

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

DISERTAČNÍ PRÁCE

2014

Ing. Hana Šreková

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

DISERTAČNÍ PRÁCE

Frikční kompozity používané v brzdových systémech osobních automobilů a jejich modifikace při třecím procesu

Ing. Hana Šreková

Materiálové vědy a inženýrství

Školitel: doc. Ing. Vladimír Tomášek, CSc.

Ostrava, 2014

Já, Hana Šreková prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem při přípravě disertační práce čerpala, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Ostravě, srpen 2014

Tato práce vznikla při řešení projektu č. CZ.1.05/2.1.00/01.0040 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum", v rámci Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, financovaného ze strukturálních fondů EU a ze státního rozpočtu ČR.

Ráda bych na tomto místě poděkovala všem, kteří jakýmkoliv způsobem přispěli k vytvoření této disertační práce. Poděkování patří především doc. Ing. Vladimíru Tomáškoví, CSc., školiteli disertační práce, za odborné vedení a všestrannou pomoc. Jmenovitě bych chtěla poděkovat zaměstnancům a akademickým pracovníkům Centra nanotechnologií: Marii Heliové, Ing. Světlaně Kozubové, doc. Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D. a Ing. Miroslavu Vaculíkovi, Ph.D., bez jejichž vědecké i osobní podpory by tato práce nikdy nevznikla.

Nakonec největší poděkování patří mému manželovi, dětem, rodině, tchýni a přítelkyni Olze Řehulové za jejich pochopení, povzbuzení a především za jejich důvěru během dlouhé cesty k získání akademického titulu Ph.D.

Abstrakt

Frikční kompozity (FK), jako brzdová obložení, jsou důležitou součástí brzdových systémů automobilů. Při třecím procesu dochází k modifikaci FK, což ovlivňuje jejich třecí vlastnosti. Tato disertační práce se zabývá studiem reakcí pyritu, molybdenitu a antimonitu, které se používají jako tuhé lubrikanty, s mědí a ostatními složkami frikčního kompozitu. Byly připraveny tři sady laboratorních vzorků FK, lišících se obsahem těchto sulfidů. Vzorky byly podrobeny třecím zkouškám na laboratorním testovacím zařízení brzdových obložení, při teplotách brzdového kotouče od 200°C do 500°C, resp. 600°C. Při stejných teplotách byly vzorky FK zahřívány v muflové peci. Původní vzorky, frikční vrstva po mechanických testech a povrch vzorků po ohřevu v peci, byly analyzovány metodami XRD, XRFS a SEM/EDX. Při mechanických testech byly odebrány vzorky otěrového prachu uvolněného při třecím procesu. Zahřívání v peci v rozmezí teplot 200°C – 600°C byly podrobeny také směsi práškové mědi s výše uvedenými sulfidy. Tyto práškové vzorky byly analyzovány metodami XRD a XRFS. K modifikaci FK na třecí ploše začíná docházet již při teplotě kotouče 200°C (úbytek některých složek), při teplotě 300°C již dochází k tvorbě nových fází. Tvoří se oxidy Cu, Fe, případně Mo nebo Sb a také některé ternární sulfidy (chalkopyrit CuFeS_2 , bornit Cu_5FeS_4 , skinnerit Cu_3SbS_3). Při zahřívání v peci dochází k tvorbě nových fází při teplotách cca o 100°C vyšších, ke vzniku některých fází, např. chalkopyritu, dochází jenom při tření. Skutečná teplota třecí plochy je zjevně vyšší než naměřená teplota brzdového kotouče. Navíc se při brzdění uplatňují další vlivy, jako tlak, tření, které zvětšují reakční plochu a zvyšují vzájemný kontakt jednotlivých složek kompozitu.

Klíčová slova: tření, brzdové obložení, třecí vrstva, tuhé lubrikanty, ternární sulfidy

Abstract

Friction composites (FC) in brake linings are very important part of brake systems in cars. They affect their frictional characteristics as they are modified during the braking process. The aim of the dissertation thesis is to determine reactions between pyrite, molybdenite and stibnite, which are used as solid lubricants and copper and other components of the friction composites. Three sets of FC samples, differing in the content of mentioned sulphides, were prepared and tested in the laboratory. The samples were examined for friction tests in the laboratory equipment for brake linings testing, while the brake discs were exposed to temperatures from 200°C to 500°C or 600°C. The samples were heated at the same temperatures using the muffle furnace as well. The original samples, the friction layer after the mechanical tests and the surface of the samples after heating in the furnace were analysed using XRD, XRFS and SEM / EDX methods. Samples of abrasion dust released during the friction process were collected and further processed. The mixture of the copper powder and the above mentioned sulphides were heated in the furnace at the temperatures from 200°C to 600°C. These powder samples were analyzed using XRD and XRFS methods. It was proved, that the modification of the FC at the friction layer begins to occur at the temperature of 200°C (loss of some components) and at 300°C it leads to the formation of new phases. Oxides of Cu, Fe, Mo and Sb as well as some ternary sulphides (chalcopyrite CuFeS_2 , bornite Cu_5FeS_4 , skinnerite Cu_3SbS_3) are created. While heating in the furnace, new phases are formed at temperatures approximately 100°C higher, while the formation of the new phases, e. g. chalcopyrite, occurs only during the friction process. The actual temperature of the friction layer is significantly higher than the measured temperature of the brake discs. Additional effects apply to the braking process as well. Pressure and friction magnify the reaction area and increase the mutual contact between the individual components of the composite.

Keywords: friction, brake linings, friction layer, solid lubricants, ternary sulphides

Seznam zkratek

FK	frikční kompozit
XRFS	rentgenová fluorescenční spektrometrie
SEM/EDX	řádkovací elektronová mikroskopie s energeticky disperzním rentgenovým spektrometrem
XRD	rentgenová difrakční analýza
AES/ICP	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
μ	koeficient smykového tření [-]
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
PM	polétavý prach (z angl. názvu particulate matter), mikročástice o velikosti několika mikrometrů [μm]
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (z angl. názvu Fourier transform infrared spectroscopy)
TC	celkový uhlík (z angl. názvu total carbon)
TIC	celkový anorganický uhlík (z angl. názvu total inorganic carbon)
TOC	celkový organický uhlík (z angl. názvu total organic carbon)
MT	mechanické testy (testování vzorků na laboratorním testovacím zařízení)
TT	teplotní testy (zahřívání vzorků v muflové peci)
SE	sekundární elektrony
BSE	zpětně odražené elektrony
ZM	základní materiál (pouze vytvrzená peleta)

FV	frikční vrstva
DZ	difrakční záznam
DL	difrakční linie
OP	otěrový prach (získaný po mechanickém testu)

1.	Úvod.....	1
2.	Cíle práce.....	3
3.	Teoretická část.....	4
3.1.	Brzdové systémy automobilů	4
3.2.	Frikční materiály pro brzdové systémy	6
3.2.1.	frikční kompozit uhlík-uhlík	7
3.2.2.	Kovové kompozity na bázi sintrovaných kovů (Cu, Fe).....	9
3.2.3.	Frikční kompozity na bázi organických pryskyřic	9
3.3.	Příprava frikčních kompozitů na bázi organických pryskyřic.....	13
3.4.	Vlastnosti FK na bázi organických pryskyřic a metody jejich charakterizace.....	13
3.4.1.	Mechanické vlastnosti brzdového obložení	13
3.4.2.	Popis tribologického procesu	16
3.4.3.	Analýza chemického složení.....	23
3.5.	Prvková analýza (XRFS, AES/ICP, stanovení C)	24
3.5.1.	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	24
3.5.2.	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou	25
3.5.3.	Stanovení C	26
3.6.	Strukturní a fázová analýza	27
3.6.1.	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	27
3.7.	Strukturní analýza a analýza distribuce prvků (SEM/EDX, Ramanova mikrospektroskopie)	27
3.7.1.	Ramanova mikrospektroskopie	28
3.8.	Studium modifikace materiálu při třecím procesu	29
3.8.1.	Chemické reakce při frikčním procesu na povrchu disku	32
3.9.	Sulfidické minerály jako součást frikčních kompozitů	34
4.	Experimentální část	37
4.1.	Příprava laboratorních vzorků FK:	37
4.2.	Mechanické testování vzorků FK	40
4.3.	Teplotní testování vzorků FK	43
4.4.	Ohřev práškových směsí sulfidů s mědí	44
4.5.	Analýza vzorků sedimentovaného podílu otěrových částic	45
4.6.	Charakterizace frikčních kompozitů a produktů třecího procesu	45
4.6.1.	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	45
4.6.2.	Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRFS).....	46

4.6.3.	Řádkovací elektronový mikroskop (SEM/EDX)	46
5.	Výsledky a diskuze:	47
5.1.	XRD frikčních kompozitů	47
5.1.1.	XRD analýza vzorku B24	48
5.1.2.	XRD analýza vzorku B25	51
5.1.3.	XRD analýza vzorku B26	55
5.2.	XRFS frikčních kompozitů.....	59
5.2.1.	Analýza sady vzorků B24	62
5.2.2.	Analýza sady vzorků B25	68
5.2.3.	Analýza sady vzorků B26	73
5.3.	SEM/EDX frikčních kompozitů	80
5.3.1.	Studium frikční vrstvy FK a otěrového prachu po MT	84
6.	Závěr.....	92

1. Úvod

Jednou z nejdůležitějších součástí silničních i kolejových vozidel, ale také letadel a dalších speciálních strojů (např. tkalcovských stavů), je jeho brzdový systém, který je řazen mezi prvky aktivní bezpečnosti. U různých dopravních prostředků jsou používány rozdílné typy brzdových systémů v závislosti na jejich praktické aplikaci (bubnová brzda, kotoučová brzda). Úkolem brzd je vyvolat brzdící účinek, který dokáže zmařit významnou část kinetické energie vozidla. Brzdící účinek je vyvolán třením brzdových segmentů o ocelový buben nebo kotouč [1].

Součástí brzdového systému je brzdové obložení, které je vyrobeno z frikčního kompozitu (dále jen FK). Funkce brzdového obložení je absorpce kinetické energie vozidla, při jeho zpomalování nebo zastavení. Kinetická energie je na styčné ploše třecího páru převáděna na tepelnou energii. Požadavky na brzdové obložení jsou mechanického a zároveň ekologického charakteru. Mezi požadované mechanické vlastnosti patří: stabilní třecí úroveň v co nejširším rozmezí provozních podmínek (rychlost, teplota, tlak), nezávislá na době, schopnost odolávat vysokým teplotám a oxidaci povrchu, odolnost proti dočasnému snížení brzdného účinku při zahřátí a dobrá schopnost obnovy původních vlastností po ochlazení, vysoká odolnost proti opotřebení, praskání, tepelné únavě, tribologická kompatibilita s kovovým protějškem, dobrá odolnost proti tlakovým i stříhovým silám, minimální citlivost k vodě, olejům a ke koroznímu prostředí (solné roztoky). K zohledňovaným ekologickým aspektům brzdového obložení patří výběr takových složek FK, které nahrazují zvláště nebezpečné složky méně nebezpečnými. Z mechanického hlediska ideální, ale právě nebezpečnou složkou, která byla ve FK nahrazena již v minulosti, je azbest. K často sledovaným vlastnostem brzdového obložení patří i dobré komfortní vlastnosti (omezení hluku, otřesů a vibrací). V neposlední řadě jsou při výrobě FK kladeny požadavky na dlouhou životnost, snadnou výrobu a přijatelnou cenu FK [2].

Při brzděním procesu dochází k výrazným modifikacím povrchu (vznik nových složek) původního materiálu, které jsou způsobeny cyklickým zvyšováním teploty a tlaku na třecí ploše. Rovněž zde dochází k úniku otěrového materiálu z brzdového obložení. Otěrový materiál lze rozlišit na suspendovaný (uniká do ovzduší, šíří se na velké vzdálenosti a vstupuje do dýchacích cest) a sedimentovaný (jedná se o částice brzdového systému, v praxi se usazující podél cest).

K výběru vhodných komponent pro výrobu požadovaného FK je nejprve žádoucí a nutné poznat funkce jednotlivých složek a jejich modifikaci při třecím procesu. Pro pochopení interakcí mezi jednotlivými komponentami tvořícími FK jsou používány různé analytické postupy a metody v kombinaci s mechanickými zkouškami.

2. Cíle práce

Práce je zaměřena na sledování interakcí sulfidických minerálů a) FeS_2 , b) MoS_2 a c) Sb_2S_3 s ostatními složkami FK a s atmosférou při brzděném procesu. K tomuto účelu byly připraveny laboratorní vzorky FK, zjednodušeného složení, ve srovnání s komerčním brzdovým obložěním, se zvýšeným obsahem složek (Cu , FeS_2 , MoS_2 a Sb_2S_3), jejichž reakce byly studovány.

Cílem práce je prokázání přítomnosti nových fází, vzniklých na ploše kompozitního materiálu při frikčním procesu po mechanickém brzdění. Účelem výzkumu je praktické využití laboratorně získaných poznatků pro optimalizaci složení komerčního frikčního kompozitního materiálu. Pro dosažení výše uvedeného cíle byla práce rozdělena do následujících úkolů:

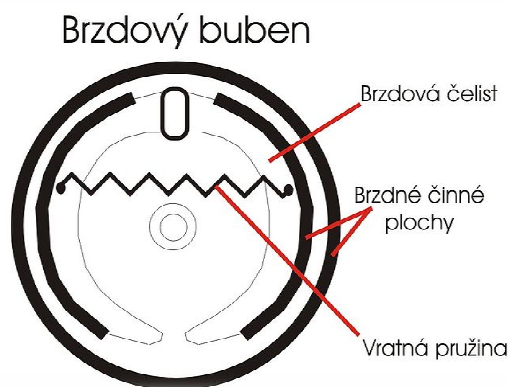
- Literární rešerše zaměřená na kompozitní materiály s výše použitými sulfidickými minerály (chemické interakce v rámci frikčního kompozitu, vlastnosti FK obsahujícího tyto minerály, uplatnění získaných poznatků v praxi).
- Příprava tří sad laboratorních vzorků FK, lišící se pouze jedinou složkou, použitým sulfidem.
- Mechanické testování jednotlivě připravených sad FK, resp. frikční namáhání vzorků za zvyšující se teploty na třecí ploše (od 200°C do 500°C).
- Teplotní testy vzorků FK (v muflové peci od 200°C do 600°C).
- Zahřívání práškových směsí sledovaných složek (sulfidy + měď) na teploty 200°C – 600°C .
- Posouzení vzniku nových fází na frikční ploše FK pomocí následujících analytických metod: XRF, SEM/EDX a XRD a jejich vyhodnocení.

3. Teoretická část

3.1. Brzdové systémy automobilů

V automobilové dopravě jsou používány rozdílné typy brzdových systémů v závislosti na jejich praktické aplikaci. U osobních vozů se nejčastěji vyskytují tzv. vnitřní mechanické brzdy, které mechanicky působí na pohyblivou část vozidla nebo stroje (na kolo, nápravu, převodové mechanismy atd.). Během 20. století byla v automobilech hojně používána bubnová brzda, jejíž brzdové elementy působí na vnitřní povrch válcové plochy tělesa (bubnu) spojeného s brzděnou součástí.

Bubnové brzdy používané v motorových vozidlech jsou třecí s vnitřními brzdovými čelistmi. Schéma konstrukce bubnové brzdy je na obr. 1.



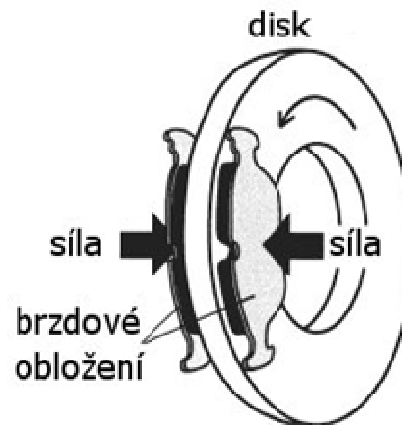
Obrázek 1. Bubnová brzda

Brzdový buben je pevně spojen s rotující brzděnou součástí (u motorových vozidel s nábojem kola). Při brzdění jsou brzdové čelisti přitlačovány rozpěrným ústrojím na vnitřní plochu bubnu a tím dochází ke tření, čímž se přeměňuje kinetická energie na energii tepelnou a vytváří se brzdná síla. Přítlačná síla může být vytvořena dvěma způsoby:

- hydraulicky pomocí rozpěrného válečku (provozní brzda),
- mechanicky pomocí rozpěrné páky (parkovací a nouzová brzda).

Dnes je používání bubnové brzdy na ústupu, používá se k brzdění zadních kol automobilu. Jedním z moderních široce využívaných brzdových systémů je kotoučová brzda. Brzdové čelisti kotoučové brzdy svírají kotouč nasazený na brzděné hřídeli. Přenos brzdě síly na

kotoučovou brzdou je obvykle hydraulický. Sešlápnutím brzdového pedálu vznikne tlak v brzdovém systému. Brzdová kapalina začne tlačit na brzdový píst, který tlačí brzdové destičky kolmo na rotor. Vzniklá třecí síla mezi rotorem a destičkami působí proti otáčení. Kotoučová brzda (obr. 2) obsahuje tyto hlavní součásti:



Obrázek 2. Kotoučová brzda

- brzdový kotouč,
- brzdový třmen,
- brzdový píst,
- brzdové destičky.

Kotoučové brzdy jsou oproti bubnovým brzdám výrazně lehčí, výkonnější a lépe se chladí. Výhody bubnových brzd spočívají zejména ve skutečnosti, že je celé ústrojí bubnové brzdy umístěno uvnitř bubnu a tak je chráněno proti nepříznivým vlivům nečistot z okolí, další výhodou je, že mají delší životnost obložení. Kotoučová brzda může být na rozdíl od bubnové brzdy opatřena systémem ABS (je to systém aktivní bezpečnosti vozidla, který má zabránit zablokování kola při brzdění a tím ztráty adheze mezi kolem a vozovkou, čímž umožňuje zachování stability, ovladatelnosti a říditelnosti vozidla v mezních situacích, např. při prudkém brzdění). Nevýhodou kotoučové brzdy je její cena, náchylnost na poruchy vzniklé znečištěním a koroze brzdového obložení účinkem solných roztoků v zimním období, což může, za jistých okolností způsobit dočasné snížení brzdné účinnosti. Proto se používají u většiny levnějších aut jen na přední nápravě. Nevýhodou bubnových brzd je klesající brzdný účinek vlivem zahřátí při delším brzdění, kde může dojít až k deformaci brzdového bubnu. Další nevýhoda spočívá v nerovnoměrném opotřebení brzdových čelistí vlivem vytlačování

tzv. úběžné čelisti třecím momentem. Při používání bubnových brzd je náběžná brzdová čelist třecím momentem přitlačována k bubnu, čímž se stále zvyšuje brzdná síla a při překročení určité hranice může dojít k tzv. "zakousnutí" brzdy a vyvolání smyku vozidla [1,2].

3.2. Frikční materiály pro brzdové systémy

Důležitou součástí kotoučových i bubnových brzdových systémů jsou brzdová obložení, která jsou díky svému složení a vlastnostem označována za frikční kompozitní materiál. Brzdové destičky převádí pomocí tření kinetickou energii vozidla na tepelnou energii. V momentě, kdy se destička kontaktem s kotoučem nebo bubnem zahřeje, dochází k přenosu malého množství brzdného materiálu na kotouč (buben), načež destička a disk k sobě přilnou a přtlakem pak vzniká brzdná síla. Existuje mnoho druhů brzdových destiček, které lze rozlišit dle zamýšleného využití vozidla, od velmi měkkých a agresivních (např. u závodních vozů), po tvrdší, trvanlivější a méně agresivní. Různé typy destiček mohou mít rozlišné pracovní teploty, jestliže jsou nesprávně použity, mohou způsobit tzv. vadnutí brzd.

Obecně je kompozit každý materiálový systém, který je složen z nejméně dvou fází s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který má takové vlastnosti, které nemohou být dosaženy kteroukoli složkou (fází) samostatně ani prostou sumací [3].

