

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCES AND ENGINEERING

STRUKTURA A VLASTNOSTI LITÝCH NIKLOVÝCH SUPERSLITIN

STRUCTURE AND PROPERTIES OF CAST NICKEL-BASE SUPERALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVLA FUKÁTKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. SIMONA POSPÍŠILOVÁ, PH.D.

BRNO 2008

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na problematiku vyskytujících se fází u superslitiny na bázi niklu (slitiny ŽS6K) a to z hlediska kvantitativního a kvalitativního hodnocení. Tyto fáze, zejména vytvrzující fáze γ' a karbidy, významně ovlivňují mechanické a jiné vlastnosti při napěťovém a teplotním zatěžování. Vzorčky byly pozorovány po teplotní a teplotně - napěťové expozici, pomocí světelného mikroskopu a rastrovacího mikroskopu. Pro následné vyhodnocení struktury byla použita obrazová analýza.

Součástí práce je také teoretická rešerše týkající se mikrostruktury, chemického složení a vlastností niklových superslitin.

ABSTRACT

This thesis is focused on changes of microstructure of nickel - base superalloys (alloy ZH6K) from the point of view of quantitative and qualitative classification. These phases especially phase γ' and the carbides significantly influence mechanical and other characteristics during the strain and temperature load action. Specimens were observed after thermal and thermal-strain exposition by light microscope and by scanning electron microscope. There was used the image analysis for the following classification.

The part of the thesis is the theoretical summary of the microstructure, chemist and the characteristic of the nickel - base superalloys.

KLÍČOVÁ SLOVA

Niklové superslitiny, žáruvzdorné a žárupevné vlastnosti, chemické složení superslitin, mikrostruktura superslitin

KEY WORDS

Nickel - base superalloys, heat-resisting and creepresisting properties, chemist of superalloys, microstruktura of superalloys

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

FUKÁTKOVÁ, P. *Struktura a vlastnosti litých niklových superslitin*. Brno, 2008. 43 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí bakalářské práce Ing. Simona Pospíšilová, Ph.D.

Čestné prohlášení

„Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Struktura a vlastnosti litých niklových superslitin* vypracovala samostatně, za použití uvedené literatury a podle pokynů své vedoucí bakalářské práce.“

V Brně, 22. května 2008

Pavla Fukátková

Poděkování

Děkuji tímto Ing. Simoně Pospíšilové, Ph.D za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce.

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Charakteristika superslitin.....	8
2.2. Niklové superslitiny.....	9
2.2.1. Žáruvzdorné slitiny Ni.....	9
2.2.2. Žárupevné slitiny Ni.....	9
2.3. Chemické složení niklových superslitin.....	9
2.4. Mikrostruktura niklových superslitin.....	12
2.4.1. Charakteristika základních strukturních složek.....	14
2.5. Vlastnosti niklových superslitin.....	19
2.5.1. Vliv vysokých teplot na strukturu niklových superslitin.....	19
2.5.2. Creep.....	20
3. Cíle práce.....	23
4. Experimentální část.....	24
4.1. Charakteristika superslitiny ŽS6K.....	24
4.2. Experimentální materiál.....	24
4.3. Experimentální metody.....	26
4.3.1. Příprava vzorků pro světelnou a rastrovací elektronovou mikroskopii.....	26
4.3.2. Světelná mikroskopie (SM).....	26
4.3.3. Rastrovací elektronová mikroskopie (REM).....	27
4.3.4. Obrazová analýza.....	30
5. Výsledky a diskuse.....	32
5.1. Světelná mikroskopie.....	32
5.2. Rastrovací elektronová mikroskopie.....	34
5.3. Obrazová analýza.....	37
6. Závěry.....	41
7. Seznam použité literatury.....	42
8. Seznam použitých zkratk.....	44

1. Úvod

Niklové superslitiny představují žárupevné i žáruvzdorné polykomponentní materiály, které po určitou dobu odolávají creepu, nízkocyklové, vysokocyklové i tepelné únavě, oxidaci, vysokoteplotní korozi a erozi v agresivním prostředí. Zpočátku byly superslitiny používány výhradně v bojových letadlech a raketové technice, dnes existují první aplikace v motorech dopravních letadel. Současné technologie umožňují vyrobit tvarově složité součásti (např. lopatky plynových turbin s chladicími kanály). Ale stále jsou to materiály velmi drahé, proto se používají pro teploty vyšší než 650° C.

Niklové superslitiny použité v bakalářské práci jsou tvořeny základní maticí γ , zpevňujícími částicemi γ' (koherentními precipitáty) a karbidy. Základní matrice je tvořena především niklem, chromem a popř. kobaltem. Zpevňující fáze se skládá z hliníku či titanu a niklu. Ostatní prvky jako jsou wolfram, molybden, kobalt, tantal, zirkon a niob tvoří karbidy.

U těchto superslitin se projevuje tzv. teplotní anomálie. V rozsahu teplot přibližně kolem 600 ÷ 800° C materiál zpevňuje, roste mez pevnosti a mez kluzu (R_m , R_e). Na tento jev má vliv množství a rozložení koherentní fáze γ' a karbidů.

Cílem bakalářské práce bylo studium struktury superslitiny ŽS6K a její kvantitativní či kvalitativní popis pomocí obrazové analýzy ANALYSIS FIVE. Konkrétně se jednalo o vyhodnocení množství, tvaru a velikosti částic zpevňující fáze γ' a o rozložení karbidů. Vzorky byly pozorovány pomocí světelného mikroskopu a rastrovacího mikroskopu, byla také provedena energiově disperzní mikroanalýza.

2. Teoretická část

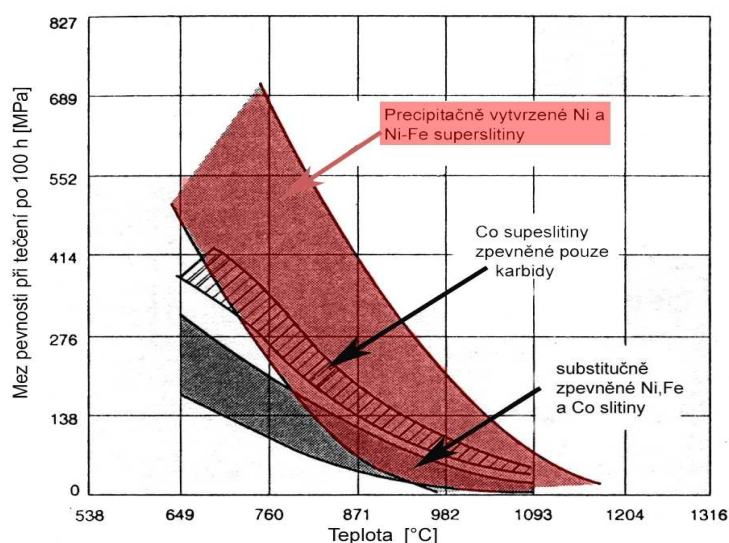
2.1. Charakteristika superslitin

Superslitiny jsou polykomponentní materiály. Základ tvoří prvky Fe, Ni, Co, Cr, W, Ti, Al, Mo, Nb. Mají vysokou pevnost za vysokých teplot, dobrou odolnost vůči creepovým a únavovým procesům a také dobrou odolnost proti korozi a oxidaci.

Tyto slitiny bývají nejčastěji zpevněny substitučně, karbidicky, precipitačně (vytvrzující koherentní fázi) nebo kombinovaně. Superslitiny můžeme rozdělit do tří skupin podle základního prvku a to na slitiny:

- **Na bázi kobaltu**
jsou zpevněny substitučně nebo karbidicky
MAR-M, Stellite, AiResist, Haynes
- **Na bázi niklu**
jsou zpevněny substitučně, karbidicky a nebo koherentními precipitáty
ŽS6K, Inconel, Nimonic, Hastelloy, Incoloy, Udimet, Astroloy
- **Na bázi železa a niklu**
jsou zpevněny substitučně či karbidicky
Discaloy, Pyromet [1].

Slitiny na bázi železa a komplexní Fe-Ni-Cr-Co slitiny byly nejdříve zpevňovány v tuhém roztoku. Z důvodu zvýšení pevnosti se začaly přidávat Al a Ti, jež tvoří vytvrzující koherentní precipitáty. Kobaltové slitiny, které jsou zpevněny pouze substitučně a karbidy, jsou obvykle pevnější, než Ni slitiny zpevněné pouze substitučně a karbidicky a to při teplotách nad 1100 °C díky vyššímu bodu tání kobaltu [2]. Niklové superslitiny zpevněné vytvrzujícími koherentními částicemi jsou v porovnání s kobaltovými superslitinami pevnější i za vysokých teplot, jak je uvedeno na obr. 1. Je to způsobeno vlivem teplotní anomálie (viz kap. 2.4.1).



Obr. 1: Porovnání superslitin na bázi Co, Ni, Fe

2.2. Niklové superslitiny

Superslitiny na bázi niklu jsou žáruvzdorné a žárupevné polykomponentní materiály. Jsou určeny pro součástky používané za vysokých teplot a také při napětovém namáhání (např. součásti leteckých turbínových motorů, spalovacích turbín energetických jednotek). Tyto materiály musí mít požadovanou pevnost za vysokých teplot a dále odolávat vysokoteplotní korozi a oxidaci v pracovním prostředí.

Původní pracovní teplota superslitin niklu byla okolo 700 °C, tato teplota byla od 40. let 20. století postupně zvyšována až na dnešních 1150 °C při statickém namáhání součásti. Pracovní teplota dosahuje až 80 % teploty tavení. Nejlepší superslitiny mohou být vystaveny pracovní teplotě 950 °C za spolupůsobení mechanického napětí. Při teplotách pod 650 °C se tyto superslitiny nepoužívají, jelikož se dají nahradit jinými ekonomicky výhodnějšími konstrukčními materiály [3].

Další předností těchto materiálů je jejich výborná rozměrová stálost i za vysokých teplot. Díky ní nedochází k plastické deformaci lopatek motoru, což by mohlo vést až k havárii.

2.2.1. Žáruvzdorné slitiny Ni

Žáruvzdorné slitiny niklu jsou substitučně a karbidicky zpevněné. To má za následek, že za vyšších teplot nejsou schopny dlouhodobě odolávat mechanické zátěži. Mají krátké druhé stádium tečení, dochází u nich k rychlému tečení a tepelné roztažnosti. Z těchto důvodů se používají k výrobě statických součástek leteckých motorů (např. lopatky statorů). Tyto slitiny mají však výbornou žáruvzdornost, odolávají korozi a oxidaci za vysokých teplot.

Jsou to slitiny na bázi Ni-Cr a nebo Ni-Cr-Fe. Množství chromu bývá v rozmezí 10 až 30 %. Je to základní přísadový prvek, který dodává superslitinám korozivzdornost. Množství železa u Ni-Cr-Fe bývá okolo 5 až 20 %. Přidávají se i jiné doprovodné prvky jako jsou Mo, W či Co [3, 12, 20, 21, 22].

2.2.2. Žárupevné slitiny Ni

Žárupevné slitiny niklu jsou tvořeny základním tuhým roztokem Ni-Cr, který tvoří základní matici γ . Přidávány jsou přísadové prvky Al a Ti, které tvoří precipitační vytvrzující intermetalickou fázi $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Ta se označuje jako fáze γ' . Je to hlavní vytvrzující fáze (viz obr. 5, kap. 2.4.1). Dalšími přísadovými prvky jsou karbidotvorné prvky (zejména W, Nb, Mo a Zr) [3, 12].

2.3. Chemické složení niklových superslitin

Superslitiny na bázi Ni obsahují 30 - 75 % Ni; do 30 % Cr; 0,2 - 5 % Ti; 0,15 - 6 % Al; 1 - 5,1 % Nb; 1 - 4,5 % Ta; 5 - 20 % Co; 1 - 4,5 % Ta; 1,5 - 20 % Mo; 0,6 - 10 % W; 0,7 - 1,8 % Hf; 0,02 - 0,3 % C; a další prvky, které jsou již obsaženy pouze v malém množství. Kromě legujících prvků obsahují superslitiny i prvky nežádoucí – nečistoty. Jsou to prvky odstranitelné, ale cena výsledného produktu vysoce vzroste [4].

Obecně minoritní legující prvky v niklových superslitinách můžeme rozdělit na:

- **škodlivé prvky**
 - O, N, H, Ar, He: zbytkové plyny
 - P, S: nemetalické nečistoty
 - Pb, Bi, Sb, Se, Ag, Cu, Te: kovové a metaloidní nečistoty
- **užitečné prvky**

- B, Zr, Hf: zpevnění hranic zrn a tím chrání materiál vůči difuznímu creepu po hranicích zrn
- Mg, Ca, Al: rafinační přísady, potlačují účinek síry a kyslíku

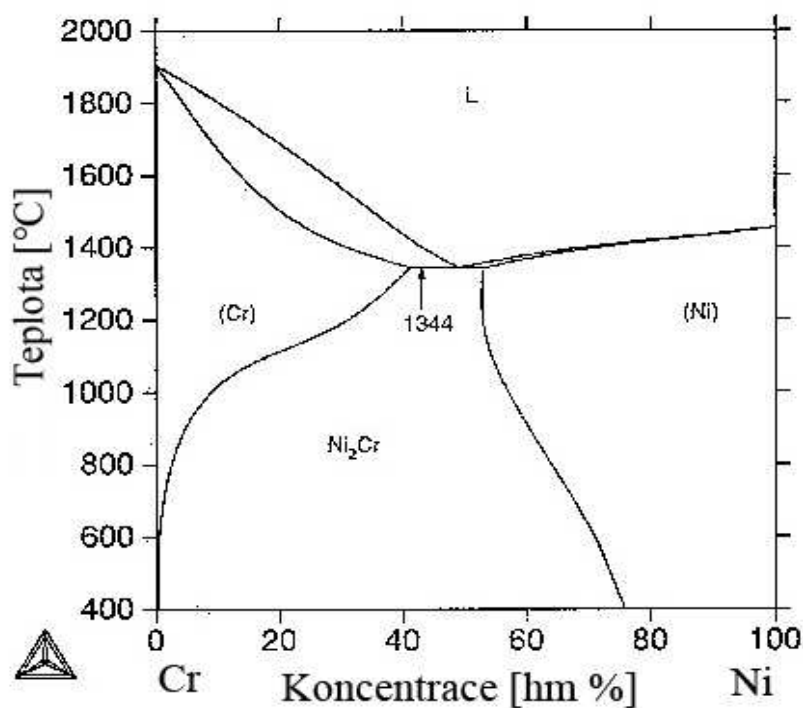
Vliv legur na superslitiny niklu je uveden v tabulce 1 [5].

