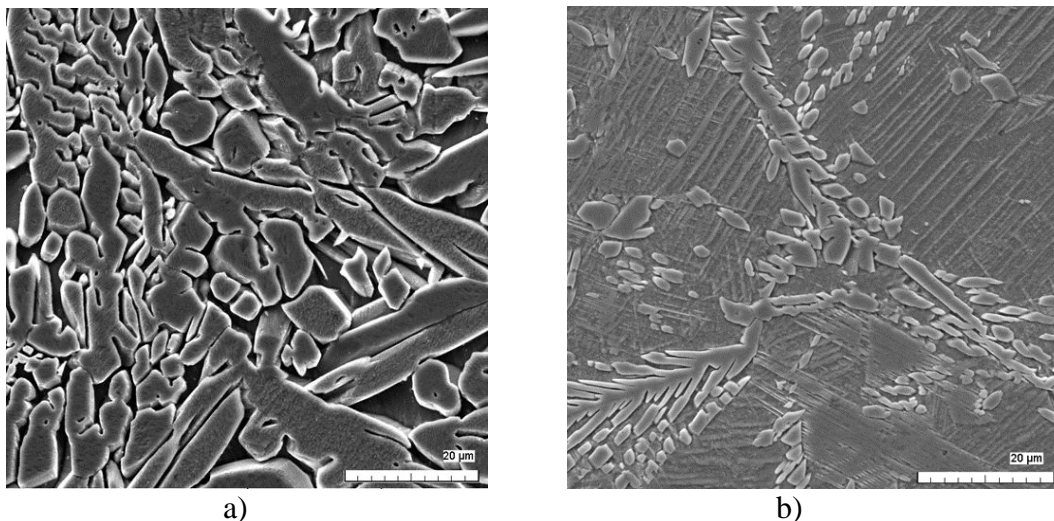
trebalo dodatno potvrditi XRD analizom (slika 38.). Nakon toplinske obrade, nema velike razlike u temperaturama početka i završetka martenzitne transformacije kod obje legure (tablica 2).

**Tablica 2.** Temperature faznih transformacija za Cu-Al-Mn legure

Cu-Al-Mn legura	Lijevano stanje, hlađenje, $M_s - M_f$ [°C]	Lijevano stanje, zagrijavanje, $A_s - A_f$ [°C]	Nakon toplinske obrade, hlađenje, $M_s - M_f$ [°C]	Nakon toplinske obrade, zagrijavanje, $A_s - A_f$ [°C]
Kontinuirano lijevanje	36 - 14	15 - 36	46 - 21 19 - 0	48 - 51
Elektrolučna peć	/	/	53 - 32 32 - 18 18 - (-5)	10 - 40

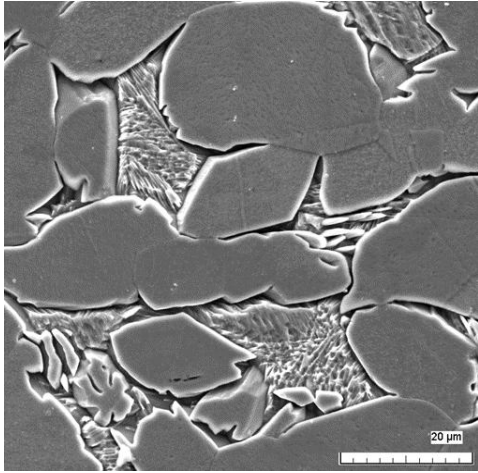
#### 4.3. Analiza mikrostrukture Cu-Al-Mn legure

SEM analiza uzoraka u lijevanom stanju pokazala je da uzorci pripremljeni u elektrolučnoj peći nakon lijevanja pokazuju dvofaznu,  $\alpha+\beta$ , strukturu (slika 39a), dok legura dobivena kontinuiranim lijevanjem pokazuje već u lijevanom stanju djelomično formiranje martenzita (slika 39b).

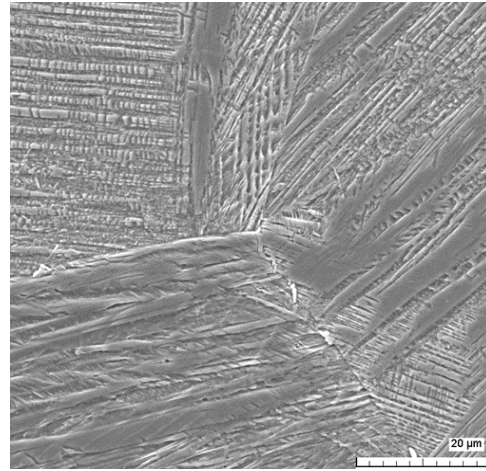


**Slika 39.** Mikrografije Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju, pripremljene: a) u elektrolučnoj peći, b) kontinuiranim lijevanjem; povećanje 2000x

Nakon homogenizacije oba uzorka ternarne legure pri 900 °C i kaljenja, došlo je do promjene mikrostrukture (slika 40.). Legura pripravljena u elektrolučnoj peći pokazuje tek naznaku početka formiranja martenzita između granica zrna  $\alpha$  faze (slika 40a), a kontinuirano lijevana legura pokazuje potpuno formiranu martenzitnu strukturu, i to igličastog i V-tipa (slika 40b).



a)



b)