Frikčnímu brzdovému materiálu, tak jak jej známe dnes, předcházela bohatý historický vývoj. První experiment, který sice nevypovídá nic o složení frikčního kompozitu, ale který roku 1878 poukázal na důležitost srovnávání rozlišných vlastností více druhů materiálů mezi sebou, byl proveden kapitánem D. Galtonem. V testu se jednalo o porovnání frikčních vlastností dvou brzdových bloků (železného a litinového) používaných pro vlakovou dopravu. Podobnými experimenty začali vědci přikládat důležitost složení materiálů a začali jednotlivé materiály kombinovat tak, aby získali optimální materiál s požadovanými frikčními vlastnostmi pro výrobu brzdového obložení. Za „prapředka“ frikčních materiálů snad může být považován materiál na bázi bavlny impregnovaný asfaltovým roztokem, který začala roku 1897 vyrábět firma „Ferodo Company“, která mj. dodává na trh frikční brzdová obložení dodnes. První brzdová obložení byla tkaná, roku 1920 již byla lisována a zároveň k nim byla přidávána azbestová vlákna. Roku 1950 byly vyvinuty první brzdové materiály na bázi organických pryskyřic. Další typ frikčních kompozitů byl vyvinut v roce 1960, jednalo se o semimetallické kovové materiály. Období mezi léty 1960 až 1991 se vyznačovalo érou bádání, kdy byla do frikčních kompozitů přidávána různá vlákna (anorganického, později i

organického charakteru), která měla nahradit dosud používaný azbest a tím dát vzniknout ideálnímu frikčnímu kompozitu. Teprve až roku 1991 byla vyvinuta uhlíková vlákna, potažmo uhlíkové kompozity, které předčí díky svým nenahraditelným fyzikálním a chemickým vlastnostem oba předchozí typy brzdového obložení (pryskyřičně vázané a semimetalické brzdové obložení). Uhlíkové kompozity se tak řadí mezi jedny z nejmodernějších typů frikčních brzdových kompozitů. Jejich jedinou nevýhodou je cena, která je zatím stále příliš vysoká [4].

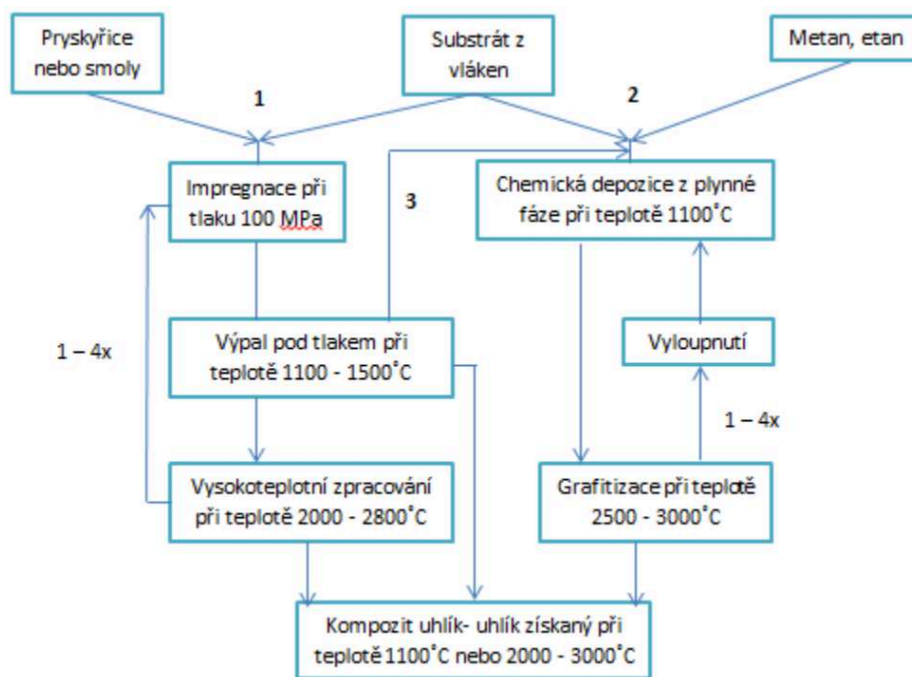
V současné době se používají tři základní typy frikčních materiálů, kompozity uhlík/uhlík, materiály na bázi sintrovaných kovů a organických pryskyřic.

3.2.1. frikční kompozit uhlík-uhlík

Uhlíkové kompozity jsou používány při zvlášť náročných aplikacích, kterými jsou letadla nebo závodní vozy. Základní struktura je tvořena uhlíkovými vlákny, která jsou propojena s matricí. K výhodám uhlíkových vláken, resp. grafitu patří dobrá elektrická a tepelná vodivost, chemická stabilita, odolnost proti vysokým teplotám, nízká tepelná roztažnost a nízká měrná hmotnost. K získání rozdílných vlastností materiálu jsou vlákna splétána do dvojrozměrných tkanin nebo se z vláken dají vytvořit třírozměrné struktury [5].

Pro výrobu uhlíkového kompozitu existuje několik postupů lišících se způsobem zpracování matrice, kterou lze získat (obr. 3):

- pomocí impregnace vláken pryskyřicí nebo smolou,
- pomocí depozice z plynné fáze,
- kombinací obou předešlých postupů.



Obrázek 3. Schéma výroby uhlíkatého kompozitu

První postup spočívá v prosycení substrátu pryskyřicí nebo smolou a následném vypálení. Dále je provedena zhutňovací impregnace, poté výpal, resp. karbonizace (obsah uhlíku 85%-95%) a jako poslední operace je provedena vysokoteplotní úprava, která může končit grafitizací (99% uhlíku a více). Ve druhém postupu je výroba matrice uskutečněna chemickou depozicí z plynné fáze. Poté je provedena vysokoteplotní úprava a odlupování svrchní vrstvy, což usnadní difúzi plynů a zamezí vzniku povrchového povlaku, který se na polotovaru může vytvořit. Celý cyklus se následně opakuje. Třetí postup obsahuje předchozí dva postupy [6].

Jedinou nevýhodou uhlíkových kompozitů je nedostatečná odolnost při vysokých teplotách v oxidační atmosféře. Tento nedostatek lze však relativně snadno eliminovat pomocí různých druhů povlaků. Povlaky mohou být:

- z kovů (mezi nejčastěji používané kovy patří stříbro, měď a olovo),
- křemíkováním (karbid křemíku), přičemž bylo prokázáno, že právě volba C/C kompozitu modifikovaného přísadou SiC je nejlepší volbou pro pokročilé brzdové systémy [7],
- impregnací pomocí různých sloučenin, např. fosforečnanem hlinitým nebo cermety (sloučeniny na bázi TiC a niklu).

U uhlíkatých kompozitů převažují jejich unikátní vlastnosti, kterými jsou vysoký a tepelně stabilní součinitel tření, dobré mechanické vlastnosti, nízký otěr a odolnost proti únavě materiálu. Dalšími ceněnými vlastnostmi jsou velká skutečná třecí plocha a její stabilní geometrie, vysoký bod tání (nad 3000°C), vysoká tepelná kapacita, vysoká tepelná vodivost a nízká tepelná roztažnost. V dnešní době je důležitým faktorem také biologická a ekologická nezávadnost a recyklovatelnost uhlíkových kompozitů [8].

3.2.2. Kovové kompozity na bázi sintrovaných kovů (Cu, Fe)

Při výrobě kovových kompozitů je uplatněna metoda práškové metalurgie, ve které je základem pro výrobu kompozitu ocel, měď nebo bronz. Do základní matrice jsou dále přidávány abrazivní složky (křemen, korund, SiC, zirkon) zajišťující zvýšení frikčního koeficientu. Následně se přidávají tuhé lubrikanty k zamezení „zadírání“ brzdového obložení. Zde se používá grafit nebo některé z přírodních sulfidů (antimonit, galenit, sfalerit, molybdenit a další). Poslední složkou kovového kompozitu je např. mastek, který má funkci pojiva. Směs je pak zhomogenizována a vylisována do potřebného tvaru přímo na nosný plech brzdové desky. Obě části jsou spojeny předem nanesenou vrstvou lepidla. Vzniklý polotovar se sintroje (slinuje) v elektrické peci a ochranné atmosféře (dusík). Přičemž sintroční teplota je nižší, než teplota tání všech složek, např. u kompozitu na bázi mědi je to asi 850°C.

3.2.3. Frikční kompozity na bázi organických pryskyřic

V běžných osobních automobilech se používají frikční kompozity na bázi organických pryskyřic, které jsou v literatuře označovány anglickou zkratkou NAO (non-asbestos organic). Všeobecně je tento typ kompozitu složen z více jak deseti přísad, z důvodu dosažení požadovaných vlastností materiálu. Existuje seznam s více jak sedmísta složkami vhodnými pro výrobu NAO, nadále však platí rozdělení všech použitelných komponent do čtyř základních skupin [9]. Dle jejich specifických vlastností rozlišujeme následující čtyři skupiny komponent:

Pojiva

Pojiva poskytují FK tzv. fyzickou integritu, která zajišťuje pevné držení všech složek v matici kompozitu [10].

Jako pojivo se používá fenolická nebo kresolová pryskyřice, která dosahuje po vytvrzení vysokého stupně zesíťování.

Fenoplasty, resp. rezoly jsou produkty polykondenzace fenolu s přebytkem formaldehydu, které působením tepla anebo kyselin můžeme snadno převést v nerozpustnou a netavitelnou hmotu zvanou rezit. Fenolické pryskyřice rezolového typu jsou vyráběny polykondenzací za molárního přebytku formaldehydu v přítomnosti zásaditých katalyzátorů, jedním z nejpoužívanějších je hydroxid sodný. Pro účely frikčních kompozitů je používán hlavně tzv. rezit, což je rezol převedený do zesíťovaného (vytvrzeného) stavu pomocí tepla nebo účinkem kyselin nebo eventuálně jiných polymerů s reaktivními methylolovými skupinami na makromolekulárních řetězcích. Rezit se tak stává nerozpustnou a netavitelnou hmotou [11,12].

Pozitivními faktory fenolické nebo kresolové pryskyřice jsou: vysoká chemická a korozní odolnost a dobré teplotní, mechanické, a tribologické vlastnosti. Mezi nežádoucí vlastnosti patří křehkost, kterou lze potlačit přidávkou modifikátorů (plastifikátorů), kterými mohou být: nitrilová pryž (další druhy syntetické či přírodní pryže), epoxidová pryskyřice, polyvinylbutyral, olej ze sojových bobů, olej nebo prášek z ořechů kešu ap. Z důvodu nízké tepelné odolnosti je jejich použití vyloučeno pro náročnější podmínky, např. v závodních automobilech nebo letadlech [13,14].

Vláknité materiály

Při frikčním procesu vzniká na povrchu frikční plochy značné napětí, způsobující růst teploty na ploše brzdy. Proto jsou pryskyřičné matrice vyztužovány nejrůznějšími druhy vláknitých materiálů, tím dochází ke zpevnění matrice a odvádění nahromaděné tepelné energie z kontaktní brzděné plochy. Vláknina jsou rozlišena na anorganického (skleněná, keramická, minerální, kovová) nebo organického původu (aramidová, celulosová, polyakrilnitrilová). V neposlední řadě jsou používána rovněž uhlíková vlákna [15]. Jiným způsobem zpevnění matrice je výroba tzv. semimetalických třecích materiálů, obsahujících okolo 50% kovových komponent ve formě prášku, houbového železa a ocelových vláken. Literatura uvádí i využití kombinace anorganických a organických vláken, jako jsou např. směsi: aramidové vlákno (nebo PAN, celulóza, karbon) - minerální vlákno (čedičové). Patří zde i kombinace organicko - keramických vláken, např. aramidové vlákno se skleněným vláknem nebo s K_2TiO_3 . Singh a Patnaik uvádějí, že obsahuje-li matrice více jak 25w% Lapinusu (obchodní název pro

speciální minerální vlákno) a méně jak 5w% aramidového vlákna vykazuje materiál dobré frikční vlastnosti a zároveň není materiál náchylný k tzv. vadnutí. Při obsahu méně jak 22,5w% lapinusu a více jak 7,5w% aramidového vlákna bylo dosaženo nejlepších výsledků tzv. obnovy frikční vrstvy (z angl. recovery) a odolnosti materiálu proti otěru. Aramidová vlákna (např. Kevlar) jsou velmi účinným vláknitým materiálem. Tato vlákna jsou relativně měkká a lehká, přičemž vykazují výbornou teplotní stabilitu až do 500°C, vynikají odolností proti otěru, zajišťují frikční stabilitu a působí proti, tzv. „vadnutí“ materiálu (z angl. fade) při frikčním tření [16,17].

Obecně lze říci, že skleněná, keramická a minerální vlákna jsou chemicky i tepelně velmi odolná, zároveň u nich není předpoklad případných korozních procesů, což neplatí v případě použití kovových, zejména ocelových, vláken.

Plniva

Funkce plniv spočívá v doplnění matrice kompozitu materiálem, který bude ekonomicky nenáročný, přičemž jeho přidání do směsi nikterak neovlivní finální vlastnosti produktu. Základní požadavky na plniva byly v dnešní době rozšířeny také o zdravotní a ekologickou nezávadnost. Což vedlo k řadě výzkumů, které se týkaly využití např. banánových slupek, ibišku konopného, vláken z palmových jader anebo ulity mořského plže plážovky vejcorodé. Studie uvádí, že po namletí ulity plážovky vejcorodé na velikost zrna 125µm v kombinaci s dalšími složkami frikčního kompozitu byla získána směs materiálu, která byla z hlediska požadovaných vlastností srovnatelná s komerčním brzdovým obložením obsahujícím asbest [18,19].

Připustíme-li, že při brzděném procesu je max. teplota do 290°C pak je možné jako plnivo velmi dobře využít i vlákna juty v kombinaci s práškem ze slupek lískových ořechů, který v matrici nahrazuje grafit. Výsledky této studie potvrzují, že v kombinaci 23,6w% vláken juty a 6,3w% prášku ze slupek lískových ořechů bylo dosaženo stabilních hodnot frikčního koeficientu. Navíc při teplotě brzdění vyšší jak 300°C vykazoval materiál s těmito dvěma přírodními složkami lepší stálost a odolnost vůči fenoménu vyhasínání (fade), oproti testovanému vzorku s obsahem grafitu [20].

Běžně používanými plnivy jsou baryt, který je tepelně i chemicky velmi stálý, dále přírodní uhličitany, jako je kalcit, magnezit, dolomit, jejich výhodou je tepelná odolnost, ale

nevýhodou je snadná rozpustnost ve zředěných kyselinách za vzniku oxidu uhličitého. Další často používaná plniva jsou: oxid hořečnatý, oxid vápenatý, oxid zinečnatý, tato plniva jsou opět velmi tepelně odolná, ale s vodou reagují za vzniku hydroxidů. Jinými oxidickými plnivými jsou přírodní oxidy železa: magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3) a lepidokrokit ($\text{FeO}(\text{OH})$). V neposlední řadě se jako plniv využívá také přírodních aluminosilikátů s různým obsahem vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku, jedná se o jílové minerály (vermikulit) nebo o slídu. Některé z nich mohou rovněž sloužit jako tuhé lubrikanty, stejně jako oxidy železa, jedná se zejména o lepidokrokit se svou vrstevnatou strukturou. Všechny tyto materiály vykazují velmi dobrou chemickou i tepelnou odolnost [21,22].

Modifikátory tření

Poslední skupinou materiálů ovlivňujících vlastnosti brzdového obložení jsou modifikátory tření, které způsobují zvyšování (abrazivní přísady) nebo naopak pokles (neabrazivní přísady) hodnoty frikčního koeficientu.

K abrazivním materiálům patří např.: korund Al_2O_3 (9. stupeň Mohsovy stupnice), křemen SiO_2 (7. stupeň Mohsovy stupnice), chromit FeCr_2O_4 (lze jej použít i ve formách, kde je Fe částečně nahrazeno hliníkem a hořčíkem), zirkon ZrSiO_4 (7,5 stupně Mohsovy stupnice), který přes své abrazivní vlastnosti zajišťuje v obsahu 5,6w% stabilní hodnoty frikčního koeficientu a zároveň má vliv na snížení množství otěru. V neposlední řadě lze jako modifikátor tření použít karbid křemíku SiC (9,5 stupně Mohsovy stupnice). Dále zde patří minerály vulkanické lávy (např. bazarit).

K neabrazivním materiálům patří tuhé lubrikanty (maziva) jako grafit a jiné uhlíkaté materiály (koks, dřevěné uhlí), dále některé přírodní sulfidy (stibnit, galenit, molybdenit, sfalerit, pyrit, chalkopyrit) a síra [21,22,23,24]. Cho a kolektiv ve své studii uvádí, že díky oxidaci Sb_2S_3 a vzniku Sb_2O_3 (a zároveň MoS_2 na MoO_3) je frikční plocha odolnější vůči tzv. vadnutí, které nastává při frikčním procesu. Metodou diferenční kompenzační kalorimetrie bylo zjištěno, že Sb_2S_3 je při teplotách v rozmezí 300°C až 430°C rozloženo na Sb_2O_5 a Sb_2O_3 . Další oxidací při 570°C vzniká Sb_2O_4 . Co se týče MoS_2 , ten je oxidován při 540°C na MoO_3 , přičemž dochází k následné sublimaci až do 700°C [25]. Kim a kolektiv ve své práci uvádějí, na základě předchozích testů, optimální kombinaci tuhých lubrikantů, která je 6w% grafitu v kombinaci se 3w% Sb_2S_3 [26].

Nejrozšířenějším tuhým lubrikantem je přírodní i umělý grafit, případně další uhlíkaté materiály v různém stupni grafitizace. Přidávají se v podobě velmi jemných prášků o velikosti zrna v μm , ale i v desítkách až stovkách μm . Tepelná i chemická odolnost těchto materiálů je velmi dobrá. Rovněž bylo zjištěno, že kombinací tuhých lubrikantů, konkrétně grafitu (7w%) a Sb_2S_3 (3w%), bylo dosaženo zlepšení frikční stability kompozitu a zároveň odolnosti vůči vyhasínání (z angl. fade) [25,26].

Vlivem vysoké teploty na třecích plochách dochází k poklesu frikčního koeficientu. Aby se tomuto jevu zabránilo, jsou do matrice FK přidávány malé šupinky, třísky nebo prášky mědi, mosazi, bronzu nebo ocelové špony, které odvádí teplo z třecí plochy frikčního materiálu.

3.3. Příprava frikčních kompozitů na bázi organických pryskyřic

Technologie přípravy frikčních kompozitů na bázi organických pryskyřic spočívá ve smíchání a následné homogenizaci jednotlivých komponent s práškovou fenolickou lisovací hmotou. Směs se lisuje na podkladovou ocelovou desku s nanesenou vrstvou lepidla do potřebného tvaru (forma). Následuje proces vytvrzení v peci při teplotách $160^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$, po kterém nastává další tepelné zpracování.

3.4. Vlastnosti FK na bázi organických pryskyřic a metody jejich charakterizace

Charakterizace frikčních kompozitů používaných v brzdových systémech automobilů spočívá především v testování jejich mechanických vlastností (brzdná účinnost, odolnost proti otěru a tzv. komfortní vlastnosti). Tyto vlastnosti závisí na složení a technologii výroby brzdových desek. Proto je nezbytné znát chemické složení FK, velikost, tvar a rozložení jednotlivých složek kompozitu a také některé fyzikálně – chemické parametry (porozita, tepelná vodivost, tepelná kapacita).

Z hlediska dopadů produktů třecího procesu na životní prostředí je také nezbytná charakterizace otěrového prachu, případně plynů uvolňovaných do ovzduší.

3.4.1. Mechanické vlastnosti brzdového obložení

Brzdovou účinnost FK lze posoudit z koeficientu smykového tření μ (frikční koeficient), jehož definice vychází z projevu a účinků tření. Již v 15. století se mechanismem tření začal

zabývat Leonardo da Vinci. Dále byl proces tření koncem 17. století obohacen poznatky francouzského inženýra Amontonse, na jehož práci roku 1799 následně navázal francouzský fyzik Coulomb. Výsledný vztah pro koeficient smykového tření je rovněž označen jako Coulombův zákon [27]:

$$\mu = \frac{F_t}{F} \quad (1)$$

F_t	třecí síla působící proti směru pohybu [N],
F	přítlačná síla působící kolmo ke směru pohybu [N],
μ	koeficient smykového tření [-].

Brzdovou účinnost můžeme také hodnotit jako dobu do zastavení za určitých konstantních podmínek (rychlost otáčení, brzdný tlak).