Tab. 1: Vliv přísadových prvků na superslitiny na bázi niklu [5]

Struktura		Prvky
Substituční zpevnění matrice		Co, Cr, Mo, Fe, W, Ta
Tvorba koherentních precipitátů		Al, Ti, Nb
Tvorba karbidů	MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
	M ₇ C ₃	Cr
	M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
	M ₆ C	Mo, W
Tvorba karbonitridů M(CN)		Ti, Zr, Hf, Nb
Tvorba nežádoucích fází (TCP)		Cr, Mo, W, Fe, Nb, Ni, Co
Vlastnosti		Prvky
Korozní odolnost		Al, Ta, Cr
Zlepšení vysokoteplotní korozní odolnosti		La, Th
Zpevnění hranic zrn		B, Zr, Hf, C
Odolnost proti sulfidům		Cr

Chrom

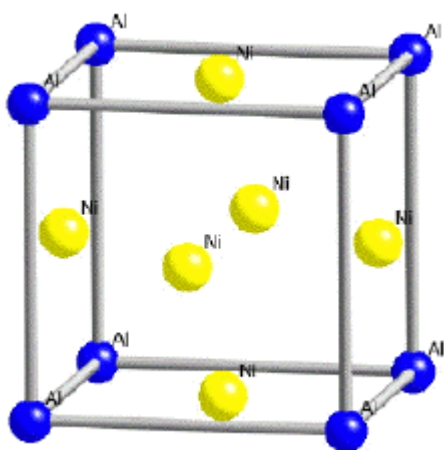
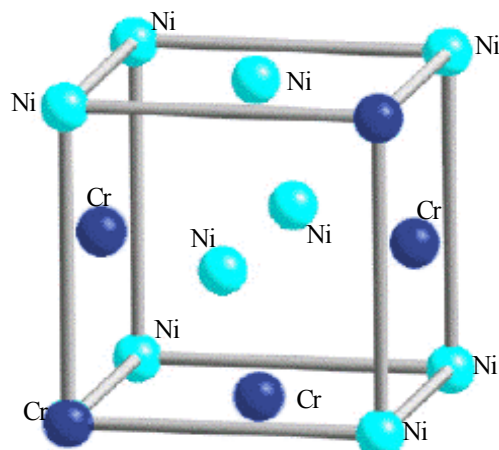
Chrom má velkou rozpustnost v Ni (viz. obr. 2), a proto tvoří substituční tuhý roztok γ (Ni-Cr) s mřížkou kubickou plošně centrovanou (viz obr. 4). Velmi přispívá ke zpevnění základní matrice. Zvyšuje odolnost vůči oxidaci a vysokoteplotní korozi (Ni₂Cr). Chrom může tvořit karbidy, což je spíše nežádoucí jev, jelikož ochuzuje tuhý roztok o chrom a tím se snižuje odolnost proti korozi a oxidaci.

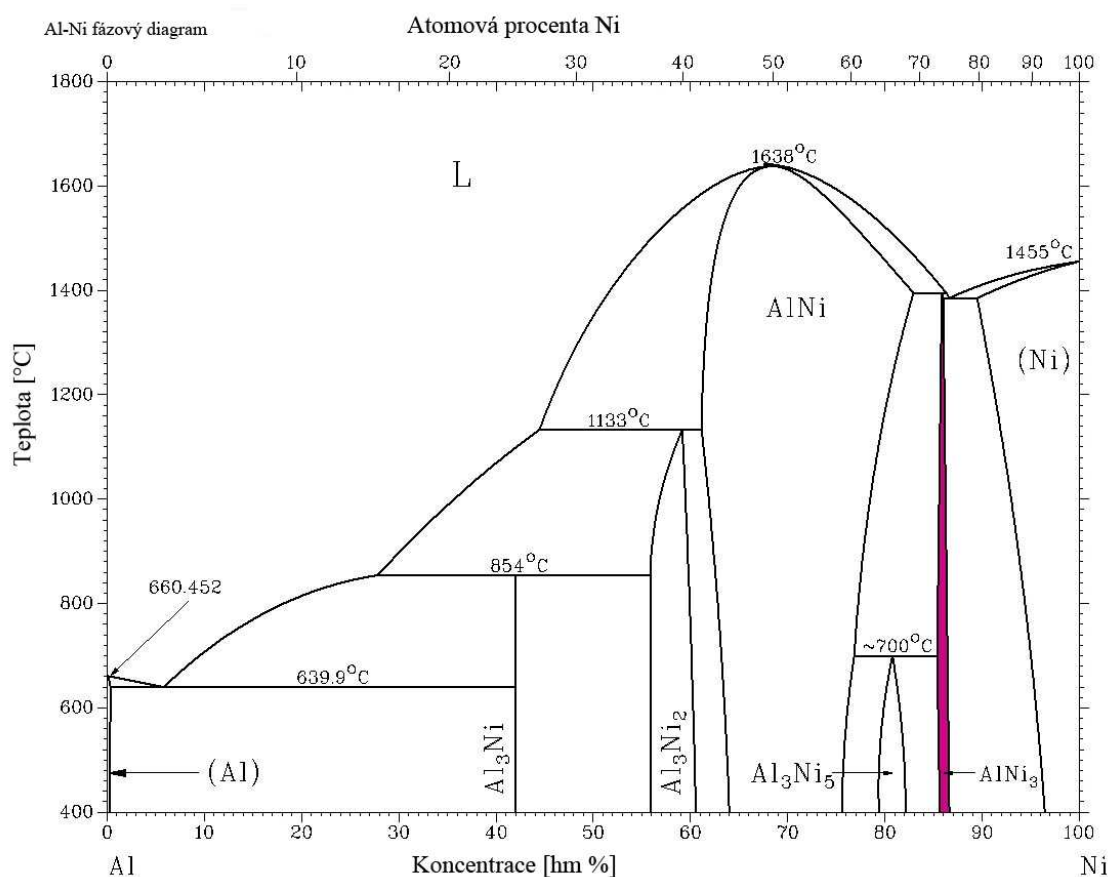


Obr. 2: Binární diagram Ni-Cr

Hliník, titan

Hliník a nebo titan vytváří s niklem intermetalické fáze γ' $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Tato fáze je vyznačena na obrázku 5 [6]. Uspořádaný tuhý roztok má mřížku kubickou plošně středěnou, jak je uvedeno na obr. 3.

Obr. 3: Schématické znázornění FCC mřížky ($L1_2$) intermetalické fáze Ni_3Al Obr. 4: Schématické znázornění FCC mřížky základního tuhého roztoku $\gamma \text{Ni}_2\text{Cr}$



Obr. 5: Binární diagram Al-Ni

Hliník a titan tvoří koherentní precipitáty zpevňující základní matici. Tato fáze je stabilní i při vysokých teplotách (do 950 °C).

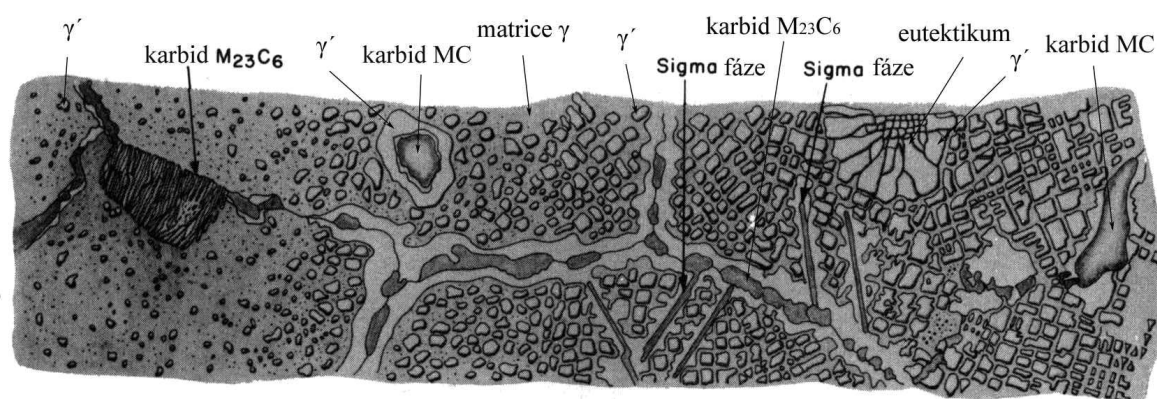
2.4. Mikrostruktura niklových superslitin

Mikrostruktura niklových superslitin je tořena základní maticí γ (Ni-Cr), která má mřížku kubickou plošně středěnou (FCC) a v ní vyprecipitovanými koherentními částicemi zpevňující fáze γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$) a v některých případech i fáze γ'' ($\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ta})$). Mohou se vylučovat jak primární karbidy (MC), tak sekundární karbidy (M_{23}C_6 , M_6C a nebo M_7C_3). Tyto karbidy se vyskytují v závislosti na chemickém složení materiálu a na tepelném zpracování. V průběhu dlouhodobého provozu součásti při vysokých teplotách ve struktuře niklových superslitin se mohou tvořit i nežádoucí fáze, které způsobují hlavně zkrěhnutí materiálu, ale i zhoršení jiných vlastností. Tyto fáze mohou způsobit selhání součásti a následnou havárii. Proto je velice důležité kontrolovat chemické složení a volit ho tak, aby co nejvíce zamezilo tvorbě těchto fází.

Přehled jednotlivých fází, vyskytujících se v superslitinách, je uveden v tab. 2 [7]. Typické příklady mikrostruktury superslitin jsou uvedeny na obr. 6. Tento obrázek je pouze teoretický. Demonstruje historický vývoj superslitin, jak se měnil podíl fáze γ' . Z původních 20 % objemového podílu fáze γ' , který byl na počátcích vývoje superslitin, se dnes tento podíl pohybuje okolo 70 %. Také se měnil tvar těchto precipitátů - z původních kuliček na tvar krychlový, který má lepší vlastnosti.

Tab. 2: Přehled fází vyskytujících se v superslitinách [7]

Fáze	Mřížka	Vzorec	Popis
γ	FCC kubická plošně centrovaná		Matrice, substituční tuhý roztok
γ'	FCC	Ni_3Al , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$	Základní zpevňující fáze v niklových superslitinách; tvar se mění od kulového ke kubickému.
γ''	BCT tetragonální prostorově centrovaná	Ni_3Nb	Základní zpevňující fáze ve slitině Inconel 718; metastabilní fáze; precipituje jako koherentní diskovité částice.
MC	SCC kubická prostá	NbC , TiC , HfC	Složení je různé; tvoří nepravidelné globule M může být Ti, Ta, Nb, Hf, Th a nebo Zr.
M_{23}C_6	FCC	Cr_{23}C_6 , Fe_{23}C_6 , W_{23}C_6 Mo_{23}C_6	Může být ve tvaru globulí, desek aj., obvykle se vyskytuje na hranicích zrna.
M_6C	FCC	$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$, $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$, $\text{Ta}_3\text{Co}_3\text{C}$	Náhodně distribuované karbidy.
M_7C_3	HCP hexagonální	Cr_7C_3	Vyskytují se pouze ve slitinách typu Nimonic 80A po vystavení teplot nad 1000°C. Nejčastěji tvoří deskovité částice na hranicích zrn.
M_3B_2	SCT tetragonální prostá	Ta_3B_2 , V_3B_2 , Cr_3B_2 , Fe_3B_2 , Mo_2FeB_2 , Nb_3B_2	Vyskytují se v niklových slitinách s obsahem B nad 0,03%. Vypadají obdobně jako karbidy, ale nereagují s karbidickými leptadly.
MN	SCC kubická prostá	TiN , ZrN , NbN	Nitridy se vyskytují ve slitinách obsahujících Ti, Nb a Zr. Jsou nerozpustné pod teplotou tavení. Mají kruhové nebo obdélníkové tvary.
μ	romboedrická	Co_7W_6 , Fe_7Cr_6 Ni_7Mo_6 , Co_7Mo_6	Vyskytují se ve slitinách s vysokým obsahem Mo a W. Tvoří se za vysokých teplot jako hrubozrná Widmanstättenova struktura.
Lavesovy fáze	HCP	Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo , Ni_2Nb	Často se vyskytují v superslitinách Co. Nejčastěji vypadají jako nepravidelné protažené globule.
	FCC	Co_2Ta Co_2Ti	
σ	BCT	$(\text{CrMo})_x(\text{NiCo})_y$	Vyskytují se častěji ve slitinách na bázi Co než ve slitinách Ni. Nejčastěji vypadají jako nepravidelné protažené globule.
H	HCP	Ni_3Ti	Vyskytuje se ve slitinách s vysokým obsahem Al a Ti po dlouhodobém namáhání. Tvoří kulaté útvary na hranicích zrn nebo jehlice uvnitř zrn ve Widmanstättenově struktuře.



Obr. 6: Schematicky znázorněná teoretická mikrostruktura Ni superslitin s historickým podtextem

2.4.1. Charakteristika základních strukturních složek

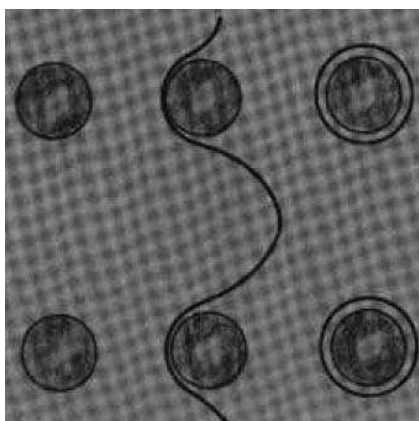
Matrice

Matrice je tvořena substitučním tuhým roztokem niklu s přísadami. Značí se jako fáze γ . Tato fáze má kubickou plošně centrovanou mřížku (FCC), viz obr. 4. Výběr legujících prvků se řídí velikostním faktorem a také počtem jejich valenčních elektronů s ohledem na strukturní stabilitu za vysokých teplot. Mezi nejčastěji používané legující prvky patří Fe, Cr, Co, Mo a W (jedná se o prvky V, VI a VII skupiny periodické soustavy prvků). Velikost atomů legujících prvků se liší maximálně o 13 % od velikosti atomu Ni. Z hlediska zpevnění matrice jsou také důležitými prvky Ta a Nb. Ke zpevnění značně přispívají i Al a Ti, ale tyto prvky při precipitačních procesech opouštějí matrici a tvoří koherentní precipitáty [5, 12].

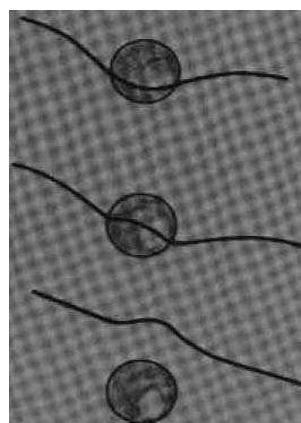
Vytvrzující intermetalická fáze

Jedná se o uspořádaný tuhý roztok Ni_3Al nebo-li fáze γ' . Tato fáze má mřížku kubickou plošně středěnou FCC (typu L1_2), viz obr. 3. Atomy Al či Ti obsazují uzlové body, kdežto atomy Ni obsazují místa ve středu stěn krychle. Máme několik typů mechanismů zpevnění a koherentní vytvrzování (fáze γ') je jedním z nich. Ke zpevnění materiálu dochází, jestliže matrice i precipitáty mají stejnou mřížku a rozdíl velikostí parametrů jejich mřížek je minimální [20].

Koherentní rozhraní způsobí zpomalení pohybu dislokací a tím se stává materiál pevnější. Nezamezí úplnému zastavení pohybu dislokací, které by vedlo k postupnému zkřehnutí materiálu. Dislokace, které se pohybují ve směsi $\gamma + \gamma'$, nemusí částici protnout a nevytvoří se dislokační smyčky (jak je tomu na příklad u karbidů, viz obr. 7), ale projdou koherentním rozhraním částice a matrice. Tato dislokace se v uspořádaném tuhém roztoku rozštěpí, čímž dojde k jejímu zpomalení, jak je uvedeno na obr. 8.