**Slika 40.** Mikrografije Cu-Al-Mn legure nakon kaljenja, pripravljene: a) u elektrolučnoj peći, b) kontinuiranim lijevanjem; povećanje 2000x

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata eksperimentalnih ispitivanja uzoraka Cu-(8-9% mas.) Al-(9-10% mas.) Mn legura s efektom prisjetljivošću oblika, pripremljenih različitim tehnologijama može se zaključiti:

- termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legure pokazalo je postojanje krute eutektoidne otopine  $\alpha+\gamma+\tau_3$  pri sobnoj temperaturi, tijekom skrućivanja u ravnotežnim uvjetima
- kontinuiranim lijevanjem uspješno je pripremljena šipka Cu-Al-Mn legure s efektom prisjetljivosti oblika, koja već u lijevanom stanju pokazuje djelomičnu martenzitnu strukturu, a nakon toplinske obrade potpuno formiranu martenzitnu fazu
- DSC analiza je pokazala da su temperature početka i završetka martenzitne transformacije kontinuirano lijevane legure u lijevanom stanju  $M_s=36\text{ °C}$  i  $M_f=14\text{ °C}$ , a austenitne transformacije  $A_s=15\text{ °C}$  i  $A_f=36\text{ °C}$
- nakon toplinske obrade dolazi do formiranja više martenzitnih struktura kod kontinuirano lijevane legure, s temperaturama početka  $M_s=46\text{ °C}$  i  $M_f=0\text{ °C}$
- legura Cu-Al-Mn pripremljena u elektrolučnoj peći tek nakon toplinske obrade pokazuje djelomično formiranje martenzita, uz temperaturu početka martenzitne transformacije  $M_s=53\text{ °C}$
- kontinuirano lijevanje se prema svim rezultatima pokazalo kao bolja tehnologija pripreme legura s prisjetljivošću oblika Cu-Al-Mn

## 6. LITERATURA

1. C. Naresh, Shape memory alloys: a state of art review 149, 2016
2. T.H.Grgurić, D. Manasijević, S. Kožuh, I. Ivanić, I. Anžel, B. Kosec, M. Bizjak, E. G. Bajsić, Lj. Balanović, M. Gojić, The effect of procesing parameters on the martensitic transformation of Cu-Al-Mn shape memory alloy
3. D. Manasijević, Lj. Balanović, T. H. Grgurić, U. Stamenković, D. Minić, M. Premović, R. Todorović, N. Štrbac, M. Gorgievski, M. Gojić, E. G. Bajsić, The effect of silver addition on microstructure and thermal properties of the Cu-10%Al-8%Mn shape memory alloy, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, 2017.
4. Corneliu Cismasiu, Shape Memory Alloy, Sciyo, Rijeka, 2010.
5. P.K. Kumar, D. C. Lagoudas, Introduction to Shape Memory Alloys Springer, LLC, San Leandro, 2008.
6. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela,
7. Napredni Shape - memory CuZnAl materijali za multifunkcionalnu primenu, Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor, 2011,
8. K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic alloys Technologies and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
9. J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, Mark A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Design 56 (2014), 1078 – 1113.
10. Anto Tolić, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Završni rad, 2012.
11. D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
12. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kemija u industriji 63 (2014), 9-10; 323-329.
13. I. Škrinjarić, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, diplomski rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
14. C. Cismasiu, Shape Memory Alloys, Sciyo, Rijeka, Croatia, 2010.
15. P. K. Kumar, D. C. Lagoudas, Introduction to Shape Memory Alloys
16. L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
17. T. H. Grgurić, Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak
18. M. Knežević, Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legura, diplomski rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
19. C.A. Canbay et al, Controlling of Transformation Temperatures of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys by Chemical Composition, Acta Phys. Pol. A. 125 (2014) 5, 1163-1166.

20. U.S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu - Al - Mn shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 459 (2008) 1 – 2, 142 – 147.
21. N. Zarubova, V. Novak, Phase Stability of CuAlMn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* 378 (2004), 216-221.
22. A. T. Dinsdale, *SGTE Data for Pure Elements*, Teddington, Middlesex, UK
23. J. Miettinen, Thermodynamic Description of the Cu-Al-Mn System in the Copper-Rich Corner, *CALPHAD* 27, 1 (2003) 103-114.

## **ŽIVOTOPIS**

### **OSOBNI PODACI:**

Ime i prezime: Željka Krčić

Datum i mjesto rođenja: 27. rujan 1995., Zagreb, Hrvatska

Adresa: Unska 19, 44250 Petrinja

Telefon: 098/184-61-24

E-mail: [zeljka.krtic@gmail.com](mailto:zeljka.krtic@gmail.com)

### **OBRAZOVANJE:**

2002.- 2010. – Osnovna škola „Mate Lovraka“ Petrinja.

2010.- 2014. – Srednja škola Petrinja, smjer Prehrambeni tehničar

2014.- 2018. – Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

2017. - Stručna praksa- JANAF Terminal Sisak

### **ZNANJA I VJEŠTINE:**

- korištenje rada na računalu u MS Office, AutoCAD, C++
- pouzdana, odgovorna i ambiciozna
- marljiva i prilagodljiva novoj okolini
- spremna učiti i usavršavati znanja i vještine
- član Studentskog zbora Metalurškog fakulteta
- sudjelovanje na sportskim i znanstvenim natjecanjima na Tehnologijadi