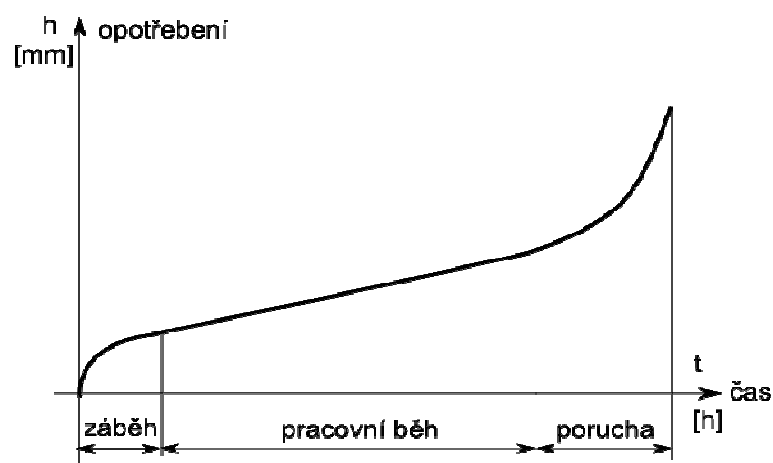
Testování mechanických vlastností brzdových obložení se provádí buďto přímo v terénu, odtud i název tzv. terénní zkoušky anebo za laboratorních podmínek na laboratorním testovacím zařízení, což je dynamometr.

Terénní zkoušky probíhají na silničních a zkušebních drahách. Zkoušky jsou prováděny za různých podmínek, které mohou nastat při praktickém provozu (normální podmínky, ale i extrémní podmínky – velmi teplé prostředí nebo naopak velký mráz). Předem určená trať se sjíždí ve dvou režimech: pomalá (turistická) jízda a rychlá (sportovní) jízda. Tento typ zkoušky je časově a finančně velmi náročný, proto je častěji přistupováno k testování FK za laboratorních podmínek na dynamometru [8,27].

Výhodou použití dynamometru je testování FK za řízených podmínek (tlak, rychlost) a zároveň je možné sledovat řadu parametrů charakterizujících vlastnosti těchto materiálů (frikční koeficient a jeho změny s teplotou, opotřebení a další). Testy se označují zkratkou FAST (z angl. Friction assessment and screening test). Mezi další výhody laboratorního testování patří mnohem lepší reprodukovatelnost, než u terénních zkoušek a podstatně nižší náklady na provedení testu.

Při mechanickém testování FK dochází k opotřebení. Opotřebení (otěr) je projevem tribologického procesu probíhajícího v tribologickém systému a vyjadřuje trvalý úbytek materiálu z povrchů tuhých těles při jejich vzájemném pohybu. V místě styku povrchů těles

dochází k pružné i plastické deformaci výstupků nerovností povrchů a vzniku adhezních spojů (mikrosvárů, studených spojů). Při vzájemném pohybu jsou tyto spoje tzv. usmýkávány, a přitom nastává i přenos částic materiálu z jednoho povrchu na druhý nebo naopak. Dále dochází k uvolňování částic. Existuje několik typů opotřebení: adhezivní, abrazivní, erozivní, kavitační, únavové a vibrační. V průběhu procesu opotřebení probíhá současně více druhů opotřebení, jejichž podíl na procesu se taktéž může měnit. Opotřebení je vyjadřováno jako objem nebo hmotnost uvolněného otěrového materiálu z kluzné plochy. Opotřebení lze také vyjádřit jako tloušťka vrstvy uvolněného materiálu v určitém místě třecí plochy. Z obr. 4 je patrná rostoucí závislost opotřebení s časem za stálých podmínek.



Obrázek 4. Nárůst opotřebení s časem při stálých podmínkách [27]

Počáteční fázi časového průběhu opotřebení představuje dobu záběhu. V průběhu této fáze se odstraňují některé mikronerovnosti a dosahuje se rovnoměrné drsnosti povrchu. Další fáze (pracovní běh) představuje ustálený děj, kdy se opotřebení s časem lineárně zvětšuje. Po určité době pracovního běhu začne opotřebení progresivně narůstat. Důvodem může být odebrání tvrdé vrstvy z povrchu materiálu a zvýšením opotřebení měkkého materiálu pod touto vrstvou. Stejně tak se může projevit kumulace drobných poškození, zvláště projevů povrchové únavy. Únavové opotřebení spolu s abrazivním účinkem uvolňovaných částic bývá příčinou rychlé degradace tribologického uzlu. Právě díky progresivnímu charakteru poškození je poslední část křivky na obr. 4 označena jako porucha [27].

Pro určení objemového opotřebení byly experimentálně získány vztahy, které stanoví objem opotřebení jako součin normálové síly F , dráhy tření s a součinitele k , který odpovídá podmínkám daného tribologického systému [28]:

$$V_0 = k \cdot F \cdot s \quad (2)$$

k konstanta dána vlastnostmi určitého tribologického systému [Pa^{-1}],

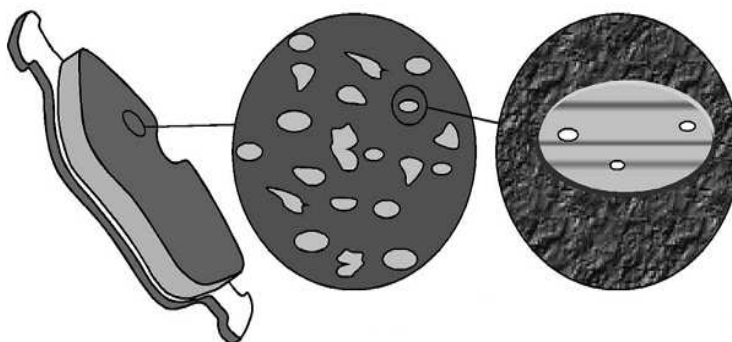
F normálová síla [N],

s dráha tření [m],

V_0 koeficient otěru [m^3].

3.4.2. Popis tribologického procesu

Vlivem tribologického procesu, který nastává při brzdění, dochází na kontaktní ploše brzdového obložení k otěru. Je třeba dodat, že tribologický proces nenastává na celém povrchu brzdového obložení, ale jen na omezené ploše, přibližné velikosti 15-20% z celkové plochy kompozitu. Obr. 5 znázorňuje celkový a detailní pohled na brzdové obložení.



Obrázek 5. Celkový pohled na plochu brzdového obložení a jeho dělení na kontaktní plochy [29]

Skutečnou třecí plochu, mezi brzdovým obložení a diskem, vymezují výstupky vyskytující se po celé ploše brzdy. Skutečná frikční plocha je široká přibližně 50-500 μm s typickými výstupky, které jsou tvořeny tvrdými částicemi frikčního materiálu o přibližné výšce 25-100 μm .

Vznik těchto výstupků je podmíněn přípravou a složením frikčního kompozitu. Při otěru výstupků dochází k uvolňování otěrových částic, které se volně pohybují v brzdovém systému. Tyto výstupky mohou při frikčním procesu růst vlivem tvorby nukleačních míst, kde dochází k shlukování otěrových částic. Schopnost otěrových částic účastnit se nukleačního procesu opakovaně, závisí na teplotě, vlhkosti a rovněž na převažujícím smykovém či

normálním tlaku. Vlivem rostoucího tlaku a teploty dochází při frikčním procesu, kromě vzniku ošetrových částic, také ke tvorbě a následném uvolňování CO a CO₂, což je způsobeno rozkladem organických pojiv [30].

Pomocí testů brzdového obložení vázaného fenolickými pryskyřicemi s obsahem různých typů abrazivních částic, byla zjištěna závislost mezi tvrdostí abrazivních částic a tlakem, který na frikční materiál v průběhu frikčního procesu působí, čím je abrazivní částice tvrdší a čím je působící tlak vyšší, tím vzniká větší množství frikčního ošeru. Při porovnání čtyř abraziv bylo na základě výsledků testů sestaveno následující pořadí: SiC >> ZrO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ (vliv brzdového tlaku na ošer). Při zjišťování závislosti mezi vzniklým množstvím ošeru a aplikovanou rychlostí při frikčním procesu, bylo zjištěno, že nezáleží pouze na použitém tlaku a tvrdosti částic, ale i na velikosti a tvaru abrazivních částic a jejich množství v brzdovém obložení. Zohledněním množství a typu abrazivních částic ve frikčním materiálu byla sestavena následující řada (vliv brzdové rychlosti na ošer): ZrO₂ >> SiO₂ > Al₂O₃ > SiC, přičemž z řady je patrné, že např. Al₂O₃ je na provozní parametry (brzdový tlak a dobu do zastavení) jen mírně citlivý, oproti ZrO₂, který je na oba parametry velmi citlivý, což způsobuje vznik většího množství frikčního ošeru. Z tohoto důvodu, i z charakteristiky uvedené v první řadě, je vhodnější použít jako abrazivní částice raději Al₂O₃, než ZrO₂ či další dvě testovaná abraziva [31]. Problematiku vlivu abrazivní částice SiC na ošer a koeficient smykového tření ve FK řeší ve své publikaci Matějka a kol. [32].

Rozlišujeme následující typy frikčního ošeru:

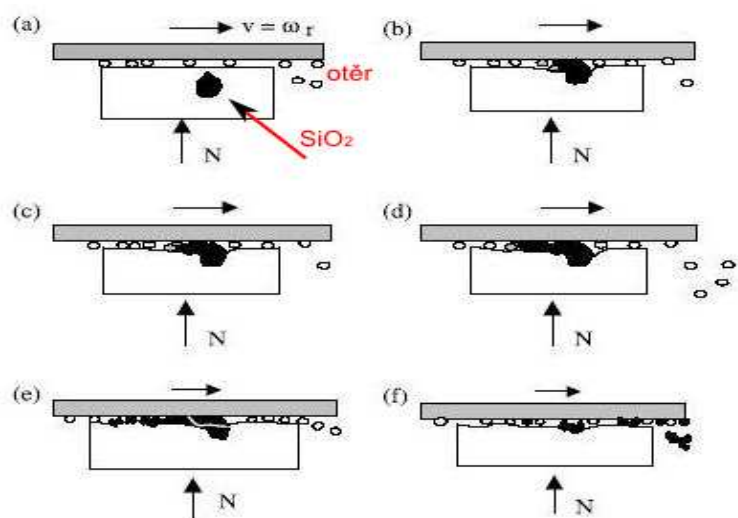
- adhezní ošer,
- abrazivní ošer,
- ošer vzniklý únavou materiálu,
- ošer vzniklý štěpením frikčního materiálu,
- ošer vzniklý teplotními změnami.

Za počáteční teplotu, při které začínají působit výše zmíněné způsoby porušení frikční vrstvy, je uváděná teplota 230°C. Stupeň degradace frikční vrstvy je pak zvyšován v teplotním rozmezí 269°C - 400°C [33].

Adhezní ošer nastává, jako první, v počátcích frikčního procesu. Morfologie frikční vrstvy je tvořena drsnými výčnělky, které jsou deformovány a následně tvoří kovové body, které

během procesu začínají růst. Tento proces je projevem adhezního mechanismu otěru. Následné zvýšení zátěže způsobí obroušení vzniklých bodů a tím jejich otupění. Zkoumáním adhezního otěru bylo zjištěno, že vzniká kontinuálně po celou dobu frikčního procesu za všech podmínek aplikované zátěže, přičemž stupeň adheze roste v průběhu času s rostoucí silou zátěže. Abrazivní otěr vzniká důsledkem vrypů tvrdých částic do frikčního povrchu. Otěr vzniklý únavou materiálů se začíná vytvářet s plastickou deformací, která vede k cyklické plastické deformaci, jejímž následkem se na frikční ploše tvoří specifické rýhy. Z počátku je vzdálenost mezi rýhami relativně malá, postupně, se zvyšující se zátěží, je jejich vzdálenost větší. Při abrazivním otěru byla sledována nukleace mikrotrhlin v místech s malými póry a štěpy. Abrazivní otěr nastává pouze do zátěže 200N. Nad hodnotami vyššími než 200N nebyl abrazivní otěr zjištěn. Během frikčního procesu vznikají dislokace, které jsou vytvářeny akumulací plastické deformace. Následně vznikají také dislokace pod povrchem frikční vrstvy, jejichž pohyb je blokován přítomnými vměstkami a tvrdými částicemi obsaženými ve frikčním kompozitu. Výsledkem hromadění dislokací je podpovrchové vytvoření mikrotrhlin s podlouhlým tvarem, což vede ke vzniku plastické smykové deformace. Mikrotrhlina se v průběhu času frikčního procesu paralelně zvětšuje s rostoucím zatížením, až dosáhne frikčního povrchu, kde dojde k odštěpení otěrové částice, tak dochází ke vzniku frikčního otěru štěpením. Dále je třeba dodat, že rostoucí zátěž zkracuje dobu vzniku těchto částic. Při stále zvyšující se zátěži a době mechanické zkoušky dochází na frikčním povrchu k nárůstu teploty, která způsobuje vznik teplotních mikrotrhlin a následný vznik otěrových částic. První vznik termálních mikrotrhlin byl zjištěn po devíti minutách mechanické zkoušky, při teplotě 349°C a tlaku 200N. Maximální zátěž a teplota, která byla při mechanickém testu aplikována byla 600N a 518°C, kdy byly teplotní mikrotrhliny tvořeny během tří minut. Mechanismus otěru a jeho transformace z jednoho typu otěru na druhý tedy závisí na časové délce brzdění a velikosti zátěže při brzdění [34,35].

K vlastnímu úniku otěrových částic na povrch disku a následné fluktuaci do životního prostředí dochází následujícím procesem, jehož postup je patrný z obr. 6.



Obrázek 6. (a)-(d) Proces růstu tvrdých výstupků, (e)-(f) proces destrukce tvrdých výstupků [30]

Na obrázcích jsou uvedeny vždy dvě plochy: plocha disku a plocha brzdového obložení, přičemž černou částici představuje SiO_2 , který způsobuje vznik otěru na frikční ploše (obr. 6a). Větší podíl otěrových částic uniká z plochy brzdového obložení a ulpívá na disku, odkud se otěrové částice díky rotaci disku znovu účastní frikčního procesu. Na obrázku 6b lze pozorovat migraci částice SiO_2 k frikčnímu povrchu, která díky své tvrdosti způsobí přerušování toku otěrových částic. Interakcí mezi částicí SiO_2 a otěrem dochází k vtačování tvrdé částice zpět do matrice, zároveň dochází ke zvýšení teploty, která způsobí vznik otěrových částic SiO_2 , které mají vyšší tvrdost, než původní otěr. Obrázky 6c a 6d ilustrují postupný vznik tenké tvrdé vrstvičky SiO_2 , která vznikla v důsledku vysoké teploty a tlaku a následným tavícím procesem, který za těchto podmínek nastává. Poslední dva obrázky (6e, 6f) ilustrují destrukci vzniklé vrstvičky SiO_2 vlivem vysoké teplotní a mechanické zátěže, která po dosažení určité hranice způsobí nestabilitu SiO_2 vrstvičky za následného popraskání. Jedna část takto vzniklého otěru opouští brzdový systém a dostává se do životního prostředí. Druhá část je zachycena na disku a opět se účastní celého frikčního procesu, až do vzniku dalších otěrových částic [30].

Na frikční ploše probíhají i reakce, které mohou způsobit tvorbu toxických sloučenin, jež v původním materiálu nejsou obsaženy. Příkladem je antimon, který je ve směsi pro přípravu brzdového obložení přítomen ve formě Sb_2S_3 . Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) sice přímo sulfid antimonitý nezahrnula do skupiny toxických a karcinogenních sloučenin, ale uvedla zde jeho oxid (Sb_2O_3). Toxicita antimonu tedy závisí na jeho rozpustnosti a oxidačním čísle antimonu, přičemž Sb^{3+} je více toxický, než Sb^{5+} . Aby se

částice antimonu dostaly do lidského respiračního traktu, musí být jejich velikost menší než $10\mu\text{m}$, přičemž bylo zjištěno, že 90% částic získaných po mechanických testech brzdového obložení tuto podmínku splňuje. Experimentálně bylo zjištěno, že transformace Sb_2S_3 na Sb_2O_3 probíhá při teplotě okolo 380°C , která je při frikčním procesu snadno dosažitelná. Možnými transformacemi stibnitů se ve své studii zabývá i Matějka a kol. [36,37].

Další analýzy uvádějí zajímavý výzkum, jehož výsledkem je zjištění, že je ročně v Evropě uvolněno do ovzduší 26000t otěrového materiálu z brzdového obložení. Jestliže je jen polovina tohoto otěru svým složením rovna zkoumaným běžně používaným brzdovým destičkám, pak je ročně na území Evropy vyprodukováno 250t Sb, 5t Pb, 100kg Cd, 650kg Hg, 1t As, 9t Ni, 150t Cr, 60t Mn, 400t Al, 4t Sr, 20t Sn a 600t Cu [38].

V současné době se hlavní význam klade na zohlednění velikosti částic, které jsou rozhodující pro průnik a depozici v dýchacím traktu. Platí fakt: čím je částice menší, tím je nebezpečnější. Větší částice (nad $100\mu\text{m}$) sedimentují velmi rychle a do dýchacích cest se prakticky nedostanou. Částice, jejichž velikost je mezi $100\text{--}10\mu\text{m}$, jsou většinou zachyceny v horních cestách dýchacích, částice menší než $10\mu\text{m}$ (PM_{10} z angl. particulate matter) pronikají do dolních partií dýchacích cest a zatěžují samočisticí schopnost plic, proto jsou také nazývány thorakálními částicemi. Za příčinu největšího poškození lidského zdraví jsou považovány částice $\text{PM}_{2,5}$ ($< 2,5\mu\text{m}$), které se usazují hluboko v plicích, blokují reprodukci buněk a působí respirační nemoci. Frakce $\text{PM}_{2,5}$ zvyšuje škodlivé účinky SO_2 a tím stoupá u populace i náchylnost k chronickým onemocněním respiračního traktu. Poměr suspendovaných částic $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ je velmi proměnlivý a závisí na typu smogu. Může se pohybovat v rozmezí 30% až 60% [39]. V ovzduší se jemné částice zdržují dny až týdny a vytvářejí více či méně stabilní aerosol, který může být transportován na velké vzdálenosti. Tím dochází k jejich rozptýlení na velkém území a stírání rozdílů mezi jednotlivými oblastmi.

Další mnohem nebezpečnější částice, které se staly předmětem zkoumání poslední doby, jsou nazývány ultrajemné částice, resp. nanočástice. Problém přítomnosti nanočástic nespočívá v jejich existenci, ale v jejich stále se zvyšujícím množství v okolí průmyslových zón a lidských obydlí. S rozvojem civilizačních technik (automobilový průmysl, chemické a technologické odvětví apod.) vzniká stále více nanočástic s toxickým charakterem, které se díky své velikosti ($< 100\text{nm}$) snadno dopraví do lidského organismu, kde způsobují nežádoucí, zdraví škodlivé, reakce. Nanočástice atakují, dle jejich velikostí, tři oblasti dýchacího systému [40]:

- nosohltan,
- průdušnici a průdušky,
- plicní sklípky.

Toto rozdělení platí pro nanočástice, které mají velikost 1–100nm a nevstupují do dýchacího systému v shlucích, ale jako jednotlivé částičky. Tyto částice později v dýchacím ústrojí změni tvar (prodlouží se) a jsou charakteristické pro jejich depozici, 90% částic o velikosti 1nm bylo deponováno v nosohltanu, 10% nanočástic bylo deponováno v průdušnici a průduškách, kdežto v plicních sklípcích nebyly nalezeny žádné částice tohoto charakteru. Naproti tomu, částice o rozměru 5nm byly z přibližně 30% deponovány ve všech třech oblastech respiračního ústrojí a např. částice o velikosti 20nm byly z 50% nejvíce deponovány v plicních sklípcích. Ze získaných výsledků je patrné, že má na depozici nanočástic vliv jejich velikost v okamžiku jejich vstupu do dýchacího ústrojí, ale také možnost těch nejmenších nanočástic putovat skrze plicní sklípky do dalších orgánů za hranice plic [40].

Jedním ze způsobů, jak docílit menšího množství vzniklého frikčního otěru z brzdového obložení je volba takových komponent, které mají nízký koeficient otěru. Ve studii vlivu organických vláken (aramidových, polyakrylonitrilových, uhlíkových a celulózových) na otěr brzdového kompozitu, bylo zjištěno, že aramidová vlákna byla z posuzovaných vláken charakterizována, jako surovina významně přispívající k otěruodolnosti FK. Naopak nejméně otěru odolná byla celulózová vlákna. Co se týče polyakrylonitrilových a uhlíkových vláken, studie uvádí, že mají vliv na snížení frikčního koeficientu [41].