Obr. 7: Vytvoření dislokační smyčky v tvrdé částici např. karbidu

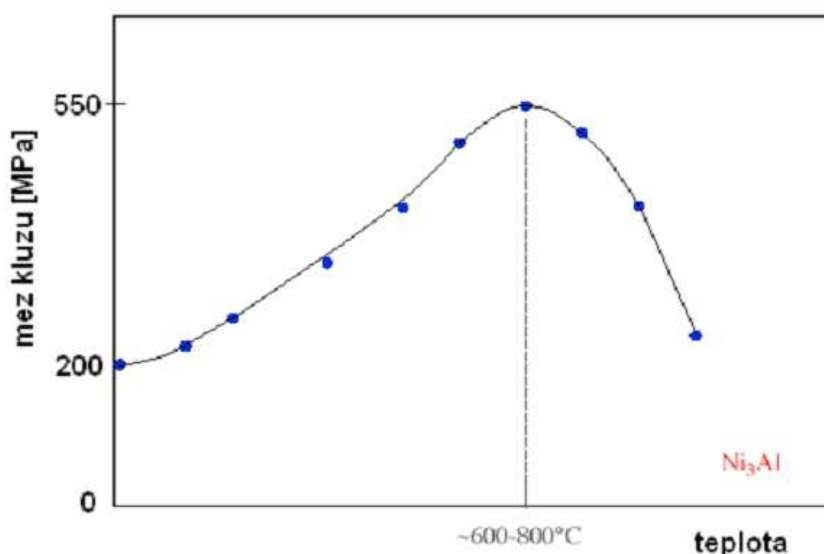


Obr. 8: Rozštěpení dislokace a její pohyb γ'

Dislokace se nejčastěji vyhýbají překážkám příčným skluzem. V průběhu plastické deformace musí mít dislokace možnost měnit skluzovou rovinu. Přechází do jiné skluzové roviny a pak se vrací do původní, o několik mřížkových parametrů výše nebo níže. Aby tento proces mohl probíhat, musí na to mít určitou energii. Ta se získá tepelnou aktivací. V uspořádaných tuhých roztocích ovšem nemáme jednoduchou dislokaci, ale soustavu několika dislokací a plošných poruch. Ty nazýváme superdislokace. Chce-li tento útvar přejít do jiné skluzové roviny, musí se celý spojit v původní dislokaci, přesunout se do jiné roviny a pak se zase rozvinout. Tento postup je velice energeticky náročný, někdy i nemožný. Některá ze zúčastněných dislokací se nemůže v dané skluzové rovině pohybovat. Hlavním důvodem je, že v této rovině neleží současně její Burgersův vektor a vlastní dislokační čára (jednotkový vektor podél dislokační čáry) [10].

S teplotou roste tepelná aktivace pohybu dislokací (a tudíž klesá deformační napětí) a také může růst šířka rozštěpení superdislokace, a nebo se mění orientace jednotlivých částí celé původní dislokace. Z toho plyne, že výsledné deformační napětí s teplotou roste, místo aby klesalo.

Jedná se o anomálii teplotní závislosti mechanických vlastností (viz obr. 9).



Obr. 9: Anomálie teplotní závislosti mechanických vlastností

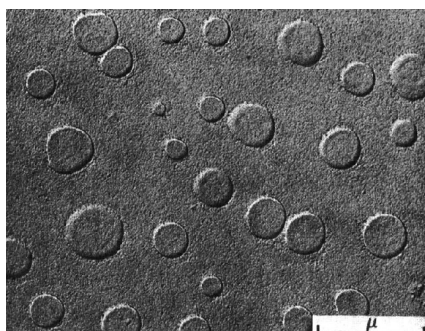
V intervalu teplot (nejčastěji okolo 600 až 800 °C) tyto slitiny zpevňují, roste jejich mez pevnosti a mez kluzu (R_m , R_e). Při teplotách nad 800 °C, kde intenzivně probíhá difúze, vzniká raftová morfologie. Počet koherentních překážek (fází γ') se zmenšuje, začínají se spojovat a mění se jejich tvar (koagulují). Prostor, kde se mohou pohybovat superdislokace se zvětšuje (kanály v matici γ') a proto pevnostní charakteristiky klesají.

Ni_3Al vzniká při ochlazování tuhého roztoku. Precipitáty se vylučují ve tvaru kuliček (obr. 10), tyčinek a nebo krychlí (obr. 11). Tvar precipitátu určuje deformační energie a povrchová energie. Výsledný tvar je dán minimem v součtu obou. Velikost deformační energie je určována mřížkovou neshodou (misfitem), orientací a velikostí precipitátu. Misfit (δ) se dá vyjádřit pomocí vztahu (1) [12, 13].

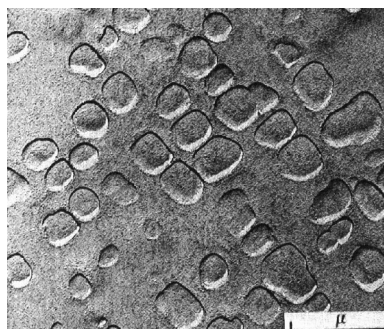
$$\delta = \frac{(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{a_{\gamma'}} * 100 = 2 \frac{(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{(a_{\gamma'} + a_{\gamma})} * 100 = [\%] \quad (1)$$

$a_{\gamma'}$ - mřížkový parametr zpevňující fáze γ' [nm]

a_{γ} - mřížkový parametr fáze γ [nm]

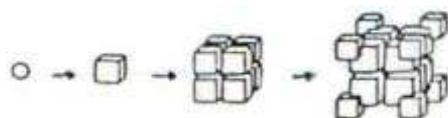


Obr. 10: Fáze γ' ve tvaru kuliček



Obr. 11: Fáze γ' ve tvaru krychlí

Je-li hodnota misfitu menší jak 0,4 %, pak tvar precipitátů je kulový. Při hodnotě misfitu v rozmezí 0,4 – 1 % se precipitáty vylučují do tvaru kubického. A pro misfit větší než 1 % bývá tvar tyčinkový. Morfologie precipitátu se může měnit z kuličkového na krychlový. Jak tento růst probíhá, je znázorněno na obrázku 12 [7].



Obr. 12: Znázornění nárůstu fáze γ'

Karbidy

V niklových superslitinách vznikají různé typy karbidů jako jsou MC , M_7C_3 , M_{23}C_6 , M_6C . Vyskytují-li se v omezeném množství a náhodně ve struktuře, pak jsou to částice žádoucí. Za nežádoucí jsou považovány, když se objevují ve velkém množství a tvoří síťoví na hranicích zrn. Proto se snažíme podíl uhlíku snížit na minimum a vznikají nám tak LC (low

carbon) slitiny.

- **Primární karbidy**

Uhlík vytváří s několika prvky jako je Ti, Ta, Hf, Mo, W a Nb tzv. primární karbidy, které jsou typu MC. Množství uhlíku se pohybuje mezi 0,02 až 0,3 %. Tyto karbidy se ve struktuře jeví jako větší nepravidelné částice s kubickou morfologií. Vznikají během krystalizace taveniny a jsou v matici rozmístěny náhodně, jak uvnitř zrna, tak i po hranicích zrn. V průběhu tepelného zpracování nebo za provozních podmínek mají karbidy typu MC sklon měnit se na karbidy typu $M_{23}C_6$ příp. M_6C (pokud slitina obsahuje dostatečné množství Mo, Cr a W). Tomuto jevu je možné zabránit zvýšením obsahu Nb ve slitině, čímž se karbidy MC stabilizují do teplot $1200 \div 1260$ °C [4].

Primární karbidy vyloučené náhodně ve struktuře ve tvaru globulí omezují pokluzu na hranicích zrn a zpevňují materiál.

Když se vyskytují primární karbidy ve velkém množství, jsou to částice nežádoucí. Napomáhají předčasným lomům, jelikož jsou zdrojem iniciace únavových trhlin při mechanickém nebo tepelném namáhání. Ochuzují materiál o chrom a tím snižují jeho korozivzdornost. Množství a velikost karbidů lze ovlivnit chemickým složením a rychlostí ochlazování.

- **Sekundární karbidy**

Sekundární karbidy mají značný vliv na vlastnosti niklových superslitin. Vznikají při tepelném zpracování nebo při provozu. Když se karbidy vyskytují na hranicích zrn ve formě samostatných globulí, může jejich přítomnost mírně zlepšovat odolnost proti creepu tím, že brání pokluzům po hranicích zrn. Vyloučí-li se však na hranicích zrn ve formě souvislého filmu, dojde k degradaci materiálu, hlavně poklesu tažnosti a značnému zvýšení náchylnosti ke tvoření trhlin po hranicích zrn.

Karbidy $M_{23}C_6$ jsou zejména karbidy Cr, ale chrom může být nahrazen prvky jako Ni, Fe, Mo, nebo W. Mají mřížku kubickou plošně centrovanou. Tvoří se v průběhu tepelného zpracování slitiny. Vyskytují se převážně na hranicích zrn. Rozpouštějí se při teplotách vyšších než 1040 °C, ale jejich teplotní existence je různá podle chemického složení [5]. Tvar mívají globulitický, buňkovitý a nebo tvoří desky či lamely. Jaký budou mít tvar ovlivňuje množství uhlíku a teplota stárnutí.

Karbidy M_6C jsou nejčastěji tvořeny Mo, W jako $(Mo, W)_6C$ při obsahu nad 8 %, ale mohou je i nahradit prvky Fe, Cr, Co, Ni. Rozpouštějí se při teplotách nad 1200 °C. Často se vyskytují jako nežádoucí Widmanstättenova struktura a nebo v blocích. Jsou stabilnější při vyšších teplotách než karbidy typu $M_{23}C_6$.

Boridy

Bór je často přidávaný do žárupevných slitin v množství od 0,005 do 0,02 hm. %. Slitiny s obsahem bóru vyšším jak 0,02 hm. % jsou náchylné při krystalizaci k vytváření velkých částic M_3B_2 . Ty připomínají tvar „čínského písma“. Bór tvoří boridy s prvky jako jsou Mo, Cr, Ti, Ni, Nb.

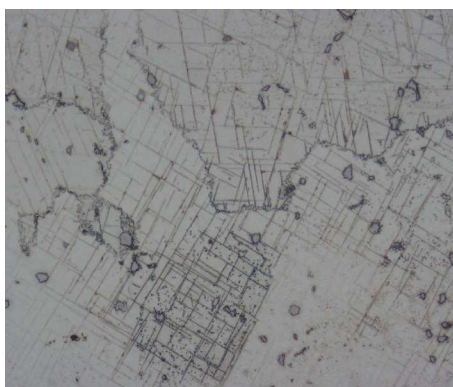
Ve slitinách obsahujících okolo 0,10 hm. % bóru se snižuje koncentrace uhlíku pod 0,05 hm. %, což vede k nahrazení karbidů boridy typu M_3B_2 , $M_{23}B_6$, M_2B a MB_{12} [19]. Boridy M_3B_2 se vylučují během krystalizace místo karbidů MC. Často vyrůstají na hranicích zrn jako precipitáty ve tvaru bloků a pŕlmesíců.

Ostatní fáze:

Tyto fáze jsou křehké a tvrdé. Jsou to dlouhé, protáhlé, tenké a ostré částice. Vyskytují se na hranicích zrn. Tyto všechny příznaky je řadí mezi struktury nežádoucí. Mají horší mechanické i creepové vlastnosti způsobují snadnější iniciaci trhlin. Snižují žáruvzdornost materiálu, protože obsahují vysoký podíl žáruvzdorných prvků. Matrice je pak o tyto prvky ochuzena. Nejčastěji jsou to fáze:

- **σ fáze**

Je to intermetalická fáze s označením A_xB_y , kde A bývá chrom či molybden a B je železo nebo nikl. Vzniká při teplotách od 650 do 930 °C u Ni superslitin, a do teplot 800 °C u Fe-Cr slitin. Vytváří dlouhé desky nebo jehlice, a proto je to fáze velmi křehká. Příklad je na obrázku 13. Při precipitaci této fáze dochází k postupnému ochuzování matrice o chrom a hliník, čímž klesá korozivzdornost superslitin [14].



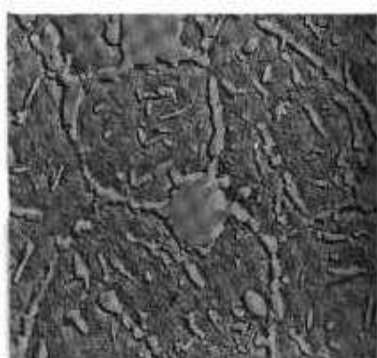
Obr. 13: Jehlice σ fáze u slitiny ŽS6K

- **μ fáze**

Tvoří se podle vzorce A_7B_6 , kde A bývá kobalt, železo či nikl a B je molybden, wolfram, chrom. Vytváří křehké precipitáty, které mají obdobné vlastnosti jako σ fáze.

- **Lavesovy fáze**

Jedná se o substituční sloučeniny, kde převládá vliv velikostního faktoru nad vlivem elektronové koncentrace. Tvoří se podle vzorce A_2B , kde A = Fe, Cr, Mn, Si; B = Mo, Ti, Nb, Ta). Prvek A má větší poloměr atomu než prvek B. Rozdíl mezi velikostmi těchto atomů je 20 ÷ 30 %, nejčastěji se jedná o velikostní faktor 1,2247. Tvoří hrubé interkrystalické precipitáty (obráz. 14) v teplotním intervalu od 650 do 1100 °C [1].



Obr. 14: Morfologie Lavesovy fáze

- **A₃B fáze**

Patří mezi ně π -Ni₃(Al,Ta), η -Ni₃Ti, δ -Ni₃(Ta,Nb) a ε -A₃B, kde (A=Ni,Fe,Co; B=Nb,Ti). Společným znakem A₃B fází je jejich morfologie. Nejdříve tuhnou jako dlouhé jehlice, desky a v tuhém stavu pak precipitují do formy Widmanstättenovy struktury [5].

2.5. Vlastnosti niklových superslitin

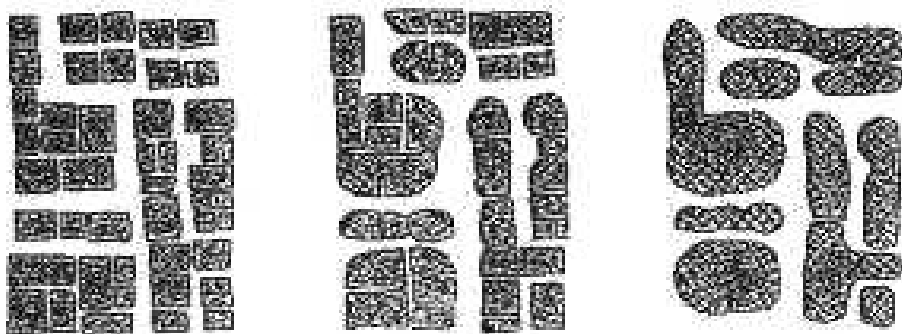
Vlastnosti superslitin jsou určeny:

- chemickým složením
- množstvím, morfologií a velikostí precipitátů γ'
- tvarem a velikostí zrn matrice γ
- rozložením a tvarem karbidů
- přítomností nežádoucích fází [4]

Superslitiny v litém stavu vynikají lepšími creepovými vlastnostmi díky hrubšímu zrnu matrice, a naopak ve stavu tvářeném, kde bývá struktura rovnoměrnější a zrno matrice jemnější, mívají lepší tahové a únavové vlastnosti. Vyhovující velikost zrna pro konvenční tvářené superslitiny je v rozmezí 4-6 ASTM (standard ASTM pro hodnocení velikosti zrna).

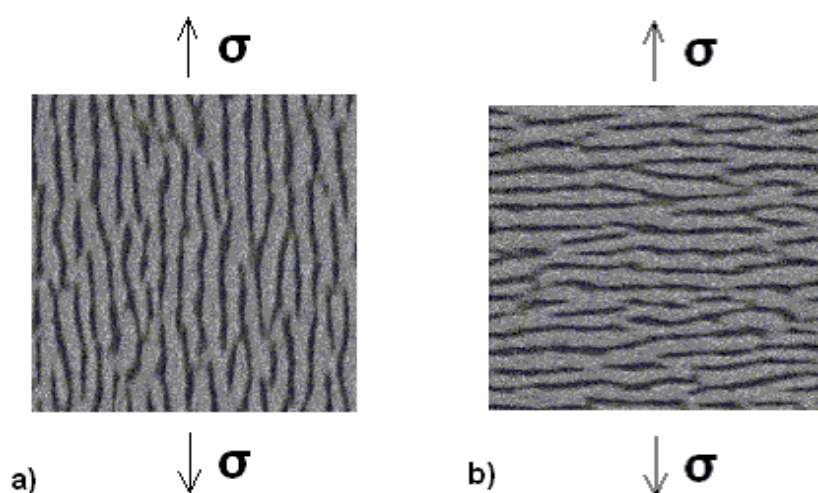
2.5.1. Vliv vysokých teplot na strukturu niklových superslitin

V důsledku působení vysokých teplot na strukturu materiálu se postupně začíná měnit fáze γ' , z tvaru kubického se spojuje do krátkých řetízků nebo bloků, obrázek 15 [5]. Tvar částic je dán poměrem elastické energie a povrchové energie rozhraní, které je koherentní. Příčina tohoto jevu je chemická nesourodost vyplývající ze segregace prvků při tuhnutí.