Jiná možnost, jak snížit množství vzniklého frikčního otěru z brzdového obložení, je zvolit vědecký přístup při výběru jednotlivých komponent tvořících frikční materiál. Ještě do nedávné doby byly jednotlivé suroviny pro frikční kompozit vybírány metodou „pokus-omyl“. K vyhodnocení surovin s vhodnými vlastnostmi pro výrobu frikčního kompozitu, bylo v dnešní době vyvinuto řešení genetického algoritmu v kombinaci s vícerozměrnou regresní analýzou. Genetický algoritmus je heuristický postup, který se snaží aplikací principů evoluční biologie nalézt řešení složitých problémů, pro které neexistuje použitelný exaktní algoritmus. Principem tohoto přístupu je rozdělení materiálových surovin do dvou částí, dle účinků surovin na velikost změny frikčních vlastností (frikční koeficient a otěr) v mnohasložkovém frikčním kompozitním materiálu. První skupina je nazvána jako „hlavní skupina“, skupina zahrnuje celkový nebo průměrný efekt všech surovin na frikční výkon.

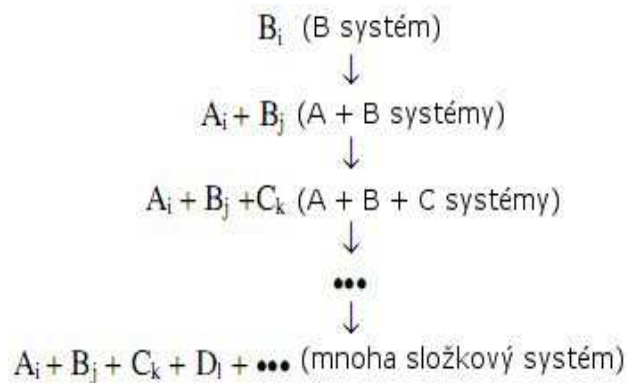
Druhá skupina je označena jako skupina „se vzájemnými interakcemi“ mezi jednotlivými surovinami, které mají rovněž vliv na frikční výkon.

Příklad kombinačního přístupu volby vhodných surovin pro frikční kompozitní materiál [42]:

- organická pojiva popisuje systém B,
- systém A+B vyjadřuje interakci mezi organickým pojivem (B) a aditivou (vlákna a pojiva, označenými jako A),
- A+B+C systém vyjadřuje interakci mezi dvěma dalšími aditivou a organickým pojivem B,
- vyjádření interakcí mezi třemi, čtyřmi nebo pěti různými aditivou, dále popisuje čtyř, pěti, šesti a více složkový systém,
- vyjádření interakcí mnoha složek frikčního kompozitního materiálu optimalizuje použití n-složkového systému.

Praktickým příkladem byla výběrová studie 23 vhodných frikčních surovin (vláken a pojiv) pomocí „A+B“ systému, přičemž se rozdělení do výše zmíněných dvou hlavních skupin týkalo odolnosti suroviny vůči otěru. Suroviny v první skupině produkují nižší objemy otěru. Naopak, druhá skupina produkovala vyšší objemy otěru. Výsledkem studie byl fakt, že suroviny náležící do druhé skupiny nezvyšují v kombinaci se surovinami první skupiny hodnotu frikčního koeficientu, ale jejich kombinace je příznivá pro redukci frikčního otěru [42].

Obr. 7 schématicky znázorňuje kombinační přístup při volbě surovin pro frikční kompozitní materiál. B_j je obecné označení pro zvolené organické pojivo, které popisuje tzv. „B systém“. $A_i + B_j$ je obecné označení dvou složek (pojivo + aditivou) systému, které popisuje tzv. „A+B systém“. Třísložkový systém „A+B+C systém“ je pak popsán dvěma aditivou, která jsou označena pod obecným $A_i + C_k$, přičemž B_j značí opět pojivo. Kombinačním přístupem výběru surovin pro FK lze dospět až k mnoha složkovému systému, resp. k n-složkám systému.



Obrázek 7. Kombinační přístup výběru surovin pro frikční kompozitní materiál [42]

Pro volbu vhodné kombinace komponent je možné použít další podobné metody např. [43]:

- princip „zlatého řezu“ spojený s analýzou kvality (z angl. Golden Section principle coupled with relational grade analysis),
- optimalizace pomocí genetického algoritmu (genetic algorithm optimization),
- chemometrická aplikace (applications of chemometrics),
- Taguchiho metoda (Taguchi design),
- metoda vícekritériální optimalizace (multicriteria optimization).

3.4.3. Analýza chemického složení

Stanovení prvkového složení FK na bázi organických pryskyřic představuje velmi komplikovaný analytický problém. Často je nutné převést pevný vzorek do roztoku (u metod AES/ICP), čehož díky obsahu některých velmi těžko rozpustných komponent, není možné dosáhnout v jednom kroku. Z uvedených důvodů není chemická analýza FK dosud popsána normovaným postupem. Uvedené nevýhody eliminuje použití rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRFS) pro přímou multielementární analýzu původního kompozitu. Problémem je ovšem kalibrace spektrometru, protože nejsou dostupné referenční materiály frikčních kompozitů [44].

Z podstaty materiálu vyplývá, že chemickou analýzu lze provést pouze kombinací různých analytických metod:

- prvková analýza (XRFS, AES/ICP, stanovení C),
- fázová analýza (XRD, FTIR, Ramanova spektrometrie),

- strukturní analýza a analýza distribuce prvků (SEM/EDX, Ramanova mikrospektroskopie)

3.5. Prvková analýza (XRFS, AES/ICP, stanovení C)

3.5.1. Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Analýza vzorků metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (dále jen XRFS) patří mezi nejuniverzálnější metody anorganické analýzy. Může být použita pro analýzu téměř všech prvků (kromě několika nejlehčích) v pevných i kapalných vzorcích, což výrazně zkracuje celkovou dobu analýzy. XRFS je nedestruktivní metoda, tato výhoda je uplatněna u analýzy cenných vzorků, jako jsou umělecké předměty apod. Pevné vzorky mohou být kompaktní, práškové, lisované nebo i v tenkých vrstvách.

Výhodou XRFS je možnost analýzy pevných vzorků bez nutnosti jejich převedení do roztoku. Lze rovněž provádět přímou analýzu kusových vzorků, kde je nutné, aby měl vzorek jednu rovnou plochu a rozměry dovolující umístění do vzorkové komory spektrometru. Vzorky je možné připravit i lisováním práškových materiálů s vhodným pojivem (mikromletý vosk nebo celulóza) do tablet. Pro správnou analýzu je kladen důraz na velmi jemně rozemletý vzorek (zrnitost < 40 μ m). Dodržení tohoto požadavku je v případě frikčních kompozitů poměrně obtížné. Důvodem je obsah většího podílu kovových částic o různé velikosti i tvaru, které nelze při běžném mletí rozmělnit na požadovanou jemnost částic (např. Cu a její slitiny odolávají i kryogennímu mletí při teplotě kapalného dusíku). Problém spočívá ve vzájemném ovlivňování různě velkých komponent pro správné stanovení v nich obsažených prvků (Fe, Cu, Zn, Sn, Pb). Stejně omezení platí i pro přímou analýzu kusových vzorků.

Metodu XRFS lze také použít pro analýzu prachu zachyceného na filtrech. Výhodou je vysoká citlivost metody, kdy i velmi malé množství jednotlivých prvků ve vzorku poskytuje dostatečně intenzivní analytický signál (intenzitu jednotlivých spektrálních linií), umožňující kvantitativní stanovení těchto prvků. Díky nedestruktivnosti analýzy ji lze znovu opakovat, případně je možné analyzovaný vzorek použít k dalším zkouškám (elektronová mikroskopie, rentgenová difrakce).

Nevýhodou metody XRFS, v porovnání s metodou AES/ICP je značné ovlivnění výsledků obsahem matričních prvků. Pro kalibraci spektrometru je tedy nutné použít referenční materiály o podobném složení, jako materiály, které mají být analyzovány. Jak již bylo

zmíněno v úvodu, certifikované materiály frikčních kompozitů nejsou běžně dostupné [45-50].

3.5.2. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou

Atomová emisní spektroskopie (dále jen AES/ICP) zahrnuje několik metodik vhodných pro elementární kvalitativní a kvantitativní analýzu téměř všech prvků. Metoda je založená na měření a interpretaci optických spekter emitovaných volnými atomy v excitovaném stavu [51].

Pro vývoj metody stanovení daného prvku existuje celá řada problémů, které je potřeba vyřešit:

- rozklad vzorků a převedení do roztoku,
- výběr analytických linií,
- ověření možných interferencí (matrice vzorku),
- příprava kalibračních roztoků,
- kalibrace spektrometru,
- statistické parametry metody,
- ověření platnosti metody (správnost a přesnost).

Volba emisní linie, respektive vlnové délky, při které budeme měřit záření emitované sledovaným analytem zavedeným do plazmového výboje, se provádí na základě známých emisních čar jednotlivých prvků, které jsou buď v bance dat softwaru AES přístroje, nebo v atlasu emisních linií ICP. Pro analýzu volíme spektrální čáru o vhodné citlivosti v závislosti na měřené koncentrační úrovni analytu. Čím nižší koncentrace analytu se stanovují, tím citlivější spektrální čára se pro analýzu volí. Výběr spektrální čáry dále ovlivňují spektrální interference [45,46,51].

V diplomové práci byly vypracovány postupy stanovení Fe, Pb, Zn, Cu a Sb v matrici sulfidů. Byly vybrány certifikované materiály sulfidických koncentrátů (kolektivní, olovený, zinkový, Cu-Sb, a pyritový koncentrát) a vzorek přírodního minerálu sulfidu antimonitého. Koncentráty byly převedeny do roztoku různými postupy. Bylo zjištěno, že nelze všechny výše uvedené prvky stanovit v roztoku připravené jedním postupem. Pro stanovení Fe, Zn a Cu lze doporučit rozklad v otevřeném systému ve směsi kyselin HF, HNO₃ a HClO₄ za tepla a

následným přidavkem HCl za studena. Ke stanovení byly zvoleny a zvalidovány spektrální čáry: Fe $\lambda=259,940\text{nm}$, Zn $\lambda=213,856\text{nm}$ a Cu $\lambda=219,958\text{nm}$. Pro stanovení olova v uvedených materiálech je nutné použít rozklad v uzavřeném systému za pomoci mikrovlnného záření ve dvou krocích, přičemž v prvním kroku byla přidána směs kyselin HNO₃, HCl a HF (3:9:1) a ve druhém kroku směs HNO₃ a HCl (9:3). Stanovení bylo zvalidováno na spektrální čáře Pb $\lambda = 220,353\text{nm}$. Pro stanovení Sb ze sulfidu antimonitého je dostačující rozklad ve směsi kyselin HNO₃ a HCl (15:3) za teploty do 50°C. Bylo zjištěno, že z původně validovaných dvou spektrálních čar vyhovuje pro stanovení v uvedené matici čára $\lambda = 217,581\text{nm}$. Druhou emisní linii $\lambda = 204,957\text{nm}$ není možné použít z důvodu interference síry, která je přítomná v roztoku ve formě síranů [51].

Výše uvedené postupy z diplomové práce potvrzují, že úplná analýza frikčních kompozitů metodami, které vyžadují převedení pevných vzorků do roztoku, je velmi komplikovaná a zdlouhavá a pro rutinní účely nevhodná. Úspěšná aplikace této metody je však při stanovení některých snadno rozpustných komponent, po částečném rozkladu (např. u kovových složek frikčních kompozitů).

3.5.3. Stanovení C

Významnou složkou FK na bázi fenolických pryskyřic je uhlík, který se zde vyskytuje v různých formách: organické, anorganické a elementární. Celkové množství uhlíku všech těchto forem je zahrnuto v pojmu celkový uhlík TC (z angl. total carbon). TC je dále rozdělen na celkový anorganický uhlík TIC (z angl. total inorganic carbon) a celkový organický uhlík TOC (z angl. total organic carbon). Pro TC tedy platí:

$$\text{TC} = \text{TIC} + \text{TOC} \quad (3)$$

Uhlík je součástí vlastní pryskyřice, popř. dalších organických přísad. Vyskytuje se zde i v elementární podobě (grafit, koks), zároveň je přítomen i v některých anorganických složkách kompozitu (SiC, vápenec, dolomit).

Celkový obsah C v pevných vzorcích se stanovuje spálením v proudu kyslíku, a po dočištění spalin (odstranění prachu, halogenidů a vlhkosti) se stanoví uvolněný CO₂ vhodnou metodou, např. infračervenou spektrometrií [52].

3.6. Strukturní a fázová analýza

3.6.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Výše zmíněné analytické metody spadají pod prvkové analýzy (ICP, XRFS), co se týče strukturní a fázové analýzy frikčních kompozitů je vhodné použít metodu práškové rentgenové difrakce (XRD). Pomocí XRD jsou identifikovány sloučeniny přítomné ve FK, případně vznikající interakcemi jednotlivých složek vzorku při třecím procesu. Identifikace jednotlivých fází je komplikovaná tím, že tyto materiály obsahují jak krystalické, tak i amorfni, či špatně krystalické fáze (např. některé typy pojiv).

XRD je založena na aplikaci Braggova zákona. Vzdálenost rozptylujících center v krystalických látkách je srovnatelná s vlnovou délkou rentgenového záření. Krystalické látky tak mohou způsobit difrakci rtg. záření v závislosti na mřížkových parametrech těchto krystalů. Každá krystalická látka má své charakteristické difrakční linie, což je využito k identifikaci krystalických fází přítomných ve zkoumaném vzorku. Identifikace se provádí na základě srovnání získaného difrakčního záznamu s difrakčním záznamem databáze. Ke spolehlivé identifikaci fáze je zapotřebí, aby byla zastoupena ve vzorku v objemu minimálně 2% [53,54].

Kromě rentgenové difrakční analýzy je pro fázovou analýzu možné využít i následující analytické metody: Ramanovu spektrometrii nebo infračervenou spektroskopii (FTIR).

3.7. Strukturní analýza a analýza distribuce prvků (SEM/EDX, Ramanova mikrospektroskopie)

Řádkovací elektronová mikroskopie s energeticky disperzním rentgenovým spektrometrem (SEM/EDX)

Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) ve spojení se spektrometrem analyzujícím rentgenové záření vybuzené dopadajícím paprskem elektronů (EDX) je velmi účinnou metodou zkoumání povrchu pevných vzorků. SEM+EDX umožňují pozorovat morfologii povrchu vzorků a jednotlivých částic a zároveň analyzovat chemické složení ve zvolených bodech nebo na zvolených plochách.

Povrch vzorků je možno pozorovat v režimu sekundárních elektronů, což přináší informaci o morfologii tohoto povrchu. Režim zpětně odražených elektronů dodává navíc informace o

chemickém složení povrchu vzorku. Dopadem na atom s vyšším atomovým číslem získá odražený elektron vyšší energii, což se projeví světlejším místem na zobrazení povrchu vzorku. Naopak místa obsahující „lehké“ prvky se jeví jako tmavá.

Elektronová (rentgenová) mikroanalýza umožňuje prvkovou analýzu vybraných míst na vzorku. Nejmenší analyzovaný objekt, při běžném experimentálním nastavení, má průměr cca 1-2 μ m a analytický signál pochází z hloubky cca 1-2 μ m. Vzhledem k velmi malému analyzovanému objemu je možno spolehlivě stanovit prvky o koncentraci v jednotkách procenta, při nižších koncentracích (desetiny procenta) lze považovat výsledky pouze za semikvantitativní. Při analýze velmi malých částic (jednotky μ m) jsou výsledky ovlivněny přítomností okolních částic. Ovšem i při analýze relativně velkých objektů není známa jejich tloušťka, takže i v tomto případě mohou být výsledky analýzy ovlivněny materiálem pod analyzovanou částicí. Tyto skutečnosti někdy ztěžují spolehlivou interpretaci získaných výsledků. Výše popsaný analytický systém rovněž umožňuje sledování distribuce jednotlivých prvků na zvolené ploše (plošná analýza – mapping) nebo linii vzorku (liniová analýza – linescan) [55,56,57].

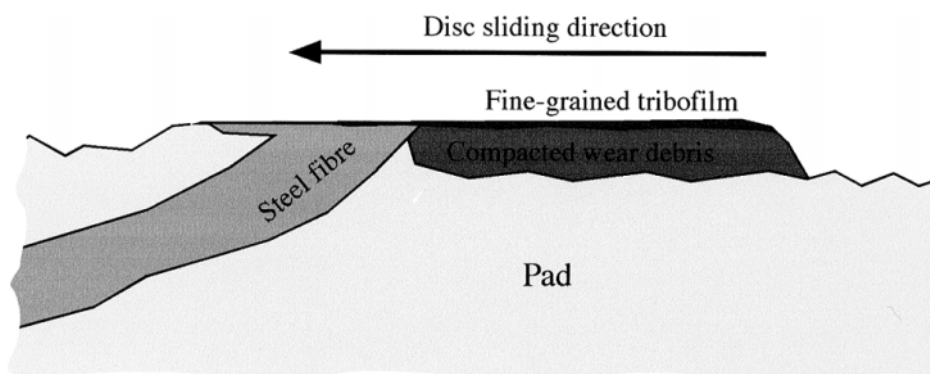
3.7.1. Ramanova mikrospektroskopie

Ramanova spektrometrie je metodou vibrační molekulové spektroskopie. Základem metody je jev neelastického optického rozptylu. Jedná se o metodu vhodnou pro identifikaci látek, při určování jejich složení a struktury. Používá se při analýze pevných látek (krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů, dále též při analýze povrchů (např. sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy). Ramanova spektroskopie se používala pouze pro studium makroskopických materiálů a sloužila tak především k získávání informací o základních molekulárních vlastnostech (především strukturních parametrech) látek. Limitujícím faktorem širšího využití metody byla až do 60. let 20. století absence zdroje intenzivního monochromatického záření. S využitím laseru, vysokovýkonného budícího zdroje, pro excitaci Ramanova rozptylu se však objevila možnost využít metodu také pro mikroanalýzu, protože vyšší zářivé toky, poskytované laserem, do značné míry kompenzují pokles v počtu analyzovaných molekul. Využití laseru vytvořilo z Ramanovy mikrospektroskopie jedinečnou metodu, která svými možnostmi předčila do té doby známé techniky mikroanalýzy vzorku. Na rozdíl od nich totiž umožňuje selektivně rozlišit chemickou formu jednotlivých složek mikroskopického vzorku. Mimo to byl v roce 1974

náhodně pozorován další optický jev, svázaný s Ramanovou spektroskopií, u kterého se uplatňují nano- a mikro-strukturní motivy. Tímto jevem je zesílení intenzity Ramanova rozptylu pro molekuly látek adsorbovaných na vhodných kovových substrátech. Pro základní popis výhod a nevýhod mikrospektroskopické techniky je důležité si uvědomit, že při minimalizaci měřené plochy vzorku klesne v důsledku menšího počtu molekul intenzita měřeného signálu. Další problém představuje neideálnost optických vlastností objektivů, kdy se část zářivého toku průchodem přes objektiv a ostatní optické prvky ztrácí. Tento negativní efekt je pouze částečně kompenzován použitím vysokovýkonného zdroje záření (laser). Možnost prostorově rozlišené mikroanalýzy však spolehlivě převáží uvedené nevýhody. Použitím mikroskopických technik totiž můžeme v běžné Ramanově spektroskopii dosáhnout i k analýze velmi malých množství vzorků, konkrétně k velmi malému množství pevných látek (jednotlivé krystaly). Mikroanalýza vzorku je významná technika poskytující informace o fyzikálně-chemických vlastnostech specifické mikroskopické oblasti studovaného vzorku a může, při využití technik spektrálního mapování či zobrazování, sloužit ke sledování distribuce analytu [58]. Kukutschová a Peikertová aplikují metodu Ramanové mikrospektroskopie na analýzu otěrových částic FK, kde byly, mimo jiné, identifikovány grafitické částice, saze (carbon black), baryt a kalcit [59,60].

3.8. Studium modifikace materiálu při třecím procesu

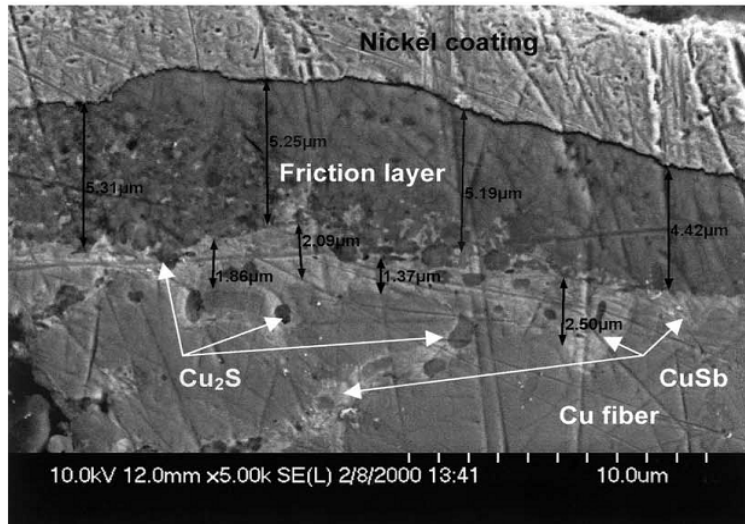
K modifikaci materiálu dochází na tzv. tribofilmu, který vzniká díky interakcím primární a sekundární plochy s diskem. Primární plocha je tvořena otěru odolnými částicemi vyčnívajícími z matrice frikčního kompozitu (jedná se např. o opotřebené ocelové vlákno). Sekundární plocha je pak tvořena otěrovými částicemi, které mohou vedle primární plochy tvořit nukleační místa. Odhadovaná tloušťka sekundární plochy je 5-10 μ m a tvrdost této plochy dosahuje hodnot od 0,2 až po 4GPa, v závislosti na tloušťce plochy [61]. Na obr. 8 je znázorněna primární plocha ve formě ocelového vlákna a sekundární plocha, tvořena otěrovými částicemi. Z obrázku je patrný i tribofilm pokrývající sekundární plochu.



Obrázek 8. Zobrazení primární (ocelové vlákno) a sekundární (otěrové částice) plochy pokryté tribofilmem na povrchu brzdového obložení

Tribofilm je tvořen především nanokrystalickými fázemi oxidů různých složek brzdového obložení a vzniká, jak na povrchu disku, tak na povrchu brzdové destičky. Jeho tloušťka je $< 1\mu\text{m}$. Jako příklady tribofilmů brzdové destičky lze uvést oxidy mědi, které pokrývají měděné resp. mosazné částice nebo oxidy železa, pokrývající ocelové částice. Dalším zjištěným tribofilmem, který pokrývá tenkou vrstvičkou fenolickou pryskyřici, je směs oxidu mědi a oxidu železa v sulfidické fázi o tloušťce 10-20nm. Uhlík se v tribofilmu vyskytuje jako grafitická fáze o tloušťce 2-7nm, výjimečně jako fullerénová fáze. Ve směsi s vyskytujícím se hematitem byla dále zjištěna přítomnost prvků Zn, Ca a Cu, které byly identifikovány ve formě FeFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 a CaFe_2O_4 . Dalším zdrojem vápníku a síry tvořící tribofilm na povrchu disku mohou být pevné lubrikanty přidávané do brzdových destiček ve formě CaSO_4 a ZnS . Tribofilm tvořen těmito lubrikanty by měl představovat měkkou vrstvičku, ve skutečnosti tomu tak není, díky implementaci otěrových nanočástic s tvrdým charakterem. Další směs tribofilmu tvoří již zmíněný hematit Fe_2O_3 o přibližné velikosti částic $3\mu\text{m}$ s magnetitem Fe_3O_4 o velikosti částic 20nm [62].

Na obr. 9 je snímek pořízen pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, kde jsou viditelné jednotlivé vrstvy na povrchu brzdové destičky po mechanické zkoušce. Rovněž je zde zakreslena patrná difundace antimonu a síry do měděných vláken.



Obrázek 9. Tloušťka frikční vrstvy a difusní proces Sb a S do Cu [63]

Plošky zakreslené na obr. 9 jako CuSb představují oblast, kde dochází k interakci mezi Cu a Sb_2S_3 . Rozklad Sb_2S_3 a legování mědi antimonem patrně nastává v průběhu frikčního procesu. Následuje interakce síry s mědí, což vede ke vzniku Cu_2S . Z obrázku je evidentní, že difuzní proces není závislý pouze na povrchu měděných částic, ale také na délce hranic zrn mědi. Délka hranic zrn mědi je důležitá z toho důvodu, že umožňuje difundovat částicím Sb a S do relativně hluboké oblasti. Délka difundační trasy je přibližně 10-20 μm . Dalším urychlujícím článkem difuze částic ve frikční vrstvě je teplota. S rostoucí teplotou při frikčním procesu, roste difundivita částic a zároveň se rozšiřuje pásmo frikční vrstvy. Při testech vlivu teploty na tloušťku frikční vrstvy, bylo porovnáno chování frikční vrstvy při teplotě 200°C a 700°C [63]. Z důvodu nehomogenity frikční vrstvy bylo zjištěno, že se výška frikční vrstvy měnila při 200°C od 0 do 2,5 μm , kdežto při 700°C od 0 do 5 μm . Plochy frikční vrstvy, které se se stoupající teplotou dále rozšiřují, jsou tvořeny zejména prasklinami, které jsou vyplněny frikčními částicemi.

Místa, kde se tloušťka frikční vrstvy nevytvořila, jsou tvořena v blízkosti povrchu částicemi vermikulitu a grafitu. Obě částice jsou typické pro jejich lubrikační vlastnosti a nízkou adhezi k frikční vrstvě, což vysvětluje nerozšiřující se tloušťku frikční plochy v těchto místech při zvyšující se teplotě. Navíc bylo zjištěno, že tyto plochy teplotu z frikční plochy odvádějí právě díky svému charakteru. Tento fakt vede k významné disipaci energie, což znamená, že se mechanická energie přemění v energii tepelnou a ta je odvedena těmito částicemi do celé brzdové destičky. Disipace energie je doprovázena pozitivním jevem pro životní prostředí, který spočívá v nízké produkci frikčních částic a otěru.

Vlastností vermikulitu ve frikčním kompozitu je schopnost se znovu, po předchozí dehydrataci, rehydratovat. Pomocí difrakce však bylo zjištěno, že vermikulit po mechanických testech přesahujících 200°C ztratil vodu a transformoval se do slídového či mastkového typu minerálu. Schopnost vermikulitu se znovu rehydratovat, pak byla již mnohem menší, než rehydratace vermikulitu před mechanickými testy za zvýšené teploty a tlaku.

Dekompozice železa a mědi s rostoucí teplotou je další velmi důležitou reakcí při frikčním procesu. Metodou XRD bylo zjištěno, že při teplotě 400°C byl na frikční ploše přítomen oxid měďný Cu_2O , který se po zvýšení teploty na 600°C oxidoval na měďnatý CuO [63].

Cyklickým zvyšováním teploty a tlaku dochází na třecí ploše k významným modifikacím původního povrchu, které vedou ke vzniku frikční vrstvy. Na ploše brzdového obložení může nastat teplota až okolo 700°C. Maximální teplota drobných nerovností povrchu může ve velmi krátkých časových úsecích (cca 1ms) dosáhnout teploty přes 1000°C. Díky působení vysoké teploty a tlaku je frikční vrstva ochuzena o organické složky, ale naopak obohacena o složky anorganické. Ve frikční vrstvě, kterou tvoří vrstva o tloušťce 4-60 μm , výrazně narůstá zejména obsah kovových částic (Fe, Cu, mosaz), které se při vyšších teplotách oxidují. Při 600°C je transformace sulfidických (např. FeS_2 , Sb_2S_3) nebo kovových (mosaz, ocel) materiálů na oxidické, (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Sb_2O_3 , CuO) případně na FeSO_4 již v pokročilém stavu, nebo je dokonce zcela ukončena. Současně s těmito přeměnami dochází k téměř úplné destrukci organické fáze [64].

3.8.1. Chemické reakce při frikčním procesu na povrchu disku

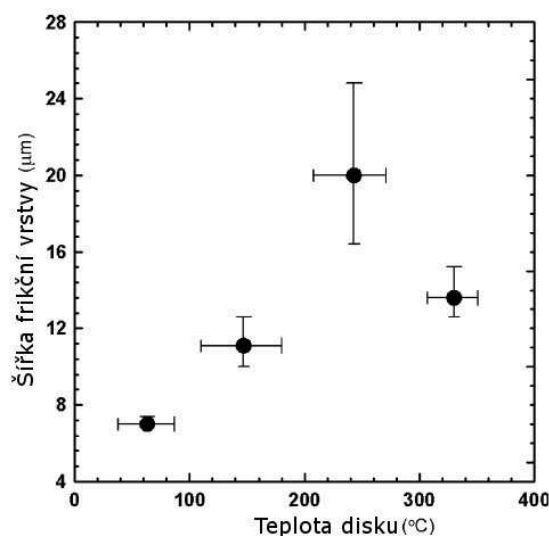
Je třeba zdůraznit, že k chemickým změnám v brzdovém systému při frikčním procesu dochází jak na ploše brzdového obložení, tak na povrchu disku. Část materiálu brzdového obložení přitom přechází na protější kovový povrch brzdového systému, kde vytváří vrstvu o tloušťce 1-7 μm [64].

Chao ve své práci sledoval tvorbu frikční vrstvy na povrchu disku z šedé litiny. Chemické složení je patrné z tabulky č. 1:

Tabulka 1 Složení disku z šedé litiny [65]

prvky	C	Si	Mn	Cr	Cu	S	P	Sn	Mo	Fe
množství [hm. %]	3,6	1,8	0,5	0,2	0,25	0,08	0,09	0,05	0,05	93,38

Modifikace povrchu disku, při frikčním procesu, je dynamický jev, při kterém se projevují nejprve fyzikální a následně i chemické změny frikční vrstvy disku. Experimenty dokazují, že je tloušťka frikční vrstvy silně závislá na teplotě, tento fakt je možné pozorovat na obr. 10:



Obrázek 10. Závislost šířky frikční vrstvy na teplotě disku [65]

Tloušťka frikční vrstvy je z počátku na povrchu disku zvyšována, přibližně do 250°C, ale od 300°C začíná tloušťka frikční vrstvy výrazně klesat. Důvodem původního zvyšování tloušťky frikční vrstvy na povrchu disku je mechanické obrušování frikčního kompozitního materiálu a současný přechod otěrových částic na povrch disku. Následné zvyšování tloušťky frikční vrstvy při rostoucí teplotě je důsledkem působení chemické adheze mezi otěrovými částicemi a povrchem disku z šedé litiny. Markantní úbytek frikční vrstvy nastává při teplotě 400°C, kdy dochází k dekompozici organických složek a lubrikantů frikčního materiálu [65].

Pomocí termogravimetrické analýzy bylo dále zjištěno, že úbytek frikční vrstvy lze rozdělit do dvou hlavních fází. První fáze nastává zhruba okolo 400°C do asi zhruba 500°C, kdy dochází k dekompozici již zmíněných organických pojiv, dále aramidových vláken a MoS₂. A druhá dekompoziční fáze frikční vrstvy nastává od 500°C do přibližně 600°C, kdy dochází k oxidaci grafitu [65].

Tvorba frikční vrstvy na povrchu disku závisí rovněž na charakteru surovin obsažených ve frikčním kompozitu. Některé suroviny mají tendenci podílet se na růstu frikční vrstvy na povrchu disku, jedná se např. o MoS₂, železný prach nebo grafit. Naopak opačnou tendenci, resp. snižování frikční vrstvy na povrchu disku má např. pryž, fenolická pryskyřice nebo slupky z ořechů kešu. Významně se na snížení tloušťky frikční vrstvy na povrchu disku podílejí např. hořčík (obsažený ve vermikulitu), zirkon a vlákna (minerální, ocelová, aramidová) [65].

3.9. Sulfidické minerály jako součást frikčních kompozitů

Práce je zaměřena na studium reakce mědi se sulfidickými minerály (FeS₂, MoS₂, Sb₂S₃). Sulfidy patří mezi nejhojněji se vyskytující technologicky významné minerály a rudy, které tvoří také podstatnou část surovin používaných k výrobě kovů [66].

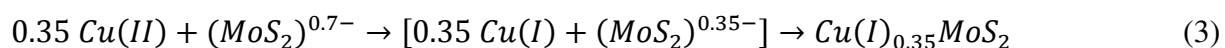
Síra je již za normální teploty velmi reaktivním prvkem a její reaktivita se, pravděpodobně v důsledku štěpení vazeb S-S, ještě podstatněji zvětší již při slabém zvýšení teploty, tvoří rovněž velké množství nejrůznějších sloučenin. Jejich rozmanitost je dána nejen množstvím možných oxidačních stavů (od -II do VI) a možností tvorby různých typů vazeb (kovalentní, koordinační, iontové i kovové), ale také mnohotvarostí jejich geometrického uspořádání. Mnoho sulfidů kovů má důležité fyzikální vlastnosti. Mohou být izolanty, polovodiči i vodiči elektrického proudu a některé z nich se chovají i jako supravodiče, jako např. CuS (< 1,62 K) nebo CuS₂ (< 1,56 K). Tyto vlastnosti mohou přispívat k odvodu nahromaděného tepla při frikčním procesu z třecí plochy kompozitu [66].

Jedním z nejhojněji se vyskytujících minerálů síry je pyrit (FeS₂), který je také jedním z hlavních zdrojů tohoto prvku. Ve FK, kde je součástí matrice chalkopyrit (CuFeS₂), může vlivem brzdného procesu docházet ke vzniku pyritu dle následujících chemických reakcí [67]:



Nejstálejší ze sulfidů je sulfid molybdeničitý MoS₂, je základní rudou molybdenu a také jeho technicky nejvýznamnější sloučeninou. Struktura MoS₂ sestává z vrstev. Jeho vrstevnatá mřížka dodává MoS₂ snadnou štěpitelnost a mazivé vlastnosti podobné grafitu, které vedou k širokému použití MoS₂ jako maziva (jak v suchém stavu, tak i v podobě suspenze v olejích

a tucích) [66,67]. Kovalchenko ve své studii jen potvrzuje, že začlenění MoS₂ nebo MoSe₂ do matrice FK je prevencí proti opotřebení a katastrofálnímu poškození povrchu kotouče (v této studii měděného kotouče) při suchém brzdění. Přičemž bylo zjištěno, že práškové částice MoS₂ nebo MoSe₂ ve vzorku tvoří při frikčním procesu na ploše FK ochrannou vrstvu, která ovšem není tvořená na protistraně, resp. na kotouči. Lubrikační efekt těchto sulfidů je výraznější ve vyšších koncentracích. Výsledek studie konkrétně doporučuje obsah lubrikantu v matrici FK vyšší než 5% [68]. Z MoS₂ a Cu₂S vzniká při vyšších teplotách 1117°C (jiná studie uvádí teplotu již 992°C) eutektická kompozice Cu_{2-x}S-MoS₂. V okamžiku, kdy bylo v binárním systému 4,48% MoS₂ a Cu₂S začaly se formovat ternární sloučeniny CuMo₂S₃ nebo Cu₂Mo₆S₈, které jsou v praxi řazeny mezi supravodivé materiály [69]. Bijwe ve své studii, mimo jiné, uvádí, že na výčnělcích, resp. mikronerovnostech, na povrchu frikčního materiálu, může být v průběhu brzděného procesu dosaženo teploty až 1100°C [13], což vypovídá o možném vzniku ternárních sloučenin na ploše frikčního materiálu. Díky těmto mechanicko-chemickým procesům v průběhu brzdění, které dávají vzniknout zcela novým sloučeninám, získává frikční materiál nové vlastnosti, dle toho, jaký typ nové sloučeniny na povrchu brzděné plochy vzniká. Golub a kolektiv studuje ve své práci konkrétní začlenění mědi a stříbra do MoS₂ matrice. Po provedení experimentu byla pomocí XRD analýzy ve vzorku identifikována sloučenina Cu_{0,35}MoS₂. S ohledem na dvojmocný počáteční stav mědi (CuCl₂) probíhala oxidačně-redukční reakce dle rovnice 5 [70]:



Nejdůležitější ruda antimonu, která se vyskytuje ve velkém množství v Číně, Jižní Africe, Mexiku, Bolívii a Chile, je antimonit Sb₂S₃. V kombinaci s mědí se vyskytuje jako tetraedrit (Cu₃SbS₃) a také jako chalkostibnit či wolfsbergit (CuSbS₂), dále pak jako Cu₃SbS₄ a Cu₁₂Sb₄S₁₃. Tyto ternární sulfidy jsou s velkou oblibou používány ve fotovoltaických zařízeních a solárních článcích díky jejich vynikajícím polovodičovým vlastnostem. Zhang a kolektiv ve své studii navrhuje konkrétně chalkostibnit jako slibný materiál pro elektrodu do Lithium-iontové baterie. Colombara a kolektiv se zabývají vytvořením CuSbS₂ tenkého filmu metodou evaporace kovových prekurzorů žháním při 200°C, 250°C, 300°C, 350°C a 400°C. Přičemž bylo zjištěno, že minimální teplota doporučená pro kompletní konverzi prekurzorů na ternární CuSbS₂ je 350°C [71-74].

Österle a kol. zkoumají ve své práci vliv Cu na zlepšení brzděných vlastností FK v souvislosti s dobrou tepelnou vodivostí mědi. Na základě mikrostrukturálních šetření byly nalezeny

rekrytalizované měděné nanočástice, které byly začleněny do frikční vrstvy kompozitu (jednalo se o měkké částičky, které byly vlivem brzdného procesu již jednou od FK odděleny). Tyto nanočástice rekrytalizované mědi mají v kompozitu dvojí roli: zaprvé se chovají jako zesilující element povrchu brzdy a za druhé mají charakter tuhého lubrikantu, který vytváří mezi otáčejícím se diskem a fixně umístěným brzdovým obložením vrstvu zrnitého materiálu. Tato vrstva materiálu zajišťuje rychlejší uspořádání nerovností uvnitř brzdového systému a tím lepšího „dosednutí“ brzdy na kotouč v momentě brzdění. Co se týče odvodu nahromaděného tepla z povrchu FK při brzdění, studie ukázala, že zkoumané měděné částice mají schopnost působit jako primární kontaktní místa, podobným způsobem jako ocelová vlákna. Při frikčním procesu totiž dochází na povrchové vrstvě makročásteček mědi k plastické deformaci, která zesílí povrch makročástečky tím, že dává vzniknout nanokrystalické mikrostruktuře s podobnými vlastnostmi ocelového vlákna [75]. Pelosin a kol. studovali mechanické vlastnosti a strukturní vývoj tenkého filmu CuMo (200nm) na oxidu křemičitém v teplotním rozmezí 20°C až 500°C. Byly připraveny dva vzorky s 30% a 70% obsahem mědi. Výsledky studie ukázaly na jev relaxace, který je u kovových skel obvykle pozorován v období před jejich krystalizací. Tento jev byl zaznamenán v teplotním rozmezí 300°C až 400°C u vzorku Cu30Mo70 [76].

Měď se snadno slučuje se sírou a halogeny. Jejimi hlavními rudami jsou chalkopyrit (CuFeS_2), který sám o sobě představuje 50% veškerých rud obsahujících měď, dále chalkozin (Cu_2S), kuprit (Cu_2O) a malachit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Baláž a kol. studovali mechanochemické zpracování sulfidických nerostů (PbS , ZnS , CuFeS_2 , Cu_2S) s elementárním železem. Přičemž reakce, které Baláž studoval, mohou nastávat při brzděném procesu na frikční ploše kompozitu. Tab. 2 zobrazuje změnu Gibbsovy energie předpokládaných reakcí (4) – (7) [66,77,78].

Tabulka 2 Změna Gibbsovy energie při reakci sulfidů s elementárním Fe [77]

Reakce	$\Delta G(\text{kJ})$ (při 298 K)	
$\text{PbS} + \text{Fe} \rightarrow \text{Pb} + \text{FeS}$	-4,97	(4)
$\text{ZnS} + \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} + \text{FeS}$	94,95	(5)
$2\text{CuFeS}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{FeS}$	-11,37	(6)
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{FeS}$	-15,50	(7)

Křístková a kol. studují ve své práci degradační proces a vliv kovových částic (především mědi) na stabilitu formaldehydové pryskyřice v průběhu tzv. vytvrzování (z angl. curing) a frikčního procesu ve FK. Výsledek studie uvádí, že katalytická aktivita mědi a železa může být způsobena přítomností Cu^{2+} a Fe^{3+} iontů v povrchových vrstvách FK. V průběhu procesu vytvrzování se na povrchu kovových částic vytváří velmi tenké a pravděpodobně nepravidelné oxidické vrstvy, které mohou sloužit jako katalytická aktivní centra. Výsledky potvrdily významný vliv kovových částic na proces rozkladu formaldehydové pryskyřice, jak při jejím vytvrzování, tak při frikčním procesu [79].