Obr. 15: Znárodnění spojování precipitátů fáze γ' vlivem vysoké teploty

Je-li materiál vystaven vysokým teplotám a zároveň zatížení, dochází k raftové morfologii. Zde není struktura ovlivněna pouze chemickou nesourodostí, ale i napětím. Vyskytuje se v místech, kde jsou částice fáze γ' vyloučeny v paralelních rovinách. Hlavním mechanismem je difuze atomů tak, aby elastické napětí bylo co nejnižší. Jak budou výsledné rafty protaženy určuje hodnota misfitu (mřížková neshoda, viz rov. (1), str. 15) fází γ a γ' . Když je misfit kladný, výsledné protažení bude ve stejném směru jako je působící napětí (obr. 16a). Naopak je-li misfit záporný dochází ke kolmému plastickému protažení (obr. 16b).



Obr. 16: Protážení raftů v závislosti na tahovém napětí

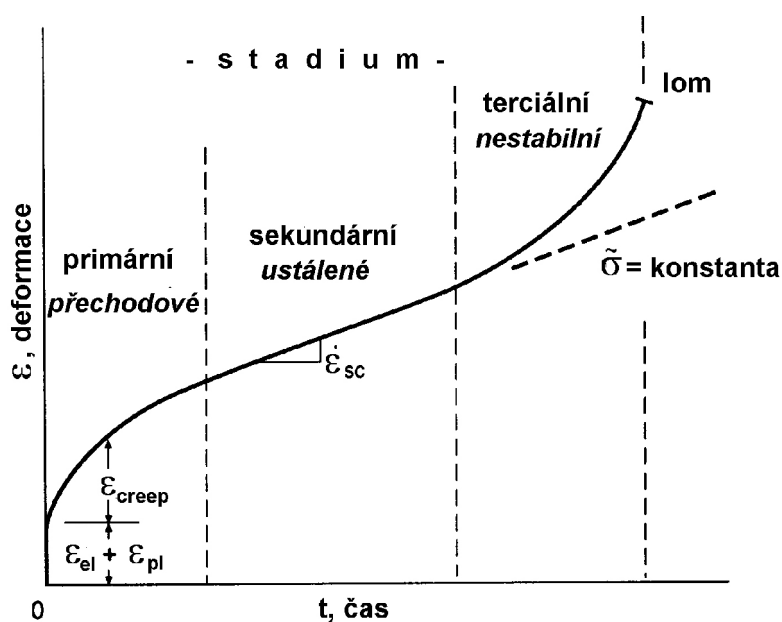
Jak spojování precipitátů tak rafting vedou ke snižování žárupevných vlastností superslitin za vyšších teplot.

2.5.2. Creep

Creep nebo také česky tečení je děj, při kterém dochází k plastické deformaci po dlouhodobém teplotním zatížení. Creepová deformace je pomalá, spojitá a probíhající v čase. Creep je tedy funkcí napětí, času a teploty a má vliv na mechanické vlastnosti při teplotách (30 – 60) % absolutní teploty tání. Zpravidla způsobí urychlení únavového procesu.

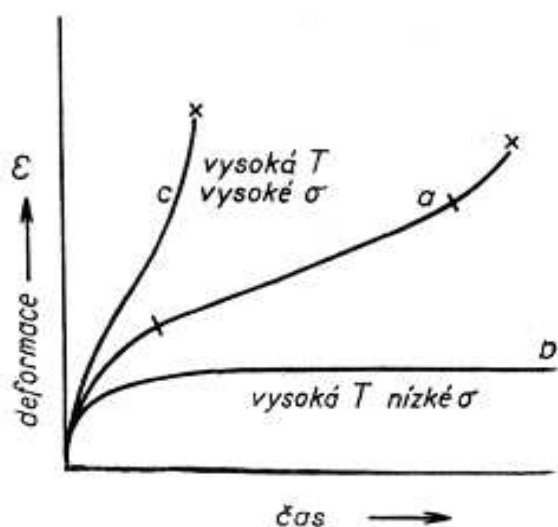
Při nízkých teplotách a nízkých napětích má křivka tečení jen jednu oblast, nastává tedy přechodové tečení, které brzy téměř úplně zaniká. Často se označuje jako logaritmické tečení, které má charakter nízkoteplotního jevu u superslitin až do $0,5 T_i$, a proto v průmyslové praxi nastane jen velmi ojediněle.

Superslitiny se používají při vysokých teplotách, kde se už jedná jen o vysokoteplotní creep, ve kterém se objevují tři stádia tečení. Jedná se o teploty u superslitin až nad $0,6 T_i$. Veliký vliv má ovšem i napětí. Creepová křivka vzorku podrobeného tečení při vysokých teplotách a vysokých napětích má zpočátku prudkou přechodovou oblast, potom se ustálí, nastává rovnoměrné (lineární – někdy též sekundární ustálené) tečení a poté následuje terciální (zrychlené nestabilní) tečení a lom [8]. Jak je znázorněno na obrázku 17 [11].



Obr. 17: Creepová křivka a znázorněná stádia tečení[11]

Tvar creepových křivek bývá různý, v závislosti na hodnotách teploty a napětí, které hlavně ovlivňují terciální tečení. Rozdílné tvary křivek jsou patrné obrázku 18 zejména u křivek b a c [9]. Křivka a se značí jako teoretická křivka.



Obr. 18: Typy křivek tečení

Křivka tečení se skládá ze třech částí. Tyto části se nazývají stádia tečení. Nejdříve vznikne elastická deformace. A po té již probíhá plastická deformace, která se s přibývajícím dobou zatížení neustále zvětšuje [8].

V prvním stádiu (tzv. primárním; přechodovým) rychlost tečení klesá a převládají zde pochody vedoucí k deformačnímu zpevnění.

Ve druhém stádiu (tzv. sekundárním; ustáleném, které se také nazývá stacionární nebo sekundární creep) je rychlost tečení konstantní a dochází tu k rovnováze mezi zpevňujícími a odpevňujícími pochody. K tomu, aby nedocházelo ke zpevňování, musí být jak šroubové, tak i

hranové složky skluzových dislokačních smyček schopny unikat z oblastí shluků nebo nakupení dislokací. Hranové dislokace unikají šplháním, což je děj vyžadující vyšší aktivační energii než příčný skluz, bude tento jev řídicím procesem [9]. Důležitou roli hraje energie vrstevných chyb. U kovů s vysokou energií vrstevných chyb bude energie vzniku skoku nízká, a proto i rychlost tečení bude vyšší než u kovů s nízkou energií vrstevných chyb (niklové superslitiny). Šplhání dislokací rovněž umožňuje skluzovým dislokacím vyhnout se precipitátům nebo se pohybovat podél hranic zrn [9]. Během sekundárního stádia tečení existuje mimo šplhání dislokací také vzájemný skluzový pohyb zrn po jejich hranicích. Stacionární tečení probíhá tím rychleji, čím menší jsou zrna. A dále v sekundárním stadiu tečení probíhá proces, kdy hranice zrn působí jednak jako zdroj vakancí a jednak jako past pro vakance. Tento mechanismus je závislý na pohybu vakancí resp. intersticiálů napříč zrnem [9].

Ve třetím stádiu (tzv. terciálním; nestabilním) rychlost tečení roste až do lomu. Často zvýšená rychlost tečení ve třetím stádiu ukazuje na vznik mikrotrhlinek, které pomalu, ale spojitě rostou až překročí kritickou mez a dojde k lomu. Za určitých podmínek může druhé stádium vymizet, takže po primárním stádiu nastupuje přímo terciální creep [4].

Přidáním malého množství B, Zr se zlepší creepové chování superslitin Ni zpevněním hranic zrn. Naopak snížení creepových vlastností a velký pokles tažnosti způsobují Bi, Se, Ag, As, Sb. Další velký vliv na creepové porušení má precipitace karbidů a nežádoucích intermetalických fází. Jsou to například σ , μ a Lavesovy fáze.

3. Cíle práce

Téma této bakalářské práce je zaměřeno na studium struktury lité polykrystalické niklové superslitiny ŽS6K, konkrétně na rotorových lopatkách vysokotlaké turbíny leteckého motoru DV-2, po teplotních a teplotně-napěťových expozicích.

Dílčí cíle bakalářské práce jsou tyto:

- teoretický rozbor problematiky,
- metalografická příprava vzorků pro světelnou a elektronovou mikroskopii,
- provedení strukturní a fázové analýzy pomocí světelné mikroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie (REM) a lokální energiově disperzní mikroanalýzy (EDS) u všech vzorků, která je zaměřena na morfologii a rozložení karbidů a fáze γ' ve struktuře,
- provedení kvantitativní (podíl fází) a kvalitativní (tvaru a velikosti částic) analýzy fáze γ a γ' pomocí obrazové analýzy ANALYSIS FIVE, která se skládá z naprahování a samotného vyhodnocení.

4. Experimentální část

4.1. Charakteristika superslitiny ŽS6K

Superslitina ŽS6K je litá, polykomponentní a polykrystalická niklová superslitina. Výchozí stav se vždy tepelně zpracovává podle předpisu výrobce. V litém stavu je ve struktuře slitiny nedostatečné množství hrubších koherentních precipitátů. Tepelné zpracování se provádí z důvodu zvýšení množství precipitátů ve struktuře na požadované množství, které tímto výrobce zaručuje. Jsou určeny pro pracovní teplotu okolo 800-1050 °C. Chemické složení slitiny ŽS6K je uvedeno v tab. 3 [6].

Tab. 3: Chemické složení niklové superslitiny ŽS6K

	ŽS6K			ŽS6K	
	Konkrétní tavba [hm. %]	Přípustné rozmezí [hm. %]		Konkrétní tavba [hm. %]	Přípustné rozmezí [hm. %]
C	0,14	0,13 - 0,20	Ta	-	-
Mn	<0,02	<0,40	Mo	4,26	3,50 – 4,80
Si	0,14	<0,40	W	5,34	4,50 – 5,50
Cr	10,21	9,50 – 12,00	Co	4,58	4,00 – 5,50
Ti	2,91	2,5 – 3,2	Cu	-	-
Al	5,61	5,00 – 6,00	P	0,005	< 0,015
Fe	0,39	< 2,00	S	0,003	< 0,015
B	0,014	< 0,02	O	-	-
Zr	-	< 0,02	N	-	-
Nb	-	-	Ni	zbytek	zbytek

4.2. Experimentální materiál

Jako experimentální materiál byly použity rotorové lopatky z vysokotlaké turbíny (VTT) leteckého motoru DV-2, které jsou vyrobeny z ruské niklové superslitiny ŽS6K (viz obr. 19).

Tři lopatky byly tepelně exponovány na teplotách 930 °C po dobu 100, 200 a 400 h v normální oxidační atmosféře Kanthalové pece. Další dvě lopatky byly podrobeny teplotně-napěťové exploataci při teplotě 745 °C po dobu 1000 a 2000 h na standu motoru DV-2 (motor umístěný na zkušební statické stoličce). Výsledky z uvedených degradačních režimů byly porovnány s výchozím stavem, tj. s lopatkou, která nebyla teplotně ani napěťově exponována. Označení experimentálního materiálu je uvedeno v tab. 4.



Obr. 19: Lopatka z vysokotlaké turbíny leteckého motoru

Při výrobě lopatek byla použita metoda přesného lití do vytavitelného modelu s použitím do 50 % vratného materiálu. Slitina byla zakoupena u výrobce a její ingoty přetaveny ve vakuu. Lící teplota byla v rozmezí teplot 1500 -1600°C.

Tepelné zpracování niklové superslitiny ŽS6K se skládá z několika následných operací.

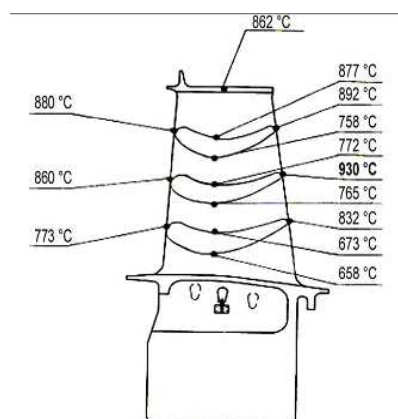
1. žihání při dostatečně vysoké teplotě pro dosažení tuhého roztoku. Homogenizační žihání ve vakuu probíhalo při teplotě 1225 °C a výdrži 4 hodiny. Poté byly lopatky chlazeny proudem argonu po dobu 10 minut.
2. žihání při teplotách odpovídající heterogenní γ/γ' oblasti ovlivňuje parametry precipitace γ' částic, jako je velikost, morfologie, distribuce a objemový podíl γ' částic. Toto žihání se provádělo při teplotě 950 °C po dobu 2 hodin v prostředí argonu [5].

Povrch byl alitosilitován, avšak tato vrstva neovlivňuje mechanické vlastnosti základního materiálu [15, 16]. Alitosilitace, která se skládá z nástřiku suspenze (Al a Si prášek a kolyxilín) tlakovou pistolí a tepelného zpracování, tj. difúzní žihání při teplotě 1000°C po dobu 3 hodin a následné pomalé ochlazení v retortě. Celé tepelné zpracování probíhalo v ochranné atmosféře argonu.

Tab. 4: Označení použitého experimentálního materiálu

Označení vzorku	Expozice	Teplota [°C]	Čas [hod]
VS	bez expozice	-	-
100	teplotní expozice	930	100
200	teplotní expozice	930	200
400	teplotní expozice	930	400
VTT 1000	teplotně - napěťová expozice	745	1000
VTT 2000	teplotně - napěťová expozice	745	2000

Lopatky VTT se nacházejí za spalovací komorou a z rotorových lopatek jsou tepelně nejvíc zatíženy. Lopatky jsou chlazené vzduchovými kanálky. Vnitřní chlazení lopatek umožňuje zvýšit vstupní teplotu spalin do turbíny přibližně o 100 °C. Ze zdrojů poskytnutých výrobcem leteckých motorů jsou na obr. 20 experimentálně zjištěné provozní povrchové teploty jednotlivých částí listů lopatek.



Obr. 20: Provozní povrchové teploty lopatek [33]

4.3. Experimentální metody

4.3.1. Příprava vzorků pro světelnou a rastrovací elektronovou mikroskopii

Pro světelnou mikroskopii byly použity metalografické výbrusy. Nejdříve bylo vybráno vhodné místo pro jejich odběr. Vzorky byly odděleny řezačkou AKUTOM firmy STRUERS při intenzivním chlazení vodou. Výřez byl zalisován za tepla (na 180 °C, 50kN) do termosetu na přístroji LABOPRESS-3 firmy STRUERS po dobu asi 9 minut. Brousilo se postupně za mokra na poloautomatických strojích STRUERS PEDEMIN–2 při použití brusných papírů s odstupňovanou zrnitostí 220, 400, 600 a 1200. Brousilo se po dobu 3 minut na 125 otáček. Dále se leštilo pomocí diamantové pasty MOL (3,2 μm) po dobu 3 minut. Leštění probíhalo rovněž na strojích PEDEMIN–2 na podložce OPECHEM bílou suspenzí OPU. Po každém procesu broušení byl vzorek opláchnut vodou a po každém leštění lihem. Nakonec se vzorky naleptaly zeleným leptadlem Marble.

4.3.2. Světelná mikroskopie (SM)

Základem světelného mikroskopu je soustava čoček, které jsou uspořádány tak, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení, vysokého kontrastu, vysoké rozlišovací schopnosti a poměrně velké hloubky ostrosti.

Mikroskop se skládá z objektivu a okuláru, což jsou dvě soustavy čoček. Výsledné zvětšení je součin zvětšení objektivu a okuláru. Objektiv zvětšuje přímo pozorovaný předmět a okulár zvětšuje obraz vytvořený objektivem. Rozlišení detailů je tedy dáno objektivem.