4. Experimentální část

4.1. Příprava laboratorních vzorků FK:

Pro dosažení zadaných cílů disertační práce byly vyrobeny tři sady vzorků, označené jako B24, B25 a B26 (6 ks vzorků v každé sadě), lišící se pouze použitým sulfidem:

- v sadě vzorků B24 byla sledovaná směs Cu a pyritu (FeS_2),
- v sadě vzorků B25 byla sledovaná směs Cu a molybdenitu (MoS_2),
- v sadě vzorků B26 byla sledovaná směs Cu a stibnitů (Sb_2S_3).

Tabulky číslo 3 - 5 uvádí složení jednotlivých sad vzorků:

Tabulka 3 Složení laboratorně připraveného FK B24

Komponenty	hm. [%]
grafit	19,5
koks	5
zirkon (ZrSiO_4)	10
ocelové vlákno	19,5
Cu prach	13
fenol-formaldehydová pryskyřice	7
pyrit (FeS_2)	25
syntetické vlákno - Twaron	1

Tabulka 4 Složení laboratorně připraveného FK B25

Komponenty	hm. [%]
grafit	19,5
koks	5
zirkon ($ZrSiO_4$)	10
ocelové vlákno	19,5
Cu prach	13
fenol-formaldehydová pryskyřice	7
molybdenit (MoS_2)	25
syntetické vlákno - Twaron	1

Tabulka 5 Složení laboratorně připraveného FK B26

Komponenty	hm. [%]
grafit	19,5
koks	5
zirkon ($ZrSiO_4$)	10
ocelové vlákno	19,5
Cu prach	13
fenol-formaldehydová pryskyřice	7
stibnit (Sb_2S_3)	25
syntetické vlákno - Twaron	1

Velikost zrn u většiny složek nepřesáhla $50\mu m$, jen u zirkonu byla velikost zrn cca $100\mu m$ a vlákna Twaronu měla průměr $3-6\mu m$ a délku $50-200\mu m$.

Pro výrobu vzorků (pelet), všech výše zmíněných sad, bylo nejprve nutné připravit prášek z použitých sulfidických minerálů o vhodné velikosti zrn. Za tímto účelem byly jednotlivé sulfidy (FeS_2 , MoS_2 , Sb_2S_3) rozemlety pomocí achátového planetového mlýnku firmy FRITSCH. Výsledná zrnitost sulfidů pak byla menší než $40\mu\text{m}$ [80].

Po rozemletí sulfidů byly všechny ostatní komponenty naváženy analytickými vahami s přesností 0,001g. Další postup přípravy vzorků byl následující:

- homogenizace všech komponent pomocí nožového mlýnku, obr. 11 (nelehký úkol z důvodu konzistence vláken, nejednalo se o sypkou hmotu),



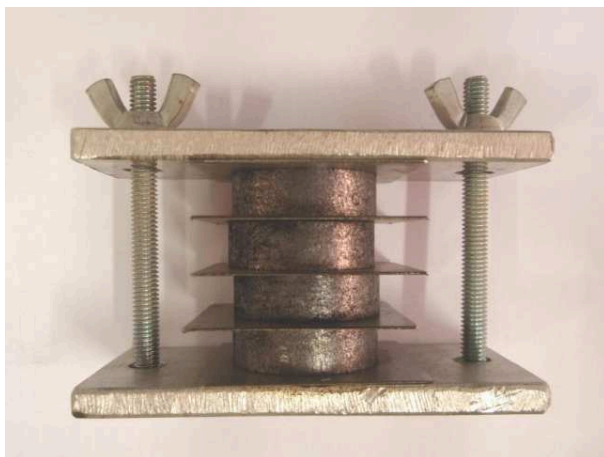
Obrázek 11. Nožový mlýnek pro mletí laboratorně připravených frikčních kompozitů [81]

- kvantitativní převedení vzorku do ocelové lisovací matrice,
- vylisování pelet, viz obr. 12 (průměr 32 mm) pomocí ručního hydraulického lisu silou 10 t,



Obrázek 12. Vzorek FK (peleta) B25_b po vylisování

- vytvrzení pelet při 200°C po dobu třiceti minut v laboratorní sušičce. Při vytvrzování na 200°C dochází k úniku plynů z fenol-formaldehydové pryskyřice, což vede k „nafukování“ a zvýšené tvorbě pórů. Z tohoto důvodu byly pelety umístěny do speciálního držáku obr. 13, který zabránil porušení vzorků při vytvrzování.



Obrázek 13. Vzorky upnuté ve speciálním držáku [81]

4.2. Mechanické testování vzorků FK

V Centru nanotechnologií VŠB-TU Ostrava bylo zkonstruováno zařízení pro testování brzdových obložení využívající standardního vybavení osobních automobilů (přední náprava), které je znázorněno na obr. 14 a 15.



Obrázek 14. Testovací zařízení vlastní výroby [82]



Obrázek 15. Testovací zařízení – detail kola [82]

Hmotnost automobilu je simulována setrvačníkem o hmotnosti 450kg. Testování brzdné účinnosti je možno provádět za řízených vnějších podmínek. Teplotu okolí lze měnit v rozsahu od -20°C do $+30^{\circ}\text{C}$, vlhkost prostředí od 30% do 100% a je možno realizovat postřik třecích ploch vodou nebo roztoky solí. Při zkouškách se měří teplota kotouče, teplota a vlhkost prostředí, hnací moment, rychlost otáčení a brzdný tlak [82].

Při mechanických zkouškách frikčních kompozitů byl získán sedimentovaný podíl otěrových částic. Jedná se o brzdny prach (otěr) sebraný po mechanických testech z testovacího zařízení, resp. ze spodní části chladicího boxu, ve kterém je v průběhu mechanického testu brzdová soustava uzavřena, viz obr. 16.



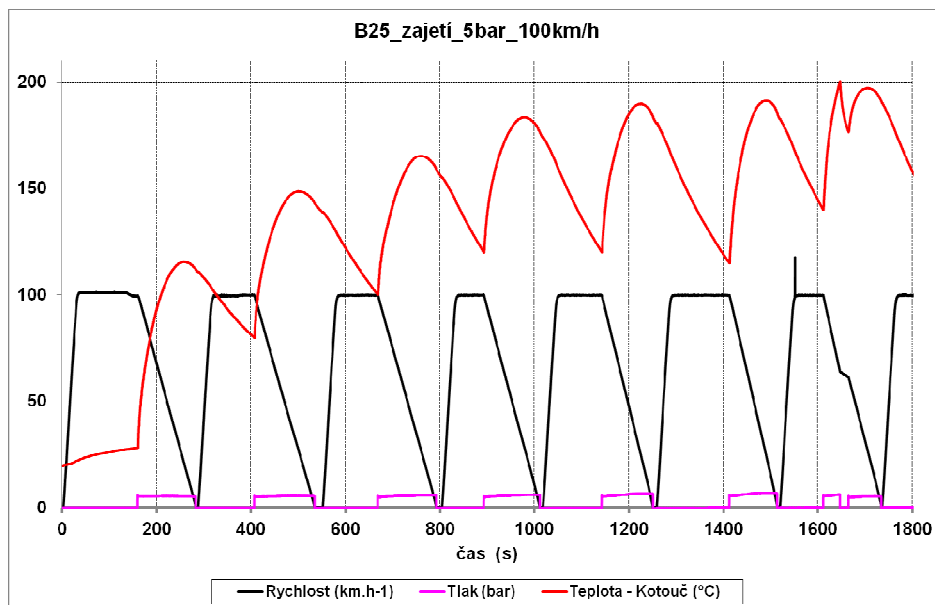
Obrázek 16. Pohled do prostoru chladicího boxu, který uzavírá brzdovou soustavu v průběhu mechanického testování

Pro samotné testování byly připravené vzorky (pelety) umístěny do speciálně upravených podložních plechů brzdových desek, tzv. paken, viz obr. 17. Pro mechanické testy tedy byly použity čtyři vzorky z každé sady.



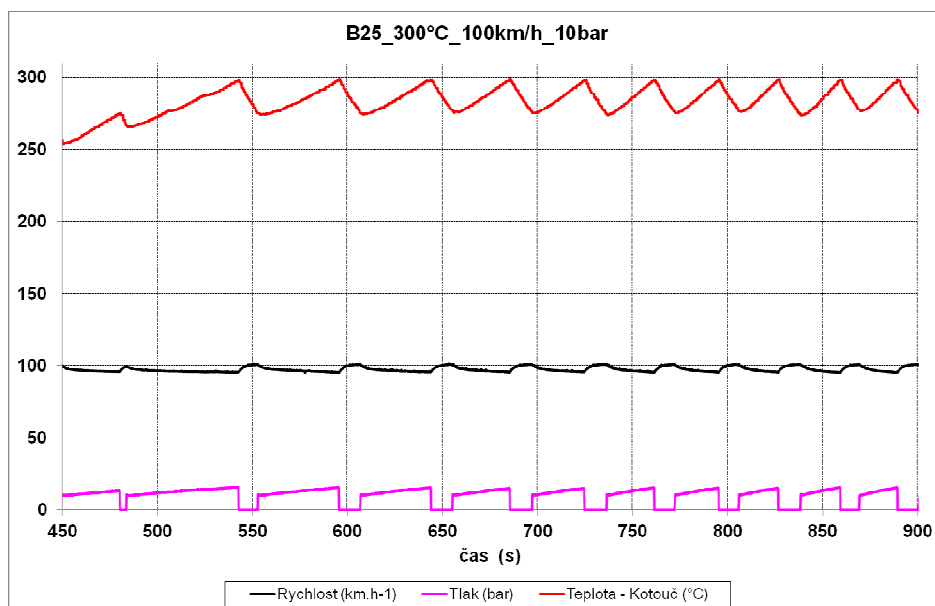
Obrázek 17. speciální držáky (paky) pro umístění vzorků brzdového frikčního kompozitu

Před vlastními mechanickými testy bylo nutné provést nejprve tzv. záběh (zajetí): 50 krát zabrzdění z rychlosti 100km/hod do zastavení, tlakem 5 bary (tlak v brzdové soustavě). Byla měřena teplota brzdového kotouče, po dosažení 200°C, byl proces přerušen do vychladnutí kotouče a pak bylo možné pokračovat v procesu brzdění, viz obr. 18.



Obrázek 18. Zajetí sady vzorků FK označeného B25

Po provedení záznamu byly vzorky brzděny 10 krát za podmíněk: rychlost 100km/hod, tlak v hydraulické kapalině brzdové soustavy se pohyboval od $5\pm 0,5$ bar až po $12,5\pm 0,5$ bar (max. tlak byl do $16\pm 0,5$ bar) a teplota kotouče dosahovala od 200°C po 500°C , resp. 600°C (pro sadu vzorků B24). Přičemž tlak byl parametr měnící se s ohledem na podmínku nepřekročení dané teploty mechanického testu. Přestože byly pelety vytvrzovány při 200°C , byla tato teplota pro MT zvolena jako počáteční. Důvodem je další parametr (tlak), který má při MT vliv na vznik nových možných fází. U první testované sady vzorků B24 byl MT prováděn až do teploty 600°C , kdy ovšem docházelo k výraznému nárůstu teploty v boxu, z tohoto důvodu byly další dvě sady pelet (B25 a B26) mechanicky testovány pouze do 500°C teploty kotouče. Příklad průběhu mechanického testu pro dosažení teploty kotouče 300°C je na obr. 19.



Obrázek 19. Mechanický test do 300°C sady vzorků FK označeného B25

Po mechanickém testu byl vybrán vždy jeden reprezentativní vzorek (z každé sady vzorků B24, B25 a B26), který byl analyzován metodami XRD, XRFS a SEM/EDX. Byly sledovány změny prvkového a fázového složení povrchové vrstvy FK.

4.3. Teplotní testování vzorků FK

Při mechanickém testu, jak je popsáno výše, je měřena teplota kotouče, která neodpovídá zcela teplotě na třecí ploše FK. Skutečná teplota frikční vrstvy může být vyšší až o desítky $^{\circ}\text{C}$. Proto byly provedeny doplňující teplotní testy (TT) zahříváním laboratorních vzorků FK

(jeden vzorek z každé sady) v muflové peci při stejných teplotách, které byly stanoveny pro mechanické testy (300°C, 400°C, 500°C, 600°C).

Vzorky byly v původním stavu podrobeny analýzám metodami XRFS, XRD a SEM/EDX. Z důvodu vytvrzení vzorků při teplotě 200°C bylo za počáteční teplotu při TT voleno 300°C. Po dosažení teploty 300°C byly vzorky v peci ponechány po dobu 1 hodiny a po vychladnutí byly znovu analyzovány výše uvedenými metodami. Celý proces se opakoval pro další teploty.

4.4. Ohřev práškových směsí sulfidů s mědí

Na základě předpokladu, že na frikční ploše kompozitu mohou při brzděném procesu vznikat ternární sulfidy (CuFeS_2 , CuMoS_2 a CuSbS_2 nebo Cu_3SbS_3), viz kapitola 3.9., byly pro lepší porozumění reakcí Cu s použitými sulfidy (FeS_2 , MoS_2 , Sb_2S_3) připraveny tři sady práškových směsí.

Na analytických vahách s přesností 0,001g, byly do skleněných kádinek o objemu 50ml naváženy následující směsi. Na základě dřívějších poznatků vznikl předpoklad o reakci Cu a pyritu na frikční ploše za vzniku chalkopyritu. Z tohoto důvodu byla směs Cu a FeS_2 (B24) navážena stechiometricky. V případě sulfidů a Cu pro další sady vzorků (B25 a B26) byly poměry těchto směsí naváženy stejným způsobem:

- $\text{Cu}+\text{FeS}_2$ (0,346g Cu a 0,654g FeS_2),
- $\text{Cu}+\text{MoS}_2$ (0,346g Cu a 0,654g MoS_2),
- $\text{Cu}+\text{Sb}_2\text{S}_3$ (0,346g Cu a 0,654g Sb_2S_3).

Poté byla prášková směs mědi a sulfidu zhomogenizována v achátové třecí misce a kvantitativně převedena do žíhacího kelímku. Takto připravené vzorky byly žíhány v laboratorní muflové peci od 200°C do 600°C s výdrží 1 hodiny po dosažení žíhané teploty [83]. Navážky a ztráta žíháním jednotlivých vzorků jsou uvedeny v příloze I (tabulky č. 15 - 17).

Takto připravené vzorky byly analyzovány metodami XRD, XRFS a SEM/EDX s cílem zaznamenat fázové změny ve vzorcích.

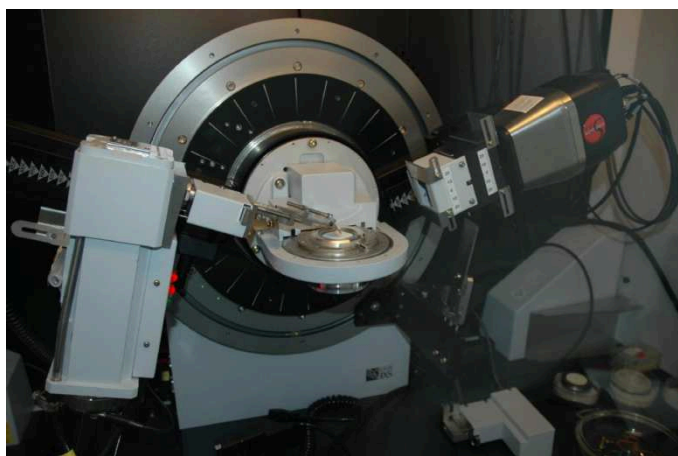
4.5. Analýza vzorků sedimentovaného podílu otěrových částic

Vzorky sedimentovaného podílu otěrových částic, tak jak byly získány po mechanických testech (po brzdění), byly smetením převedeny z chladicího boxu, ve kterém probíhal mechanický test, do vzorkovnice. Vzorky byly podrobeny analýzám metodami XRFS, XRD a SEM/EDX.

4.6. Charakterizace frikčních kompozitů a produktů třecího procesu

4.6.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Vzorky ve formě prášku (otěr po MT a připravené práškové směsi) nebylo nutné dále homogenizovat rozetřením v achátové misce, protože vzorky byly dostatečně „jemné“. Práškový vzorek byl umístěn (rozprostřen, tak aby vznikla „rovná“ plocha) do rotačního držáku. Vzorky frikčních kompozitů (pelety) byly přímo umístěny na rotační držák. Na obr. 20 je pohled na kobaltovou lampu a pozičně citlivý detektor VANTEC během měření.



Obrázek 20. Pohled na uspořádání difraktometru: Bragg-Brentano geometrie s Co-lampou, rotačním držákem a pozičně citlivým detektorem VANTEC

Analýza XRD byla prováděna difraktometrem Bruker D8 Advance typ (theta/2theta) vybaveném pozičně citlivým detektorem VANTEC. Jako zdroj rtg. záření byla použita Co-lampa ($\lambda = 1,78897\text{\AA}$) žhavená za podmínek: $U = 35\text{kV}$, $I = 25\text{mA}$. Rozsah měření je $7\text{--}100^\circ 2\text{Theta}$ ($\text{CoK}\alpha$). Divergence primárního svazku je omezena 2mm štěrbinou. Během analýzy je vzorek rotován za účelem eliminace jevu přednostní orientace krystalových fází. Sběr dat probíhá v módu Lock Coupled, s kontinuálním skenováním, kde velikost navoleného kroku byla rovna $0,03^\circ 2\text{Theta}$, s dobou expozice na každém kroku 0,8s. K určení poloh difrakcí na

registrovaných rtg. difrakčních záznamech byl použit software DIFRAC^{plus} BASIC (Bruker AXS). Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF 2 Release 2004 (International Centre for Diffraction Data) obsahující 163835 fází [85].

4.6.2. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRFS)

K analýzám byly použity energo-disperzní rtg. fluorescenční spektrometry SPECTRO X-LAB a SPECTRO XEPOS. SPECTRO X-LAB je vybaven Rh rentgenkou (3kW), třemi sekundárními (Pd, Cd a Co) a dvěma polarizačními terčíky (Al_2O_3 a B_4C). Vzorková komora je pro analýzu lehkých prvků (Na – Cl) evakuována. K detekci rtg. záření byl použit Si(Li) detektor, chlazený kapalným dusíkem. SPECTRO XEPOS je vybaven Pd rentgenkou (50W), sekundárními terčíky (Mo a Co) a polarizačními terčíky HOPG (high oriented pyrolytic graphite) a korundem (Al_2O_3). Vzorková komora byla při analýze proplachována heliem. Byl použit SD (silicon drift) detektor [86-88].

Pevné vzorky (pelety) byly analyzovány dle metody nazvané „TQ Brzdy“, vyvinuté v CNT pomocí připravených referenčních materiálů. Analyzovány byly obě strany původních vzorků FK (ZM), k výpočtům byla použita průměrná hodnota. Stejně byly analyzovány vzorky po teplotních testech (zahřívání v muflové peci). Vzorky po mechanických testech byly analyzovány pouze z třecí plochy, k výpočtům byly použity průměrné hodnoty analýz dvou vzorků.

Práškové vzorky (sedimentovaný podíl ořevého prachu a práškové směsi Cu se sulfidy) byly analyzovány volně sypané v kyvetách, jejichž dno tvoří polypropylenová fólie tloušťky 4 μm . Vzhledem k malému množství ořevého prachu bylo nutno získané výsledky korigovat podle vypočteného prvkového složení původních směsí za použití výsledků analýz jednotlivých složek směsí tak aby výsledky byly porovnatelné.

4.6.3. Řádkovací elektronový mikroskop (SEM/EDX)

Analýza vzorků FK v původním stavu (ZM) a po MT a TT

K analýzám byl použit řádkovací elektronový mikroskop PHILIPS XL 30 s wolframovým elektronovým dělem a rentgenovým spektrometrem EDAX. Tento mikroskop disponuje detektory pro sekundární a zpětně odražené elektrony. Rozlišovací schopnost přístroje s wolframovou přímo žhavenou katodou se pohybuje v intervalu 3–5nm. Rozlišení pro

rentgenovou mikroanalýzu je však dáno rozptylem elektronů v materiálu. Použité urychlovací napětí bylo 20–25kV. Při zkoumání elektricky nevodivých vzorků dochází k nabíjení povrchu primárními elektrony, které se projevuje deformacemi a ztrátou ostrosti obrazu. Z tohoto důvodu je nutné vzorky naprášit velmi tenkou vrstvičkou kovu, která odvádí náboj z povrchu vzorku. Naprašování bylo provedeno slitinou paladia a zlata pomocí přístroje POLARON SC 7640 [84].