Rozlišovací schopnost je nejmenší vzdálenost dvou bodů na pozorovaném objektu, které jsou ještě od sebe rozlišitelné. Další důležitou charakteristikou je hloubka ostrosti objektivu. Je to vzdálenost mezi mezními rovinami, ve které je pozorovaný povrch ostře viditelný. Pro dosažení kvalitního obrazu a vysoké rozlišovací schopnosti je důležitý dostatečný kontrast a optimální množství světla odraženého od povrchu vzorku. Významnou roli pro zvýšení kontrastu hraje příprava vzorků.

Základní metody pozorování struktury jsou světlé a tmavé pole, polarizované světlo nebo fázový a interferenční kontrast [18].

Světlé a tmavé pole

Pozorovaný povrch vzorku může být osvětlován několika způsoby. Pokud světlo dopadá kolmo na povrch vzorku, jde o pozorování ve světlém poli. Světlo se odráží od

rovných ploch do objektivu a ty se jeví světlé, zatímco od šikmých ploch se odráží mimo objektiv a ty jsou potom tmavé. Podobný případ je, pokud osvětlení dopadá mírně šikmo. Potom se část světla odráží i od šikmých ploch do objektivu. Zvýší se kontrast a vytvoří se prostorový dojem. V případě, že světlo dopadá pod mnohem větším úhlem tak, že se odráží od ploch kolmých na osu objektivu mimo objektiv a od šikmých ploch do objektivu, jde o pozorování v tmavém poli. Hranice zrn a další objekty jsou světlé, jinak je vše tmavé.

Polarizované světlo

Nejčastěji se používá lineární polarizace viditelného světla. Kmity světla jsou omezeny pouze na jednu rovinu procházející paprskem. Polarizace světla se provádí odrazem, absorpcí nebo dvojlomem na Nicolově hranolu.

Po naleptání se vytvoří na pozorované ploše reliéf, který se mění zrna od zrna podle orientace jejich krystalových mřížek. Na tomto reliéfu dochází ke změně zabarvení případně intenzity odraženého světla. Vše závisí na orientaci krystalových mřížek jednotlivých zrn [9].

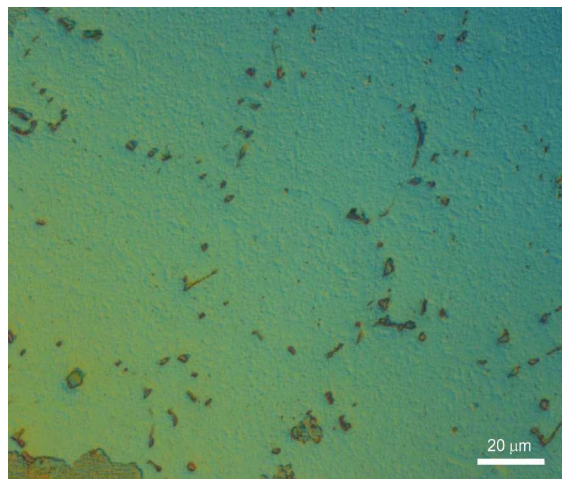
Fázový kontrast

Tato metoda je založena na fázovém posunutí světelných vln. Výškové rozdíly povrchového reliéfu vzorku způsobují fázové posunutí sousedních vln odraženého světla, což má vliv na změnu jejich intenzit a vytvoří se tak barevný kontrast. Nejedná se tedy o skutečné barvy, ale o pseudobarvy [9]. Pomocí této metody lze pozorovat rozdíly v převýšení v rozmezí 1 ÷ 5 nm. Tento princip využívá i diferenciální interferenční kontrast (Nomarski).

Připravené vzorky byly pozorovány na světelném mikroskopu OLYMPUS GX71. Fotografie struktur byly pořízeny pomocí digitální kamery DP11. Vzorky byly pozorovány ve světlém poli (obr. 21) a pomocí diferenciálního interferenčního kontrastu (DIC) Nomarski (obr. 22).



Obr. 21: Struktura slitiny ŽS6K, SM, světlé pole (vzorek VS)



Obr. 22: Struktura slitiny ŽS6K, SM, DIC Nomarski (vzorek VS)

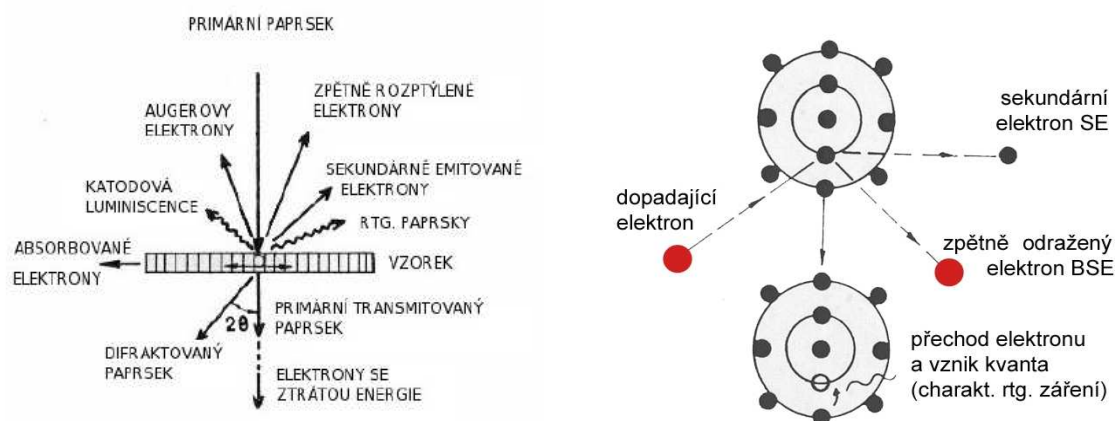
4.3.3. Rastrovací elektronová mikroskopie (REM)

Princip zobrazení u elektronových mikroskopů je podobný jako u světelných s tím rozdílem, že místo světelného zdroje záření se používá proud elektronů emitovaných z tzv. elektronového děla. Směr šíření primárního elektronového svazku je dán anodou (urychlovací napětí) a soustavou elektronových čoček (elektromagnetické cívky). Následně je ostře

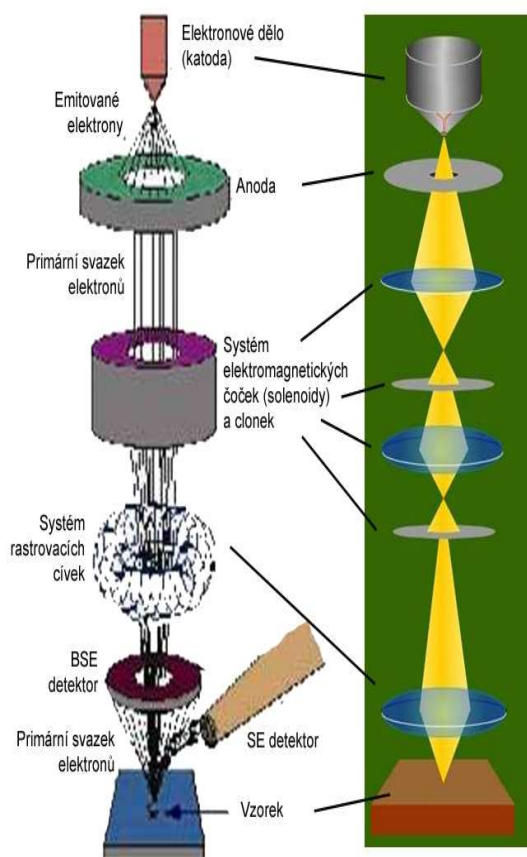
fokusován na povrch vzorku. Z tohoto důvodu musí být pozorovaný vzorek vodivý. Nevodivé vzorky musí být zvodivěny např. napařením kovu nebo uhlíku.

Elektronové mikroskopy se obecně dělí na tzv. transmisní a rastrovací. Při dopadu proudu elektronů na vzorek může dojít k několika dějům: Je-li vzorek dostatečně tenký, pak může část elektronů projít skrze něj. Tyto elektrony se využívají při transmisní mikroskopii (TEM). Naopak rastrovací elektronová mikroskopie (REM) využívá tzv. sekundárních (SE) a zpětně odražených (BSE) elektronů, viz obr. 23 [18].

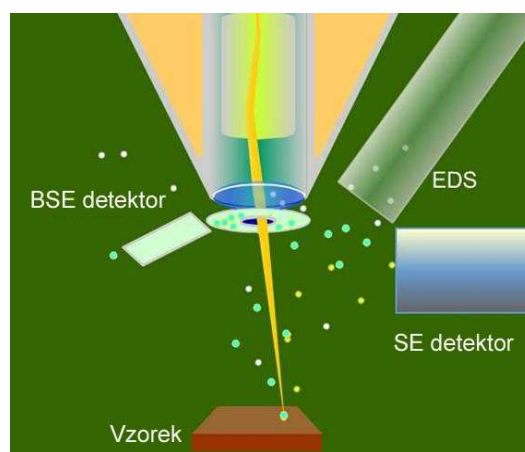
Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie se obecně dosahuje vysoké rozlišovací schopnosti, velkého zvětšení a dostatečné hloubky ostrosti. Elektronové záření je však pohlcováno vzduchem a proto musí být uvnitř mikroskopu vakuum.



Obr. 23: Signály vznikající při pozorování v TEM a REM [18]



Obr. 24: Uspořádání REM



Obr. 25: Schéma detekce elektronů (SE, BSE)

Na obrázku 24 je zachyceno uspořádání rastrovacího elektronového mikroskopu a na obrázku 25 pak umístění jednotlivých detektorů.

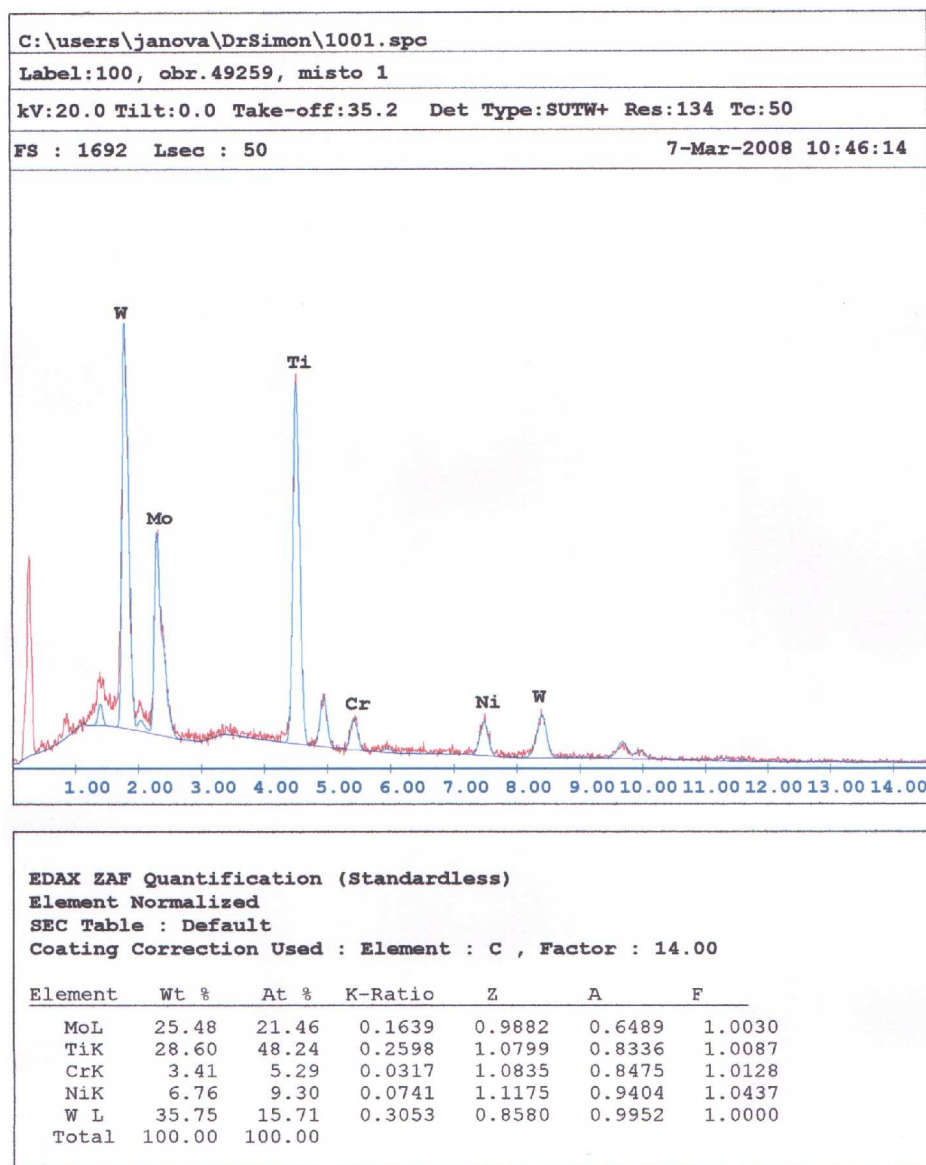
Vzorky byly pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu PHILIPS XL30.

Energiově disperzní mikroanalýza (EDS)

Svazkem primárních elektronů je vybuzeno charakteristické rentgenové spektrum (viz obr. 23). To je snímáno polovodičovým detektorem, což je monokrystal křemíku se stopovým množstvím lithia (přítomnost lithia eliminuje vliv nečistot v monokrystalu). Tento detektor snímá celé rentgenové spektrum (spektrum všech prvků obsažených v analyzované oblasti) současně a třídí fotony s různou energií příslušející jednotlivým prvkům. Fotony se pak za pomoci přídatného zdroje přeměňují v elektrický signál. Ten je po zesílení vyhodnocen v mnohakanálovém analyzátoru a monitorován jako energiové spektrum.

EDS se používá na kvalitativní a kvantitativní analýzu (viz obr. 26). Neumí analyzovat prvky s nižším protonovým číslem než 5 (jsou to H, He, Li a Be) [18].

V rámci tohoto měření byla použita energiově disperzní mikroanalýza s analyzátozem EDAX.



Obr. 26: Příklad bodové analýzy ve struktuře slitiny ŽS6K (vzorek 100, místo 1)

4.3.4. Obrazová analýza

Obrazová analýza se skládá z několika po sobě jdoucích kroků:

- Získání digitální fotografie vzorku. To je možné buď použitím klasické CCD kamery, která pomocí digitalizační karty převádí obraz z podoby analogové do digitální, nebo použitím digitální kamery, která vytváří přímo digitální obraz.
- Preprocessing. Odstranění šumu z fotografie, provedení korekce ostrosti. Musí se provést „naprahování“ obrazu, které spočívá v přesném ohraničení jednotlivých oblastí a jejich převedení do binární podoby [16].
- Processing. Nakonec probíhá analýza výsledků a jejich zpracování.

Formáty, ve kterých je obraz ukládán jsou tzv. nepaletované či paletované typy. Mezi nepaletované typy patří formát ukládání obrazu BMP, TIFF nebo JPEG. Typy paletované jsou pak metafiles, GIF, TGA, PNG nebo PCX. Ty neukládají obraz tak, že hodnota pixelu odpovídá intenzitě osvětlení, ale tak, že neexistuje závislost mezi hodnotou pixelu a intenzitou osvětlení. Formáty vhodné pro obrazovou analýzu jsou ty nepaletované [23].

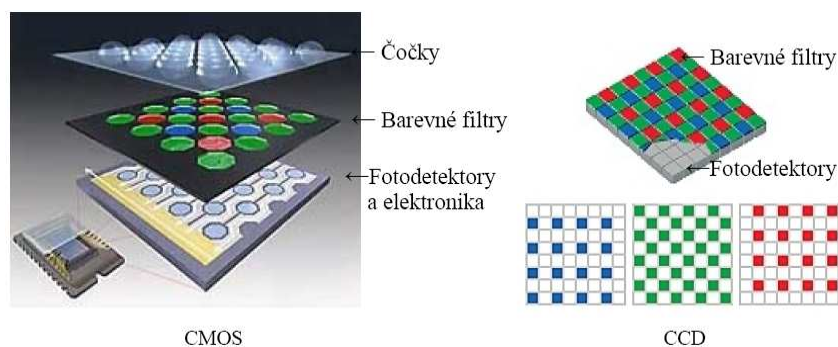
Šum je náhodná složka v obraze. Podle matematického modelu a příčiny vzniku se rozděluje do několika typů. Například aditivní šum spočívá v tom, že ke každé hodnotě pixelu je přičtena nějaká náhodná hodnota. Toto se projevuje jako zrnitost prostupující celý obraz. Naproti tomu impulzní šum se projevuje jako hrubé chyby v jinak dokonalém obraze, které mohou být způsobeny vadnými pixely, nečistotou nebo chybou při přenosu dat.

Kontrast je bezrozměrná veličina, je to rozdíl mezi nejsvětlejším a nejtmaším místem v obraze ve dvou sousedních prouzcích testovacího obrazce s danou prostorovou frekvencí. Maximální kontrast je v případě, pokud je polovina obrazovky černá a druhá polovina bílá, nulový kontrast je v případě, pokud vidíme pouze šed', sousedící proužky jsou nerozlišitelné.

Digitalizace obrazu

Obraz lze získat buďto klasičkou fotografií, kterou pak digitalizujeme (např. Scanner) a nebo použijeme přímo digitální snímání obrazu. Jako snímací zařízení může být použit digitální fotoaparát, kamera nebo přímo elektronový mikroskop.

Jako snímací prvek může být použit CCD (Complementary Charge Device) nebo CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) čip. Tyto prvky převádějí obrazový signál na elektrický za pomoci polovodičových prvků. CCD čip má zvlášť fotodetektory a A/D (analogově-digitální) převodník. Jako výstup čipu je analogový signál, ale fotodetektory mohou být blíž u sebe. Zatímco CMOS čip obsahuje na stejné křemíkové destičce jak detektory tak i elektroniku A/D převodníku. To způsobuje, že detektory jsou dále od sebe. Vnitřní uspořádání CMOS a CCD čipu je na obrázku 27 [24]. Existují i další možnosti uspořádání čipů, například Super CCD nebo Foveon X3.

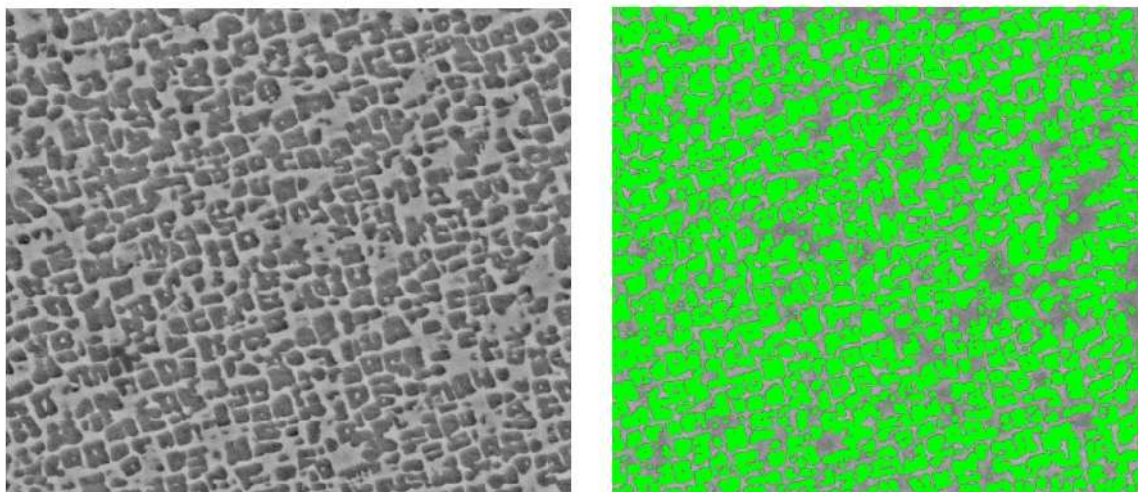


Obr. 27: Uspořádání CMOS a CCD [24]

Preprocessing

Po zvýšení kvality obrazu odstraněním šumu a zvýšením kontrastu je nutné zvýraznit objekty, které mají být v obraze analyzovány. Aplikují se na to různé druhy filtrů. Nejčastěji jsou to filtry typu horní propust, gradientní metody, dilatace – eroze, nebo hledání lokálních extrémů. Po aplikaci filtru je hledána skoková změna odstínů v obraze. Tím dojde k ohrazení objektů. Pokud není hranice dostatečně kontrastní je třeba znovu použít filtry a tento krok opakovat.

Po rozlišení hranic je třeba sledované objekty oddělit od pozadí. Jedná se o tzv. segmentaci obrazu. Toto je nejobtížnější a nejdůležitější část obrazové analýzy. Mezi nejpoužívanější segmentační metody patří naprahování (obr. 28), kdy vzniknou světlé objekty na tmavém pozadí nebo adaptivní prahování, které se používá pokud není rovnoměrné osvětlení v celém obraze. Další metodou, která je poněkud pracnější je manuální zadání (kreslení) hranic objektu [23].



Původní obraz

Binární obraz

Obr. 28: Získání binárního obrazu naprahováním

Processing

Processing je analýza objektů v obraze, zjišťujeme o jaké objekty se jedná. Používají se charakteristiky popisující tvar, intenzitu, velikost částic, množství částic, charakteristiky založené na určení hranic objektu. Po analýze objektů se provede klasifikaci objektů. K tomu se používají nejrůznější matematické a statistické modely [23].

V rámci obrazové analýzy (Analysis five od firmy Olympus) byly použity nejrůznější metody kvalifikace a kvantifikace vybraných fází ve struktuře materiálu.

5. Výsledky a diskuse

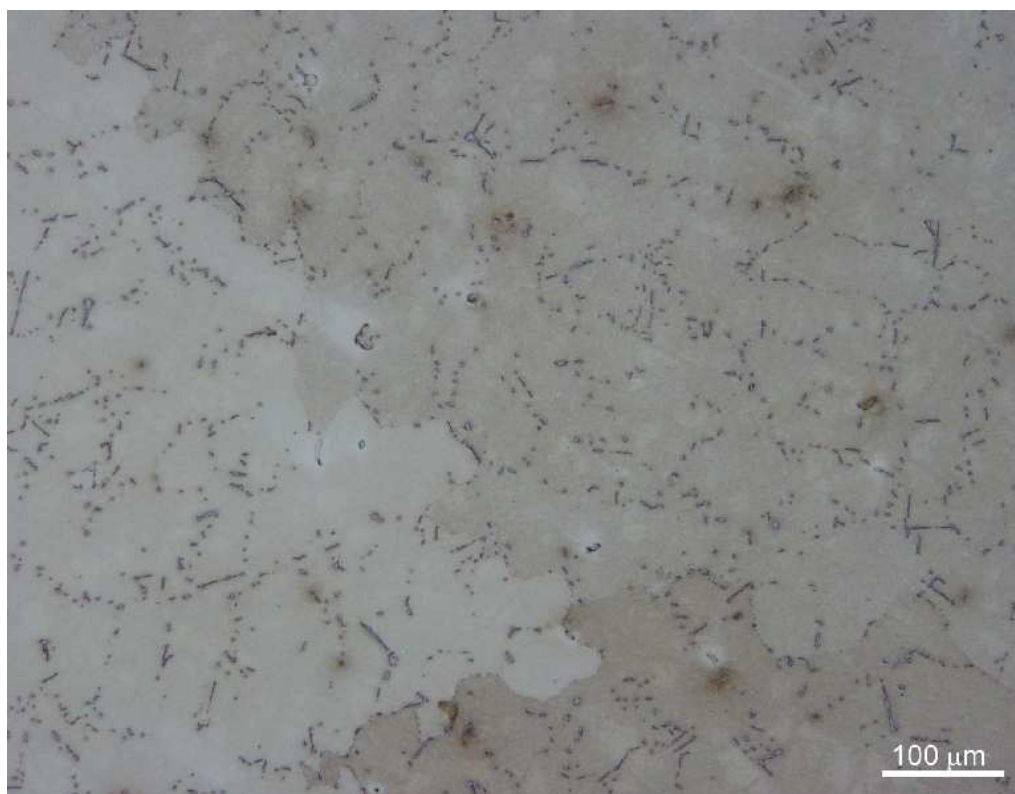
V této práci byla hodnocena struktura (množství, tvar a velikost částic zpevňující fáze γ' , rozložení a typy karbidů) u materiálu ŽS6K pomocí světelné a rastrovací elektronové mikroskopie, dále pomocí chemické mikroanalýzy EDS a obrazové analýzy. Vzorky byly pozorované ve výchozím stavu a po teplotním a teplotně-napěťovém zatížení viz tab. 4.

5.1. Světelná mikroskopie

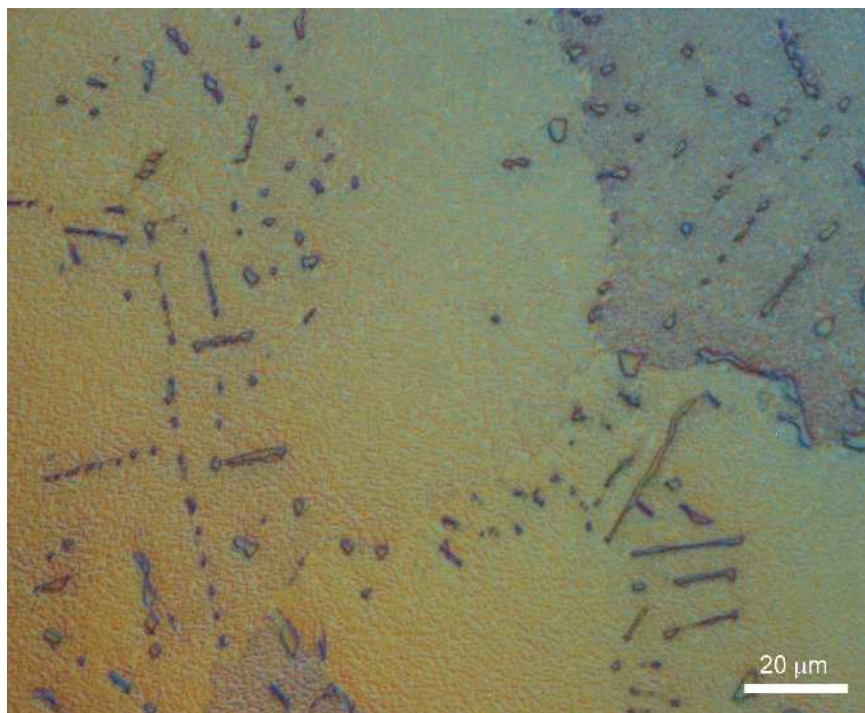
Pomocí světelného mikroskopu byla pozorována struktura, která byla tvořena dendrity. Z důvodu malého užitečného zvětšení světelného mikroskopu (1000x) byl hodnocen výskyt a rozložení karbidů. Ty se vyskytovaly pouze v mezidendritických prostorách.

Ve struktuře sledovaného materiálu se vyskytovaly primární i sekundární karbidy, které se vylučují jak na hranicích tak i uvnitř zrn ve formě globulí a tzv. čínského písma (viz. obr. 29, 30, 31). Vylučují-li se na hranicích ve formě samostatných globulí, může jejich přítomnost mírně zlepšovat odolnost proti creepu. Vyloučí-li se však na hranicích ve formě souvislého filmu, dojde k degradaci materiálu. S delším časem zatěžování docházelo k většímu výskytu spojených karbidů na hranicích zrn (obr. 32).

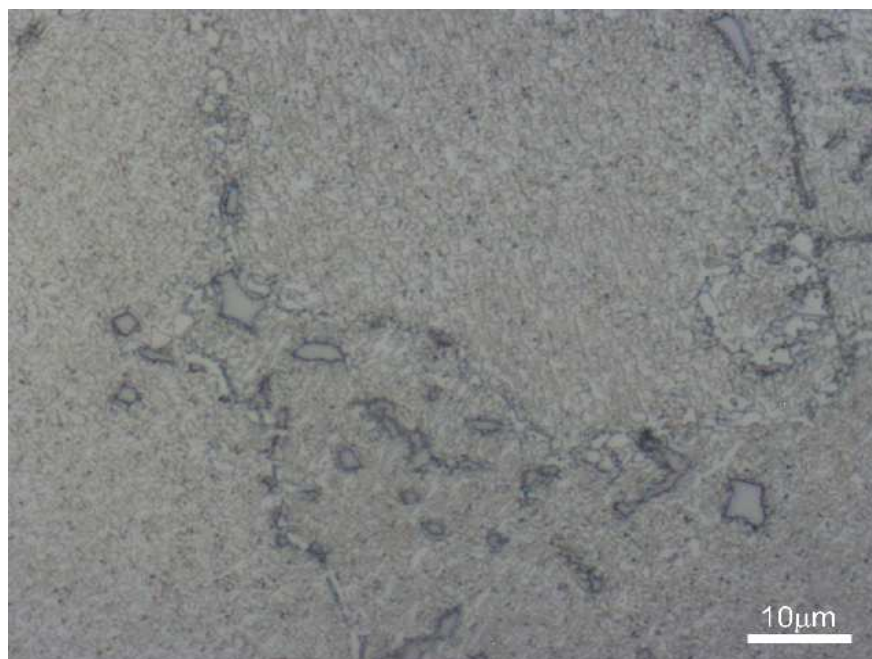
Při zvětšení 1000x bylo možné rozeznat také koherentní precipitáty, které byly převážně kubického tvaru (viz obr. 31). Se zvyšující se teplotou a časem tepelné expozice (vzorek 100 až 400) či teplotně napěťové expozice (vzorek VTT 1000, VTT 2000) docházelo ke změně pravidelného tvaru koherentních částic.