Vzorky frikčních kompozitů v původním stavu (základní materiál, dále jen ZM) i po jednotlivých operacích (MT, TT) byly analyzovány následujícím postupem:

- a) analýza tří náhodně vybraných ploch na vzorku při zvětšení 50x a pořízení obrazové dokumentace v módu SE (sekundární elektrony),
- b) identifikace jednotlivých složek kompozitu při různém zvětšení a pořízení obrazové dokumentace v módech SE a BSE (zpětně odražené elektrony).

Při identifikaci složek FK byly používány oba módy, jak mód SE (sekundární elektrony), tak mód BSE (zpětně odražené elektrony). Zároveň byla pro identifikaci složek FK volena různá zvětšení.

Analýza sedimentovaného podílu otěrového materiálu (brzdový prach)

Brzdový prach byl nanesen v tenké vrstvě na oboustranně lepící uhlíkovou pásku, která byla nalepena na terčík (držák vzorků pro mikroskopické analytické metody). Byla pořízena obrazová dokumentace vzorku při zvětšení 50 krát v SE módu. U těchto vzorků nebyla změřena analýza z plochy, díky nekompaktnosti nanesené vrstvy vzorku na uhlíkovou pásku. Výsledky analýzy EDAX by byly ovlivněny podkladem. Proto následovala přímo identifikace složek obsažených v brzdovém prachu.

5. Výsledky a diskuze:

5.1. XRD frikčních kompozitů

Vzorky FK po mechanickém testování (MT) při jednotlivých teplotách a po zahřívání v muflové peci (TT) byly analyzovány metodou XRD, viz kapitola 4.6.1. Výsledky k jednotlivým sadám vzorků (B24, B25 a B26) jsou shrnuty v následujících tabulkách č. 6, 7, 9, 10, 12 a 13. Difrakční záznamy (DZ) k daným tabulkám jsou uvedeny v Příloze II (k sadě

vzorků B24 obr. 64–66, k B25 obr. 68–72 a k sadě B26 obr. 74–76). V tabulkách č. 8, 11 a 14 byly zvlášť vyhodnoceny směsi Cu+sulfid po ohřevu v muflové peci od 200°C do 600°C. DZ směsí Cu+sulfid jsou v Příloze II (obr. 67, 73 a 77).

5.1.1. XRD analýza vzorku B24

Ve všech třech následujících tabulkách jsou značeny identifikované fáze pro vzorky testované při různých teplotách. Přítomnost dané fáze je označena značkou „+“, přičemž počet značek představuje relativní intenzitu dané difrakční linie (DL). Pokud fáze nebyla identifikována, byla označena „-“. Toto značení platí pro všechny vyhodnocené sady vzorků.

Tabulka 6 Analýza XRD pro vzorky B24 po MT, TT a pro otěr

Fáze	Vzorek	ZM	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
FeS ₂	MT	+++	++	-	-	-	-
	TT	+++	+++	+++	+	+	-
	otěr			+	+	+	+
CuFeS ₂	MT	+	+	+++	++	+	-
	TT	+	+	+	-	-	-
	otěr			+	+	+	-
Cu	MT	++	+	-	-	-	-
	TT	++	++	+	-	-	-
	otěr			-	-	-	-
Cu ₂ O	MT	-	-	-	-	+	-
	kupřit	TT	-	-	+	-	-
	otěr			-	-	-	-
Cu(SO ₄)	MT	-	-	-	-	-	-
	TT	-	-	-	+	+	-
	otěr			-	-	-	-
Cu ₂ O(SO ₄)	MT	-	-	-	-	-	-
	dolerophanit	TT	-	-	+	+	-
	otěr			-	-	-	-
Cu ₂ S	MT	-	-	-	-	-	-
	TT	-	-	-	-	-	+
	otěr			-	-	-	-
α - Fe	MT	+++	++	++	++	+	-
	TT	+++	+++	++	+	+	-
	otěr			-	-	-	-

Tabulka 7 Analýza XRD pro vzorky B24 po MT, TT a pro otěr

Fáze	Vzorek	ZM	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Fe ₃ O ₄	MT	-	-	+	+	++	+++
	TT	-	-	-	+	-	-
	otěr			-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	MT	-	-	-	-	++	+
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			+	+	+	+
Cu ₃ FeS ₄	MT	-	-	+	+	+	+
	bornit	TT	-	-	-	-	-
	otěr			-	-	-	-
ZrSiO ₄	MT	++	+	-	+	+++	+++
	TT	++	++	+	++	++	+++
	otěr			+	++	+	+
uhlík	MT	+++	+	+	+	+	+
	TT	+++	+++	+++	++	+++	+
	otěr			+	+	+	+

Při zahřívání vzorku FK v peci se výrazně snížil obsah pyritu při teplotě 400°C, zatímco při mechanickém testu k tomuto poklesu došlo již při teplotě kotouče 200°C a při teplotě 400°C již nebyl pyrit metodou XRD identifikován. Při zahřívání v peci byl pyrit identifikován ve vzorku po zahřátí na 500°C. Odpovídá to předpokladu, že skutečná teplota frikční vrstvy při tření je vyšší, než naměřená teplota kotouče. Dále to svědčí o tom, že se uplatňují další vlivy (tlak, tření, zvětšení reakční plochy, lepší přísun vzduchu), tudíž reakce probíhají již při nižších teplotách, než u testovaných vzorků v muflové peci (TT). Obsah pyritu v otěru po MT byl při všech teplotách testu přibližně stejný.

Dalším identifikovaným prvkem byla kovová měď (Cu). Při zahřívání vzorku v muflové peci (TT) začíná intenzita difrakčních linií Cu klesat při teplotách nad 200°C. Nad 400°C již kovová Cu nebyla identifikována, příčinou byla její oxidace při 300°C na kuprit (Cu₂O) a dolerophanit (Cu₂O(SO₄)), který vymizí až při 500°C. Kuprit již nebyl identifikován ve vzorku po zahřátí na 400°C, zároveň zde vzniká nová fáze síranu měďnatého (CuSO₄), která byla identifikována i při 500°C. Ve vzorku po zahřátí na 600°C byl nalezen Cu₂S, který se spolu s dolerophanitem a síranem měďnatým vyskytuje pouze ve vzorcích po zahřátí v peci. Při třecích zkouškách dochází k poklesu obsahu kovové mědi už při teplotě kotouče 200°C, při teplotě 300°C již nebyla kovová měď ve vzorku identifikována. Po MT byla identifikována fáze kupritu při 500°C, která již při 600°C vymizela. Ve vzorcích po

mechanických testech byl při teplotách nad 300°C identifikován bornit (Cu_5FeS_4). Bornit nebyl nalezen ve vzorcích po TT ani v otěru. Při analýze otěru nebyla identifikována žádná z výše zmíněných sloučenin s mědí.

V použitém pyritu byl přítomen v menším množství chalkopyrit, který byl identifikován již v původním vzorku a také ve vzorcích po zahřátí v peci na teploty 200°C a 300°C. Při mechanických testech dochází k výraznému nárůstu obsahu chalkopyritu při teplotě kotouče 300°C, při teplotách 400°C a 500°C dochází k poklesu jeho obsahu, ve vzorku po dosažení teploty 600°C již nebyl chalkopyrit identifikován. Tvorba chalkopyritu při tření byla potvrzena také jeho výskytem v otěrovém prachu, získaném při teplotách kotouče 300°C, 400°C a 500°C.

Při vyšších teplotách dochází k oxidaci kovového železa na Fe_3O_4 a Fe_2O_3 . Vznik těchto fází byl doprovázen snížením DL kovového železa ve vzorcích po MT od 200°C. Další pokles intenzity DL železa následoval nad 400°C. Při 600°C už kovové železo nebylo identifikováno. Průběh oxidace kovového železa po TT je podobný výsledkům analýzy po MT. Jediným rozdílem je skutečnost, že při MT je kovové železo oxidováno dříve, již při 300°C, než je tomu u TT. Skutečnost, že dochází k oxidaci Fe na povrchu FV odpovídá i přítomnosti oxidů železa v otěrovém materiálu po MT. V otěrovém prachu nebylo kovové železo nalezeno. Ve vzorcích odebraných při teplotách kotouče nad 300°C byl v otěru prokázán výskyt Fe_2O_3 .

Dále byly ve vzorcích identifikovány relativně stabilní fáze ZrSiO_4 a uhlík. Intenzita DL zirkonu při MT klesá, při teplotě 300°C na kotouči, zcela vymizely, při vyšších teplotách intenzita DL opět roste. Při zahřívání v peci je tento průběh podobný, u vzorku po zahřátí na 300°C je intenzita DL nejnižší. Při tření je zřejmě povrchová vrstva vzorku překryta měkými složkami kompozitu, při vyšších teplotách (nad 500°C) dochází k měknutí pryskyřice a k „vyplavování“ částic zirkonu na povrch. Při teplotách kotouče nad 300°C dochází k uvolňování částic zirkonu, což se projevilo jeho výskytem v otěrovém prachu, získaném při teplotách nad 300°C.

Důležitou složkou FK je uhlík, který se projevil v ZM výraznými DL. Při zahřívání vzorků v peci je intenzita DL uhlíku prakticky stejná do teploty 500°C a k výraznému poklesu dochází až při teplotě 600°C, kdy se už zřejmě projevuje zvýšená oxidace uhlíku na CO_2 , resp. CO . Při MT dochází k výraznému poklesu intenzity DL uhlíku již při teplotě 200°C, což

může být způsobeno jednak zvýšenou oxidací uhlíku při nižších teplotách vlivem třecího procesu, případně rozetřením uhlíku na velmi malé částice. Uhlík byl rovněž nalezen v otěrovém prachu, vyprodukovaném při všech teplotách (300°C – 600°C).

V tabulce č. 8 jsou uvedeny identifikované fáze ve směsi Cu+FeS₂ po zahřátí na teploty od 200°C do 600°C, v peci.

Tabulka 8 Analýza XRD směsi Cu+FeS₂ po ohřevu od 200°C do 600°C

Fáze	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
FeS ₂	++++	+++	++	+	+
Cu	+++	++	+	-	-
Cu ₂ O kuprit	-	+	+	-	-
Cu(SO ₄)	-	-	-	+	++
Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit	-	-	-	+	++
CuO tenorit	-	-	+	++	+
Fe ₂ O ₃	-	-	-	+	+

V práškové směsi Cu+FeS₂ byl při 200°C identifikován pouze pyrit a Cu. DL pyritu s rostoucí teplotou klesaly až do teploty 600°C. Intenzity DL mědi měly podobnou tendenci jako pyrit, fáze Cu však vymizela při 500°C. Úbytky pyritu a mědi byly doprovázeny vznikem nových fází. Při ohřevu na 300°C a 400°C dochází k oxidaci Cu na kuprit (Cu₂O), který se při teplotách nad 400°C dále oxiduje na tenorit (CuO). Při teplotách nad 500°C se tvoří síran měďnatý (Cu(SO₄)) a dolerophanit (Cu₂O(SO₄)). Pyrit se oxiduje na oxid železitý a oxid siřičitý. Vznik chalkopyritu zde nebyl prokázán.

5.1.2. XRD analýza vzorku B25

V tabulce č. 9 a 10 jsou uvedeny identifikované fáze v sadě vzorků B25 po MT, TT a v otěru.

Tabulka 9 Analýza XRD pro sadu vzorků B25 po MT, TT a pro otěr

Fáze	Vzorek	ZM	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
MoS ₂	MT	+++	++	-	-	-	
	TT	+++	+++	++	+	-	-
	otěr			+	+	++	
Cu	MT	++	+	-	-	-	
	TT	++	++	+	-	-	-
	otěr			-	-	-	
Cu ₂ O	MT	-	-	-	-	-	
	kuprit	TT	-	+	++	+++	-
	otěr			+	+	++	
CuO	MT	-	-	++	+	+	
	tenorit	TT	-	-	-	++	+
	otěr			+	+	+	
MoO ₂	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	-	+
	otěr			-	-	-	
MoO ₃	MT	-	-	-	+	+	
	TT	-	-	-	-	+	-
	otěr			-	-	-	
Mo ₃ S ₄	MT	-	-	-	-	-	-
	TT	-	-	-	-	-	+
	otěr			-	-	-	
Cu(MoO ₄)	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	-	+
	otěr			-	-	-	
Cu ₃ Mo ₂ O ₉	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			++	++	+	
Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit	MT	-	-	-	+	+	
	TT	-	-	-	-	+	+
	otěr			-	-	-	
α – Fe	MT	++	++	-	-	-	
	TT	++	++	+	-	-	-
	otěr			-	-	-	
FeO	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	+	++	+++	-
	otěr			-	-	-	
Fe ₂ O ₃	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			+	+	+	

Tabulka 10 Analýza XRD pro sadu vzorků B25 po MT, TT a pro otěr

Fáze	Vzorek	ZM	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
ZrSiO ₄	MT	++	++	++	+	+++	
	TT	++	++	++	++	++	++
	otěr			+	+	++	
uhlík	MT	+++	++	+	+	+	
	TT	+++	+++	+++	++	+	+
	otěr			+	+	+	

Při analýze metodou XRD vzorků po TT bylo zjištěno, že intenzita difrakčních linií (DL) molybdenitu (MoS₂) s rostoucí teplotou klesá, přičemž při 500°C už MoS₂ nebyl identifikován. Při analýze vzorků po MT byl sulfid molybdeničitý identifikován pouze ve vzorcích testu při teplotě 200°C. Analýza otěru ukazuje na přítomnost této fáze ve vzorcích při testovacích teplotách od 300°C do 500°C, přičemž při 500°C intenzita DL fáze roste, což svědčí o mechanickém odstraňování MoS₂ z povrchové vrstvy vzorku. V otěrovém prachu se dále objevují nové fáze, Cu₃Mo₂O₉ při teplotách 300°C – 500°C a CuMoO₄ při teplotě 600°C. Ve frikční vrstvě po MT při teplotách 400°C a 500°C byl nalezen oxid molybdenový (MoO₃), který byl u vzorků zahříváných v peci (TT) nalezen až při teplotě 600°C. Ve vzorcích po MT byl ve vzorku po ohřevu na 600°C nalezen sulfid Mo₃S₄ a oxid MoO₂, které nebyly nalezeny ve vzorcích po MT.

Podobně jako u vzorku B24 zde dochází k úbytku mědi, při TT při 300°C (při 400°C už nebyla kovová měď identifikována), při mechanických testech dochází k úbytku Cu při teplotách kotouče o cca 100°C nižších. Přičemž snížení intenzit DL Cu je provázáno tvorbou kupritu (Cu₂O) při TT (300°C – 500°C), který byl nalezen také ve vzorcích otěrového prachu získaných při teplotách kotouče 300°C – 500°C. Při MT dochází na třetí ploše k tvorbě tenoritu (CuO) při 300°C, který byl nalezen také ve vzorcích otěrového prachu odebraného při teplotách 300°C – 500°C. Podobně jako u vzorku B24 zde rovněž dochází k tvorbě dolerophanitu: po MT při teplotách 400°C a 500°C, po TT při teplotách 500°C a 600°C.

XRD analýzou vzorků po ohřevu v peci bylo tedy znovu potvrzeno, že reakce začínají probíhat při vyšších teplotách než je naměřená teplota brzdového kotouče při MT. Potvrzuje to i výskyt kovového železa, které po MT nebylo nalezeno při teplotě 300°C, při TT se DL železa neobjevily až ve vzorcích po ohřevu na 400°C. Ve vzorcích po TT od 300°C do 500°C postupně narůstal obsah FeO, při 600°C již nebyl identifikován. Oxidy železa se nenašly ve

vzorcích po MT, ve vzorcích otěrového prachu získaného při teplotách kotouče 300°C – 500°C byl nalezen Fe₂O₃. Při tření je tedy vrstva oxidů železa průběžně odstraňována.

Fáze kovového Fe byla identifikována pouze po MT při 200°C a po TT při 300°C, v otěru DL kovového Fe nebyly přítomny. Naopak pouze v otěru byla identifikována fáze Fe₂O₃ od 300°C do 500°C. Fáze FeO byla identifikována pouze po TT při 300°C. Intenzita DL FeO měla do 500°C rostoucí tendenci, při 600°C již tato fáze nebyla ve vzorku identifikována.

Dále byla ve vzorcích po MT, TT i v otěru identifikována fáze zirkonu, která má podobný průběh výskytu, jak tomu bylo v předchozí sadě vzorků B24. Rozdíl je, že pokles intenzity DL ZrSiO₄ po MT nastává až při 400°C (u vzorku sady B24 tento pokles nastává již při 300°C) a při 500°C intenzita DL výrazně roste. Fáze ZrSiO₄ byla identifikována i po TT od 300°C do 600°C, přičemž intenzita DL byla pro všechny teploty podobná. V otěru byl zirkon identifikován od 300°C do 500°C, kdy byla pozorována rostoucí tendence intenzit DL.

Také průběh výskytu uhlíku ve vzorcích měl podobný charakter jako u vzorku B24. Při MT již od 200°C intenzita DL výrazně klesla, při TT se intenzita DL začala snižovat až při teplotách 400°C. Uhlík byl také identifikován v otěrovém prachu získaném při všech teplotách MT.

V tabulce č. 11 jsou uvedeny identifikované fáze ve směsi Cu+MoS₂ po ohřevu v peci na teploty od 200°C do 600°C.

Tabulka 11 Analýza XRD směsi Cu+MoS₂ po ohřevu od 200°C do 600°C

Fáze	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
MoS ₂	++	++	+	-	-
Cu	+	+	-	-	-
Cu ₂ O kuprit	++	+	-	-	-
MoO ₃	-	-	-	+	+
Cu(MoO ₄)	-	-	-	+	++
Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit	-	-	-	+	++

Při 200°C byly ve směsi Cu+MoS₂ identifikovány obě fáze a zároveň byla při 200°C identifikována nová fáze kupritu (Cu₂O), jejíž obsah při 300°C klesá a při 400°C již není ve směsi přítomna. DL MoS₂ jsou intenzivní ještě při 300°C, při 400°C intenzita slábne a při

500°C již fáze vymizí. Přičemž měď je ve směsi identifikována do 300°C, při 400°C vymizí. Při vyšších teplotách (od 500°C do 600°C) byly ve směsi identifikovány následující fáze: MoO₃, Cu(MoO₄) a dolerophanit (Cu₂O(SO₄)). Kromě MoO₃ měl obsah identifikovaných fází rostoucí tendenci.

5.1.3. XRD analýza vzorku B26

Z tabulky č. 12 a 13 jsou patrné identifikované fáze ve vzorcích po MT, TT a v otěru sady B26.

Tabulka 12 Analýza XRD pro sadu FK B26 po MT, TT a pro otěr

Fáze	Vzorek	ZM	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Sb ₂ S ₃	MT	++	+	-	-	-	
	TT	++	++	+	-	-	-
	otěr			-	-	-	
Cu	MT	+++	++	+	-	-	
	TT	+++	+++	+	-	-	-
	otěr			-	-	-	
Cu ₂ O kuprit	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	+	-	-	-
	otěr			-	-	-	
Cu ₂ S	MT	-	-	+	++	-	
	TT	-	-	-	+	-	-
	otěr			-	-	-	
CuS covellit	MT	-	-	-	-	-	
	TT	+	+	+	+	+	+
	otěr			-	-	-	
Cu ₃ SbS ₃ skinnerit	MT	-	-	+	++	+	
	TT	-	-	-	+	+	+
	otěr			-	-	-	
CuSb ₂ O ₆	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	+	+
	otěr			-	-	-	
Sb	MT	-	-	+	+	-	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			-	-	-	

Tabulka 13 Analýza XRD pro sadu FK B26 po MT, TT a pro otěr

Fáze	Vzorek	ZM	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Sb ₂ (S ₂ O ₇) ₃	MT	-	-	-	-	+	
	TT	-	-	-	-	-	+
	otěr			-	-	-	
Sb ₆ O ₇ (SO ₄) ₂	MT	-	-	-	-	+	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			-	-	-	
Sb ₂ O ₄	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	+	+
	otěr			-	-	-	
Sb ₂ O ₃ valentinit	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			-	+	++	
Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit	MT	-	-	-	+	+	
	TT	-	-	-	-	+	+
	otěr			-	-	-	
α - Fe	MT	+	+	+	+	-	
	TT	+	+	+	+	+	-
	otěr			-	-	-	
Fe ₃ O ₄	MT	-	-	-	+	+	
	TT	-	-	-	-	-	+
	otěr			++	+	++	
Fe ₂ O ₃	MT	-	-	-	-	+	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			+++	+	++	
Fe ₅ O ₃ (SO ₄) ₅	MT	-	-	-	-	+	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			-	-	-	
FeSbO ₄	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	-	+
	otěr			-	-	-	
FeSb ₂ S ₄ berthierit	MT	-	-	-	-	-	
	TT	-	-	-	-	-	-
	otěr			-	-	+	
ZrSiO ₄	MT	+	+	+	++	+++	
	TT	+	+	+++	++	+	+
	otěr			+	-	++	
uhlík	MT	+	+	+	+	+	
	TT	+	+	+	+	+	+
	otěr			++	+	+++	

DL antimonitu byly identifikovány po MT pouze při 200°C a po TT při 300°C, přičemž v otěru fáze Sb₂S₃ nebyla přítomna. Při tření již od 300°C teploty kotouče dochází ke vzniku nových fází reakcí antimonitu s mědí. Je to skinnerit (Cu₃SbS₃), jehož obsah při teplotě 400°C narůstá, při 500°C klesá a při 600°C již nebyl identifikován. Při TT dochází ke vzniku skinneritu při teplotě 400°C, intenzita DL je při vyšších teplotách (500°C a 600°C) srovnatelná. Při TT byl ve vzorcích FK nalezen po ohřevu na 500°C a 600°C také CuSb₂O₆. Dalšími fázemi s obsahem Sb nalezenými při MT byly Sb₂(S₂O₇)₃ a Sb₆O₇(SO₄)₂, obě při 500°C. Po TT byl identifikován pouze Sb₂(S₂O₇)₃ po ohřevu na 600°C. Žádná z těchto nově vzniklých sloučenin nebyla nalezena v otěrovém prachu. V otěrovém prachu odebraném při teplotě kotouče 400°C byl identifikován valentinit (Sb₂O₃), intenzita jeho DL při 500°C vzrostla, při 600°C již nebyl ve vzorku otěrového prachu nalezen. Po ohřevu v peci na 500°C a 600°C byl ve vzorcích FK identifikován oxid Sb₂O₄.