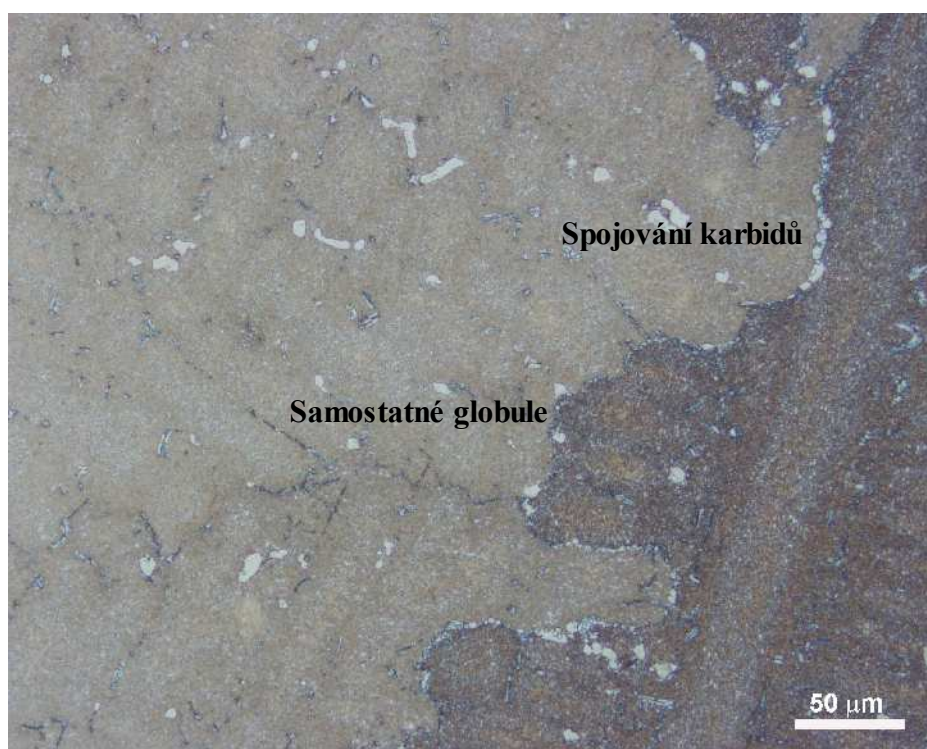
Obr. 29: Rozložené primární karbidy ve slitině ŽS6K ve tvaru "čínského písma", SM, světlé pole (vzorek 200)



Obr. 30: Výskyt karbidů ve struktuře slitiny ŽS6K, SM, DIC Nomarski (vzorek 100)



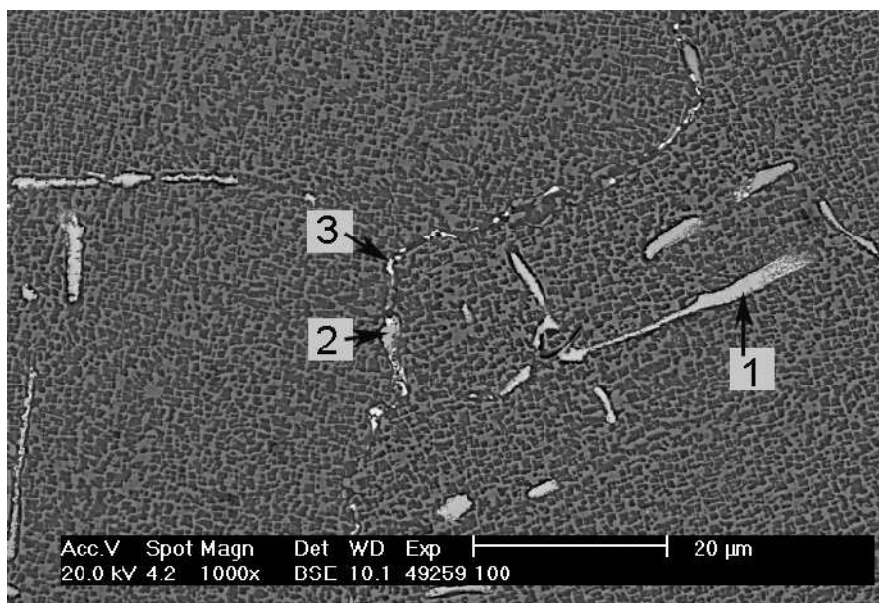
Obr. 31: Vyloučené karbidy ve struktuře slitiny ŽS6K, SM, světlé pole (vzorek 100)



Obr. 32: Výskyt a morfologie primárních a sekundárních karbidů (vzorek VTT 1000), SM světlé pole

5.2. Rastrovací elektronová mikroskopie

Pomocí světelné mikroskopie byla sledována pouze morfologie a rozložení karbidů ve struktuře slitiny ŽS6K. Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a chemické mikroanalýzy EDS (bodové analýzy) byly tyto karbidy chemicky identifikovány. Na obr. 33 jsou uvedeny 3 analyzované částice. Jedná se o sekundární karbidy, které jsou tvořeny prvky jako je molybden, wolfram, titan či chrom. Detekované množství niklu a kobaltu bylo naměřeno z matrice základního materiálu (fáze γ). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

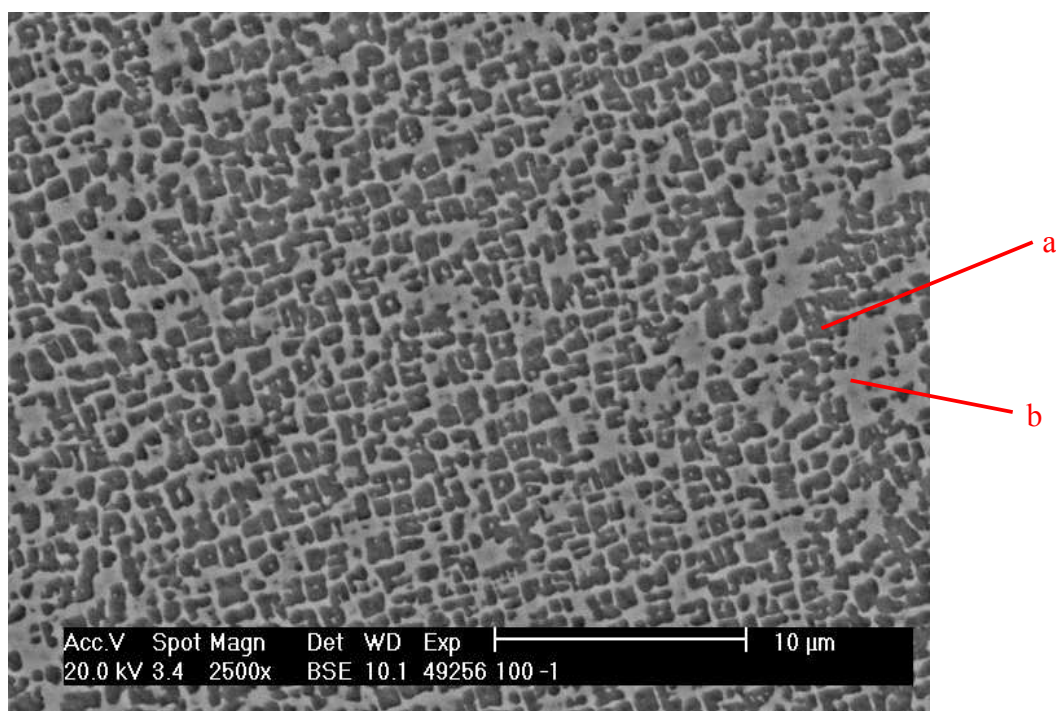


Obr. 33: Místa, kde byla hodnocena bodová mikroanalýza

Tab. 5: Výsledky bodové mikroanalýzy karbidů

Místo 1			Místo 2			Místo 3		
Prvek	Hm. %	At. %	Prvek	Hm. %	At. %	Prvek	Hm. %	At. %
Mo	25,48	21,46	Mo	26,45	20,93	Mo	28,53	23,49
Ti	28,60	48,24	Ti	30,25	47,95	Ti	5,42	8,94
Cr	3,41	5,29	Cr	3,54	5,17	Cr	9,01	13,69
Ni	6,76	9,30	Ni	10,82	13,99	Co	4,17	5,59
W	35,75	15,71	W	28,95	11,96	Ni	27,92	37,57
Celkem	100	100	Celkem	100	100	W	24,96	10,72
						Celkem	100	100

Kromě karbidů byla pomocí rastrovací elektronové mikroskopie sledována fáze γ a γ' (rozložení, množství, tvar a velikost). Pro rozlišení fáze γ a γ' ve struktuře materiálu (viz obr. 34) byla použita chemická mikroanalýza (metoda EDS). Pomocí této metody bylo analyzováno chemické složení tmavé a světlé fáze.



Obr. 34: Vzorek 100, „a“ znázorňuje tmavou fázi, „b“ světlou fázi, REM

Z chemického vzorce pro fázi γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$) vychází, že titanu a hliníku by mělo být celkem 25 at. %, zatímco niklu by mělo být 75 at. %.

Na základě lokální chemické analýzy a níže uvedeného výpočtu by tmavá fáze, uvedená na obr. 34 jako fáze **a**, měla odpovídat fázi γ' (viz obr. 35, tab. 6):

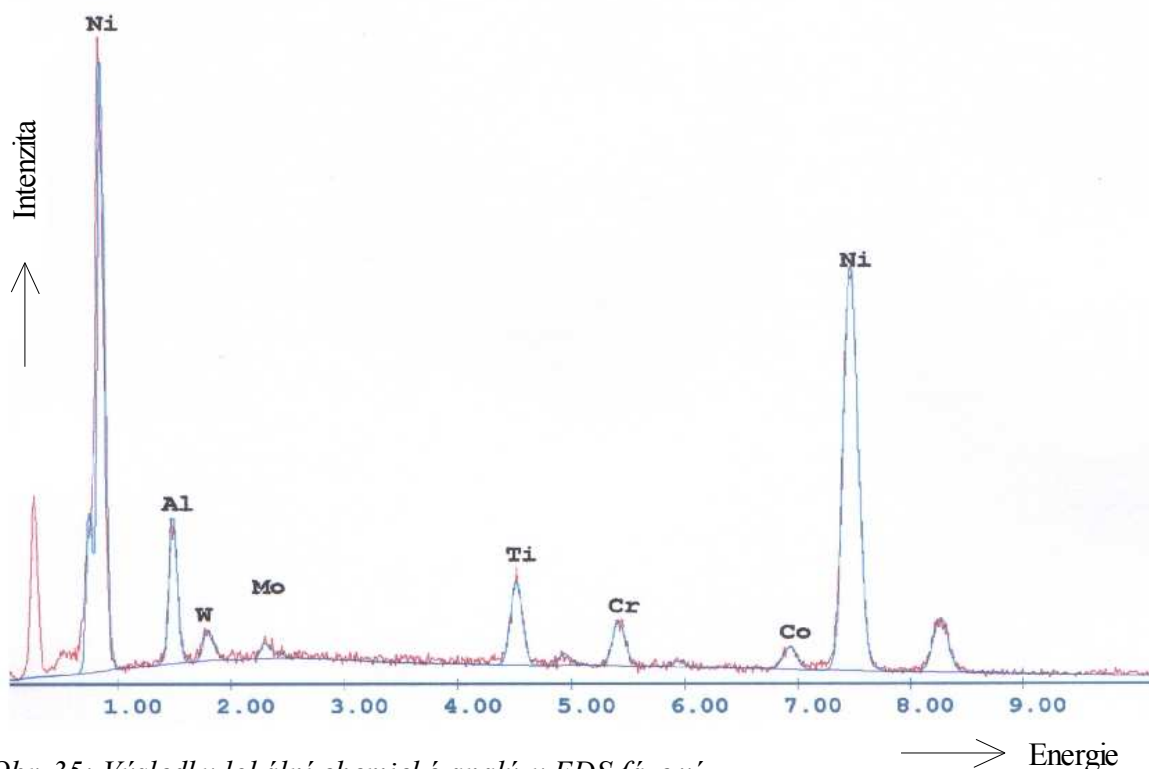
$$17,8 \text{ at. \% (Al)} + 5,78 \text{ at. \% (Ti)} = 23,58 \text{ \%}$$

$$67,17 \text{ at. \% (Ni)}$$

Taktěž světlá fáze, uvedená na obr. 34 jako fáze **b**, odpovídá na základě měření a výpočtu fázi γ (viz obr. 36, tab. 7), což souhlasí se zjištěnými poznatky (viz. kap. 2):

$$13,31 \text{ at. \% (Al)} + 2,74 \text{ at. \% (Ti)} = 16,05 \%$$

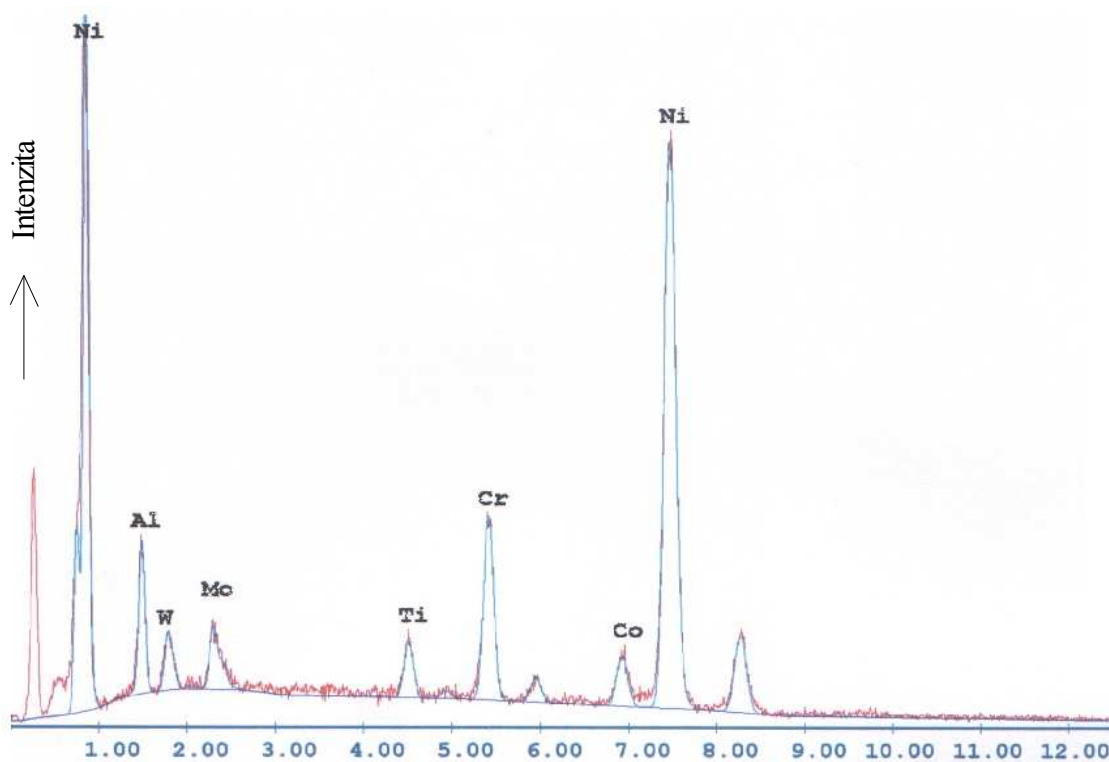
$$63,85 \text{ at. \% (Ni)}$$



Obr. 35: Výsledky lokální chemické analýzy EDS fáze γ'

Tab. 6: Výsledky EDS fáze γ'

Prvek	Hm. %	At. %
Al	8,82	17,80
W	5,21	1,54
Mo	1,61	0,91
Ti	5,08	5,78
Cr	3,51	3,68
Co	3,37	3,11
Ni	72,40	67,17
Celkem	100	100

Obr. 36: Výsledky lokální chemické analýzy EDS fáze γ

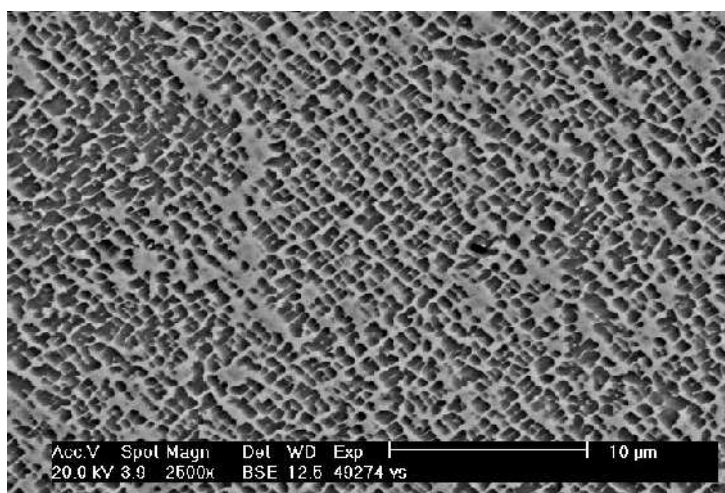
→ Energie

Tab. 7: Výsledky EDS fáze γ

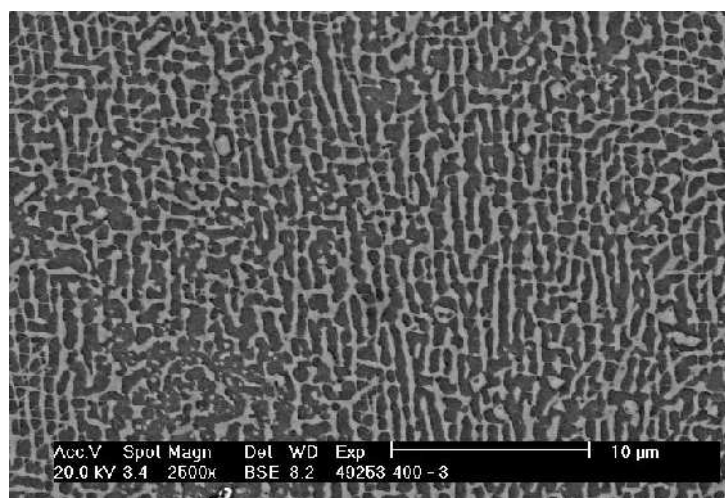
Prvek	Hm. %	At. %
Al	6,29	13,31
W	6,66	2,07
Mo	4,49	2,67
Ti	2,30	2,74
Cr	9,64	10,58
Co	4,94	4,79
Ni	65,68	63,85
Celkem	100	100

5.3. Obrazová analýza

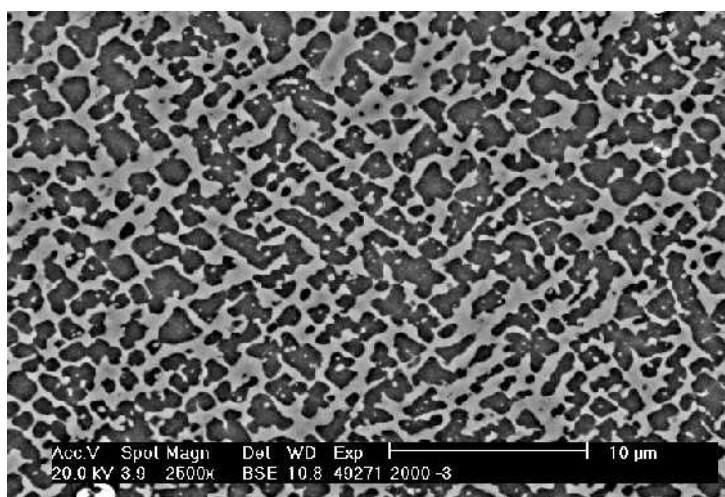
Jedním z cílů bakalářské práce bylo kvantitativní i kvalitativní zhodnocení fáze γ a γ' ve struktuře slitiny ŽS6K a vliv teplotní či teplotně-napěťové expozice (viz tab. 4) na strukturu slitiny. Struktura byla hodnocena pomocí obrazové analýzy. Pro obrazovou analýzu byly použity fotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu, které byly pořízeny při zvětšení 2500x v režimu BSE, viz obr. 37, 38, 39. U každého vzorku byla vyfotografována 3 místa z důvodu pozdějšího statistického vyhodnocení



Obr. 37: Mikrostruktura slitiny ŽS6K, REM (vzorek VS)

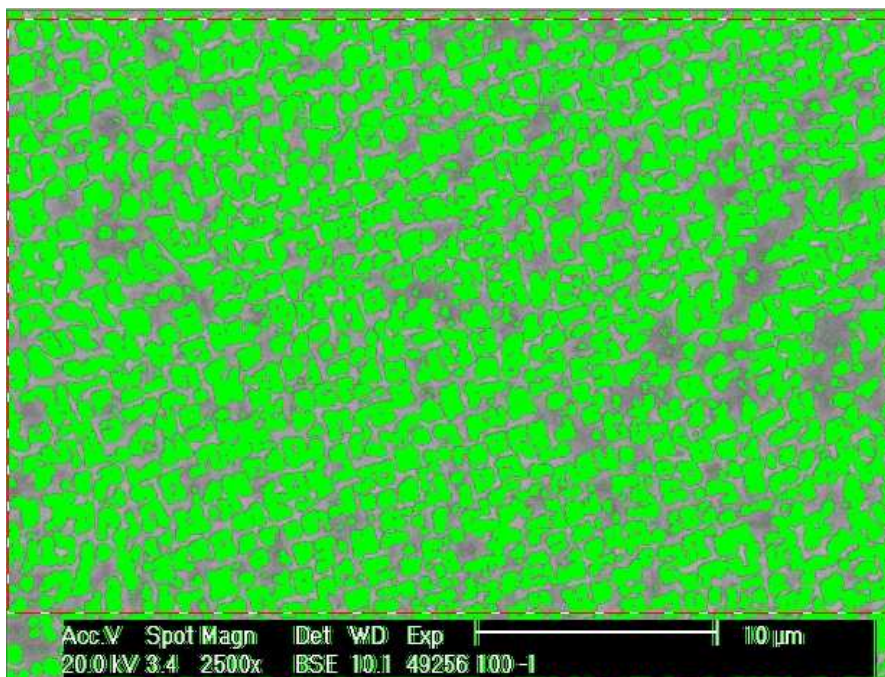


Obr. 38: Mikrostruktura slitiny ŽS6K, REM (vzorek 400)

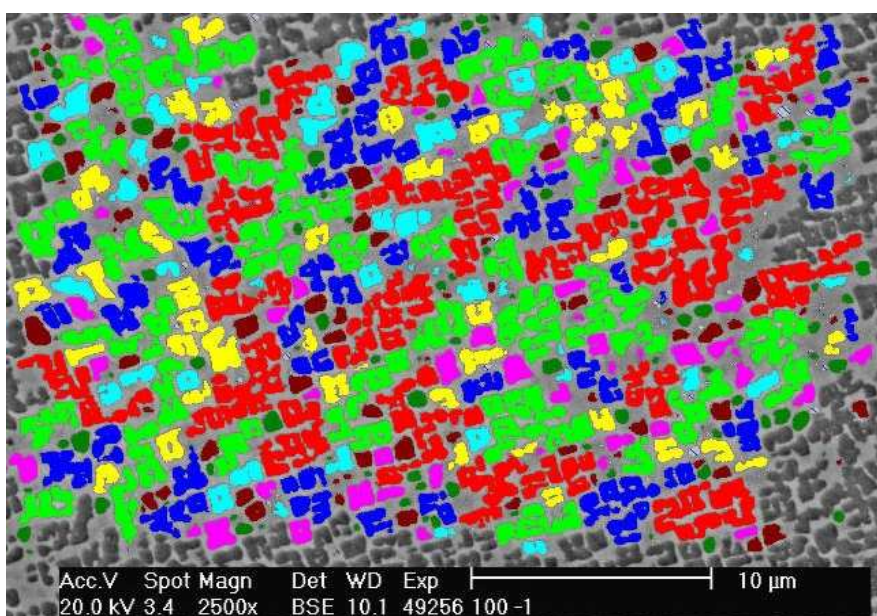


Obr. 39: Mikrostruktura slitiny ŽS6K, REM (vzorek VTT 2000)

Kvantitativní a kvalitativní hodnocení fází γ a γ' pomocí obrazové analýzy se skládalo z naprahování snímků a následného vyhodnocení. Naprahování bylo provedeno pomocí automatického režimu softwaru Analysis five (obr. 40). Pro určení tvarů a velikostí precipitátů si program jednotlivé částice rozdělil do několika skupin, jak je uvedeno na obr. 41. Těmto skupinám pak přiřadil jednotlivé barvy. Hodnotil se objemový podíl fází, maximální, minimální a střední rozměr částic γ' , poměr, prodloužení a ovalita (viz tab. 8).



Obr. 40: Naprahování snímku (vzorek 100)


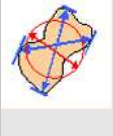

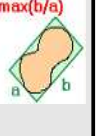
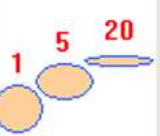
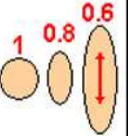


Obr. 41: Rozdělení velikostí precipitátů po naprahování (vzorek 100)

Na základě pozorování struktur a výsledků z obrazové analýzy (viz tab. 8 a obr. 37, 38, 39) můžeme konstatovat:

- Ve všech pozorovaných vzorcích (VS, 100-400, VTT 1000-2000) bylo fáze γ' více než základní matrice, tj. 56 až 58 %.
- Co se týká rozměrů částic γ' , docházelo ke změnám vlivem teplotního a teplotně napěťového zatížení. Se zvětšující se teplotou a popř. zvyšujícím se napětím tyto koherentní částice hrubnou.
- Naopak výrazné změny ve tvaru částic (prodloužení, ovalita, poměr stran) v závislosti na čase, teplotě a napětí nebyly pozorovány.

Tab. 8: Výsledky podílu fází, tvaru a velikosti částic γ'

Vzorek	Podíl fází		Rozměr γ'			Tvar γ'		
	Fáze γ' [%]	Fáze γ [%]	Maximální  [μm]	Střední  [μm]	Minimální  [μm]	Poměr  $\frac{\max(b/a)}{a}$	Prodloužení  1 5 20	Ovalita  1 0.8 0.6
vs	56,12	43,88	1,21	1,06	0,72	1,57	1,77	0,42
100	57,87	42,13	1,33	1,18	0,85	1,50	1,66	0,45
200	57,49	42,51	1,09	0,95	0,61	1,83	2,06	0,35
400	56,95	43,05	1,08	0,96	0,60	1,68	1,86	0,42
VTT 1000	55,68	44,32	1,02	0,90	0,65	0,71	1,66	0,45
VTT 2000	56,95	43,05	1,55	1,37	0,99	0,47	1,88	0,40

6. Závěry

Z výsledků experimentů a pozorování provedených na vzorcích z lité polykrystalické niklové superslitiny ŽS6K podrobené teplotní a teplotně-napěťové expozici vyplývají následující závěry:

- Pomocí lokální energiově disperzní mikroanalýzy byl potvrzen teoretický předpoklad, že superslitina ŽS6K je tvořena maticí (Ni-Cr), vytvrzujícími precipitáty (Ni_3Al , Ti) a karbidy (na bázi Mo, Nb, Ti, W).
- Pomocí obrazové analýzy bylo zjištěno u všech vzorků, že podíl fáze γ' byl větší než podíl fáze γ . Množství fáze γ' se pohybovalo kolem 57 %. Nebyly pozorovány velké změny ve tvaru částic (prodloužení, ovalita) v závislosti na době teplotní či teplotně napěťové expozice. Naopak u vzorků s delší dobou teplotně napěťového namáhání byly naměřeny větší rozměry precipitátů.
- Pomocí světelné a rastrovací elektronové mikroskopie byly v superslitině ŽS6K pozorovány jak primární tak i sekundární karbidy, a to v mezidendritickém prostoru. U vzorku bez tepelné expozice (VS) byly karbidy rozmístěny náhodně ve struktuře a to ve formě globulí a nebo tvořily tzv. čínské písmo. Vlivem teplotního a teplotně napěťového zatížení se sekundární karbidy začaly vylučovat a spojovat na hranicích zrn, což způsobuje postupnou degradaci materiálu (zhoršení žárupevnosti).

Na základě pozorování struktury a předložených výsledků z obrazové analýzy u vzorků (po tepelné expozici na teplotách 930 °C po dobu 100, 200 a 400 h, po teplotně-napěťové expozici při teplotě 745 °C po dobu 1000 a 2000 h na standu motoru DV-2) lze konstatovat, že nedošlo k výrazné degradaci materiálu v porovnání s výchozím stavem materiálu.

7. Seznam použité literatury

1. SIMS, CH. T., HAGEL, W. C. *The Superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials For Aerospace And Industrial Power*. General Electric Company, 1972. 376 s.
2. KREJČÍ, J. *Materiály pro vysoké teploty*. 2004. Brno. 3 s. Učební texty OSFA FSI VUT v Brně. Dostupné z URL <<http://www.ime.fme.vutbr.cz>>.
3. USTOHAL, V. *Letecké materiály*. Brno, 1988. 130 s. Skripta na Fakultě strojního inženýrství VUT Brno na Ústavu materiálového inženýrství.
4. ZRNÍK, J. *Vliv tepelnej a napäťovej expozície na štruktúru niklových superzliatin*. Košice, 1990. 123 s. Habilitačná práca na HF, TU Košice.
5. BELAN, J. *Vplyv pracovných podmienok motora DV-2 na štruktúru turbínových lopatiek*. Žilina, 2002. 87 s. KMI, ŽU Žilina. Vedoucí dizertační práce J. Skočovský.
6. ROSENBERG, S.J. *Nickel and its alloys*. ASM International, 1968. 256 s.
7. BRADLEY, E. F. *Superalloys, A Technical Guide*. ASM International, 1988. 256 s.
8. ČADEK, J. *Creep kovových materiálů*. Praha: Academia, 1984. 271 s.
9. SMALLMAN, R.E. *Moderní nauka o kovech*. SNTL Praha, 1964. 318 s.
10. NĚMEC, K. *Vliv podmínek zatěžování na strukturu a porušování lité niklové superslitiny*. Brno, 2005. 83 s. Vysoké učení technické, fakulta strojní. Dizertační práce.
11. VLACH, B. *Koroze materiálu*, 2003. Brno. 12 s. Dostupné z URL <<http://ime.fme.vutbr.cz>>. Přednášky mechanické vlastnosti materiálu.
12. DURAND-CHARRE, M. *The Microstructure of Superalloys*. Amsterdam: Gordon & Breach Science Publishers, 1997. 121 s.
13. MUGHRABI, H. *γ/γ' rafting and its effect on the creep and fatigue behaviour of monocrystalline superalloys*. The Johannes Weertman Symposium, 1996.
14. HAKL, J., VLASÁK, T., KOVAŘÍK, P., NOVÁK, P. *Korozní poškození a degradace struktury lopatky plynové turbíny vlivem provozu*, 2002. Příspěvek 47 na 9. konferenci Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů. Lázně Libverda 2002. 6 s.
15. KIANICOVÁ, M. *Degradácia žiaruvzdorných difúzných povlakov spôsobená krátkodobým prekročením prevádzkovej teploty*. Trenčín, 2006. 157 s. FŠT, TU Trenčín. Vedoucí dizertační práce A. Chovanec
16. POSPÍŠILOVÁ, S. *Vliv povrchových vrstev na strukturní stabilitu a užité vlastnosti slitin na bázi niklu*. Brno, 2004. 66 s. Diplomová práce na FSI, VUT Brno. Vedoucí diplomové práce T. Podrábský.
17. KLAČURKOVÁ, L. *Struktura a vlastnosti slitin na bázi Al připravovaných netradičními postupy*. Brno, 1999. 162 s. Fakulta strojního inženýrství VUT Brno na ústavu materiálových věd a inženýrství. Vedoucí dizertační práce J. Krejčí.
18. PTÁČEK, L. a kol., *Nauka o materiálu I*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2001. 505 s. ISBN – 80-7204-283-1.
19. SATO, A., KAWAGISHI, K. et al. Yttrium Doping for Oxidation Resistance of a 4th Generation Ni-base superalloy TMS-138. *TMS Letters: Superalloys and Coatings for High Temperature Applications*. Volume 2, Issue 1, February 2005, s. 19-20.
20. BROOKS, CH. R. *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. ASM Ohio, USA, 1995. 419 s. ISBN 0-87170-138-3.
21. WHITE, G. *Superalloys base: Nickel, Cobalt, Iron, Chromium*. Research and Development of high temperature materials for industry. London, 1989.
22. DONACHIE, M. J., DONACHIE, S. J. *Superalloys - A technical guide*. 2nd edition.

- ASM International. OHIO, USA. 2002. 439 s. ISBN 0-87170-749-7.
23. GEJDOŠ, P. *Obrazová analýza částic u superslitiny Inconel 713LC*. Brno, 2006. 46. s
Vysoké učení technické v Brně, fakulta strojního inženýrství. Vedoucí bakalářské
práce T. Podrábský.
24. Text dostupný z URL <<http://www.azfoto.cz/web/informace/digitalpodlupoucip.php>>.

8. Seznam použitých zkratek

REM	Rastrovací elektronová mikroskopie
EDS	Energiově disperzní mikroanalýza
DIC	Diferenciální interferenční kontrast
SM	Světelná mikroskopie
SE	Sekundární elektrony
BSE	Odražené elektrony
FCC	Kubická plošně centrovaná mřížka (Face Centered Cubic Lattice)
VS	Výchozí stav
at. %	Atomová procenta
hm. %	Hmotnostní procenta