Po MT při 300°C a při 400°C byl ve vzorku identifikován elementární antimon. Vznik elementárního Sb popisuje ve své práci Kima a kol. [26]. Výskyt elementárního antimonu na frikční vrstvě kompozitu popisuje také Matějka a kol. Studie uvádí několik možných variant vzniku elementárního Sb na frikční vrstvě kompozitu při výše uvedených teplotách. S ohledem na složení studovaného FK uváděného v této práci je průběh vzniku elementárního Sb popsán následující chemickou rovnicí [37]:



Kovový Sb může také vznikat reakcí se železem [71]:



Intenzita difrakčních linií mědi se snížila už po MT při 200°C, přičemž při následné teplotě MT (300°C) intenzita DL mědi dále klesá a při 400°C již není její fáze ve vzorku přítomná. Po zahřátí v peci na 200°C byla intenzita DL Cu srovnatelná s původním vzorkem (ZM), při teplotě 300°C došlo k výraznému snížení intenzity DL. V otěru nebyla fáze mědi nalezena. V sadě vzorků B26 byl identifikován pouze jediný oxid mědi (kuprit – Cu₂O) po TT při 300°C. Kuprit nebyl identifikován ani po MT a ani v otěru. Měď při tření vytváří, mimo výše uvedených sloučenin s antimonem také sulfid Cu₂S při teplotě 300°C, při 400°C intenzita DL roste a při 500°C již nebyla tato fáze identifikována. Součástí původního vzorku je covellite (CuS), jehož obsah se při TT nemění v celém rozsahu teplot, ve vzorcích po MT tato fáze

vymizela při teplotě 400°C. Další identifikovanou fází ve vzorku B26 byl dolerophanit, jehož DL byly ve vzorcích identifikovány po MT při 400°C a 500°C a také po TT při teplotách 500°C a 600°C. Výskyt dolerophanitu je obdobný jako u vzorků B25.

Elementární železo bylo ve vzorku po MT identifikováno při teplotách od 200°C do 400°C. Po TT byla fáze elementárního železa identifikována od 300°C do 500°C. V otěru nebylo α – Fe nalezeno, byly zde identifikovány pouze oxidy železa Fe_3O_4 a Fe_2O_3 . Oxidy železa vznikají po MT od 300°C do 500°C. Po TT byla ve vzorku identifikována pouze fáze Fe_3O_4 při teplotě 600°C.

Dále byly ve vzorcích identifikovány následující fáze: $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{SO}_4)_5$ pouze po MT při 500°C, FeSbO_4 pouze po TT při 600°C, berthierit (FeSb_2S_4) pouze v otěru při 500°C.

Fáze zirkonu (ZrSiO_4) byla identifikována ve vzorku po MT od 200°C do 500°C s rostoucí intenzitou DL, což odpovídá výsledkům testů vzorků B24 i B25. Po TT byla fáze zirkonu ve vzorku identifikována od 200°C do 600°C s maximem intenzity DL při teplotě 300°C a s jejím následným poklesem. V otěru byla fáze zirkonu identifikována při 300°C, při 400°C DL vymizely a při 500°C byla intenzita DL výraznější, než při 300°C.

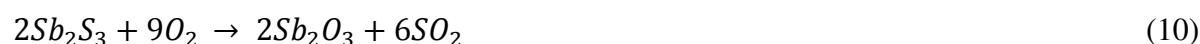
Poslední identifikovanou fází byl uhlík, který byl nalezen ve vzorcích jak po TT, tak po MT. Intenzity DL uhlíku po obou testech jsou srovnatelné při všech teplotách. V otěru byla fáze uhlíku identifikována od 300°C do 500°C, kdy při teplotě 400°C poklesla intenzita DL uhlíku a při teplotě 500°C výrazně vzrostla.

V tabulce č. 14 jsou uvedeny identifikované fáze ve směsi $\text{Cu}+\text{Sb}_2\text{S}_3$ od 200°C do 600°C, která byla zahřívána v peci.

Tabulka 14 Analýza XRD práškových směsí Cu+Sb₂S₃ od 200°C do 600°C

Fáze	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Sb ₂ S ₃	++	++	-	-	-
Cu	++	+	-	-	-
Cu ₂ O kuprit	++	+	-	-	-
Cu ₂ S	-	++	+	-	-
Cu ₃ SbS ₃ skinnerit	-	+	-	-	-
CuSbS ₂	-	+	++	++	++
CuSb ₂ O ₆	-	-	-	+	+
Sb ₂ O ₄	-	-	+	++	++
Sb ₄ O ₆ , Sb ₂ O ₃	-	+	+	++	++
SbO ₂	-	-	+	+	+
Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit	-	+	++	++	++

Po analýze směsi Cu+Sb₂S₃ metodou XRD byly při 200°C identifikovány fáze stibnitů (Sb₂S₃), mědi a kupritu (Cu₂O). Přičemž stibnit byl ve směsi přítomen pouze do 300°C, kdy začal vytvářet nové fáze. Při teplotách nad 300°C již fáze stibnitů nebyla identifikována. Intenzita DL mědi při 300°C poklesla a při 400°C již ve směsi rovněž vymizela, stejně jako kuprit. Při 300°C byly ve směsi identifikovány nové fáze: skinneritu (Cu₃SbS₃), CuSbS₂, Sb₄O₆, Sb₂O₃ a dolerophanitu (Cu₂O(SO₄)). Fáze skinneritu (Cu₃SbS₃) byla identifikována pouze při teplotě 300°C. Oproti dolerophanitu (Cu₂O(SO₄)), jehož fáze vznikla při 300°C a byla identifikována až do teploty 600°C. Oxidací stibnitů v rozmezí 290°C až 340°C vzniká fáze Sb₂O₃ a při vyšších teplotách okolo 500°C dochází k další oxidaci Sb₂O₃ na Sb₂O₄. Problematiku možných transformací stibnitů studuje ve své práci Matějka a kol. Následující chemické rovnice popisují oxidaci stibnitů za vzniku výše uvedených oxidů [37]:



5.2. XRFS frikčních kompozitů

Prvkové složení FK po mechanických (MT) i teplotních testech (TT), vzorky sedimentovaného podílu získaného po MT a směsí (Cu+sulfid) po ohřevu v peci byly analyzovány metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. K analýzám byly použity

energo-disperzní rtg. fluorescenční spektrometry SPECTRO X-LAB a SPECTRO XEPOS, viz kapitola 4.6.2.

U vzorků FK po zahřívání v peci od 200°C do 600°C (TT) byly analyzovány vzorky z obou stran, průměrné hodnoty sledovaných prvků a grafické znázornění pro sady vzorků B24 je na obr. 21, pro B25 na obr. 28 a pro B26 na obr. 35. Dále byl vyhodnocován rozdíl koncentrací sledovaných prvků po TT a jejich koncentrace v základním materiálu (ZM) vztažený k jejich koncentraci v ZM podle vztahu:

$$X_{TT-ZM} = 100 * (X_{TT} - X_{ZM}) / X_{ZM} \quad (4)$$

X_{TT-ZM} relativní rozdíl koncentrací prvků na ploše FK po TT a ZM [%]

X_{TT} koncentrace prvků na ploše FK po TT [hm%]

X_{ZM} koncentrace prvků na ploše původního vzorku FK [hm%]

Vypočtené hodnoty jsou uvedeny graficky pro sadu vzorků B24 na obr. 22, pro B25 na obr. 29 a pro B26 na obr. 36.

Po mechanických testech (MT) byla metodou XRFS analyzována frikční vrstva, hodnoty koncentrací a grafické znázornění jsou uvedeny pro sadu vzorků B24 na obr. 23, pro sadu vzorků B25 na obr. 30 a pro sadu vzorků B26 na obr. 37. Dále byl vyhodnocován rozdíl koncentrací sledovaných prvků ve FV po jednotlivých testech a jejich koncentrace v ZM, vztažený na koncentraci v ZM podle vztahu:

$$X_{FV-ZM} = 100 * (X_{FV} - X_{ZM}) / X_{ZM} \quad (5)$$

X_{FV-ZM} relativní rozdíl koncentrací prvků na ploše FK (frikční vrstva) po MT a ZM [%]

X_{FV} koncentrace prvků na ploše FK (frikční vrstva) po MT [hm%]

X_{ZM} koncentrace prvků na ploše původního vzorku FK [hm%]

Vypočtené hodnoty jsou uvedeny graficky pro sadu vzorků B24 na obr. 24, pro B25 na obr. 31 a pro B26 na obr. 38.

Výsledné hodnoty koncentrací sledovaných prvků v otěrovém prachu (po MT) získané po analýze XRFS jsou uvedeny v tabulce a grafické znázornění výsledků pro sadu vzorků B24 je na obr. 25, pro sadu vzorků B25 na obr. 32 a pro sadu vzorků B26 na obr. 39. Výsledky byly dále vyhodnoceny jako poměr rozdílu koncentrací prvků v otěrovém prachu (OP) a v ZM ke koncentracím daných prvků v základním materiálu podle vztahu:

$$X_{OP-ZM} = 100 * (X_{OP} - X_{ZM}) / X_{ZM} \quad (6)$$

X_{OP-ZM} rozdíl koncentrací prvků v otěrovém prachu po MT a v ZM [%]

X_{OP} koncentrace prvků v otěrovém prachu po MT [hm%]

X_{ZM} koncentrace prvků na ploše původního vzorku FK [hm%]

Vypočtené hodnoty jsou uvedeny graficky pro sadu vzorků B24 na obr. 26, pro B25 na obr. 33 a pro B26 na obr. 40.

V poslední řadě byly sledovány koncentrace prvků ve směsi Cu a sulfidu. Výsledné hodnoty koncentrací získané po analýze XRFS sledovaných prvků v připravených směsích, které byly zahřívány v muflové peci od 200°C do 600°C jsou graficky znázorněny pro směs Cu+FeS₂ na obr. 27, pro směs Cu+MoS₂ na obr. 34 a pro směs Cu+Sb₂S₃ na obr. 41.

Interpretace výsledků prvkové analýzy metodou XRFS není jednoduchá. Při zahřívání vzorků na vzduchu dochází k oxidaci některých složek kompozitu. Sulfidická S částečně tvoří stabilní sloučeniny (sírany), převážně se však oxiduje na SO₂, který uniká do vzduchu, což snižuje hmotnost vzorku a zvyšuje koncentraci ostatních prvků. Většina přítomných složek (Cu, Fe, Mo, Sb) však při vyšších teplotách tvoří oxidy, případně jiné, relativně stabilní oxidické sloučeniny. Hmotnost vzorku tím narůstá, což koncentraci prvků snižuje. Při třecím procesu navíc dochází k přenosu železa z brzdového kotouče na povrch frikčního kompozitu. Zvýšení koncentrace Fe pak způsobuje pokles koncentrace ostatních prvků.

Při zahřívání vzorků směsí Cu + sulfid byly zaznamenávány hmotnosti vzorku po jednotlivých krocích (teplotách). Výsledky jsou uvedeny v Příloze I. Všechny vzorky vykazaly nárůst hmotnosti při zahřívání (záporná ztráta žháním). Nejvyšší úbytky byly u směsi Cu + FeS₂, s rostoucí teplotou postupně rostly až o 86% při 600°C. Odpovídá to

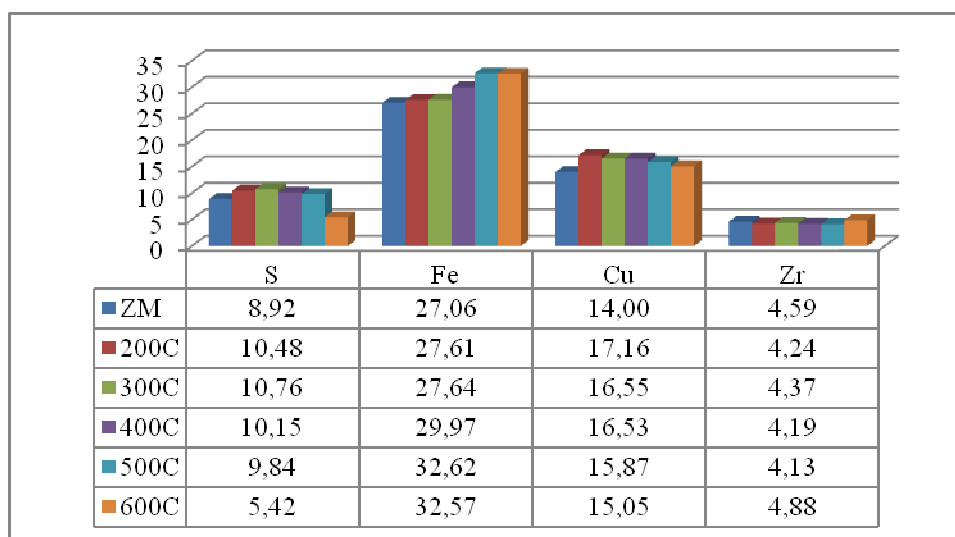
výsledkům analýzy metodou XRD, kde byla při vyšších teplotách prokázána tvorba síranů (CuSO_4 a $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$), které jsou stabilní i při teplotě 600°C .

Nejnižší přírůstky hmotnosti se projeví u směsi $\text{Cu} + \text{MoS}_2$, maximální hodnota nepřesáhla 9%. Kromě dolerophanitu ($\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$) nebyly metodou XRD nalezeny ve vzorcích směsí po zahřívání žádné jiné stabilní sírné sloučeniny Cu ani Mo , převážná část síry tedy uniká v podobě SO_2 .

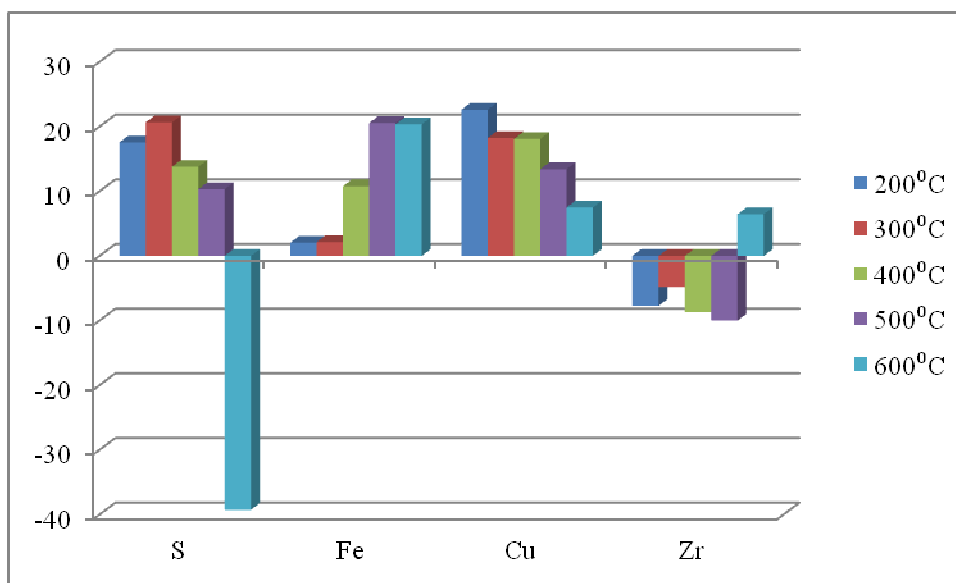
Přírůstky hmotnosti směsi $\text{Cu} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ při zahřívání jsou výrazně nižší než u směsi $\text{Cu} + \text{FeS}_2$, ale vyšší než u směsi $\text{Cu} + \text{MoS}_2$ a dosahují maxima při teplotě 500°C , téměř 27%. Lze to vysvětlit tvorbou ternárního sulfidu CuSbS_2 již při teplotě 300°C , který je stabilní i při 600°C , jak vyplývá z výsledků analýzy metodou XRD.

5.2.1. Analýza sady vzorků B24

Vzorky FK po TT



Obrázek 21. Koncentrace prvků (B24) po TT a v ZM v % hmot.



Obrázek 22. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B24) po TT - ZM k ZMv %

Na obr. 21 je zpočátku patrný mírný nárůst koncentrace síry, který je pravděpodobně způsoben únikem vody a těkavých látek z pryskyřice při zvyšující se teplotě TT. Oproti tomu pyrit je při teplotách do 300°C stabilní. Analýza metodou XRD prokázala úbytek pyritu až při 400°C. Při teplotách 300°C – 500°C je síra vázaná v podobě síranů (síran měďnatý a dolerophanit). Teprve při teplotě 600°C dochází k masivnímu úniku síry jako SO₂.

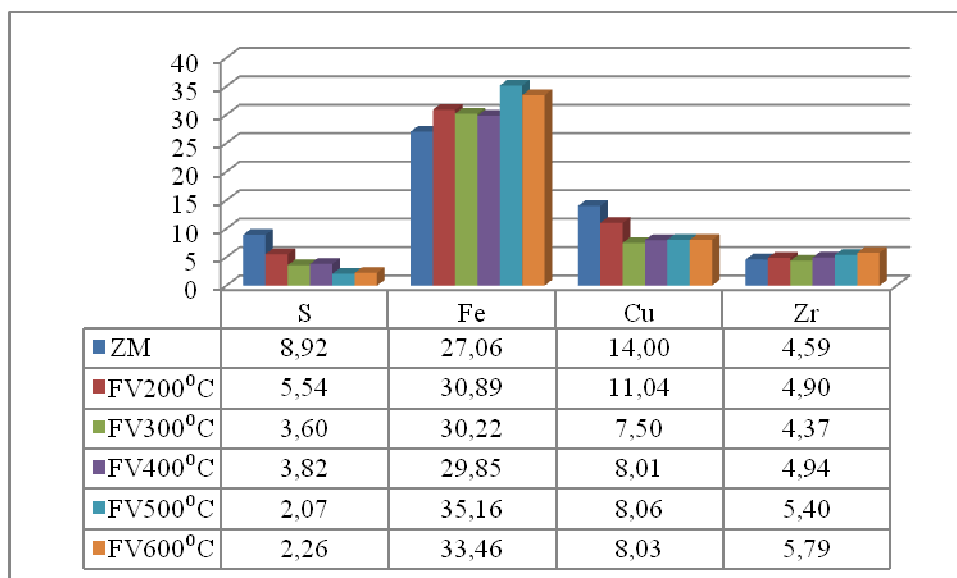
Změny koncentrací železa rovněž odpovídají výsledkům fázové analýzy metodou XRD. Obsah kovového Fe mírně klesá od teploty 300°C (dochází k oxidaci), zároveň se oxidací pyritu tvoří Fe₃O₄, který má vyšší koncentraci Fe než je v pyritu. Při teplotě 600°C je nárůst koncentrace Fe způsoben také výrazným únikem SO₂.

Při zahřátí na teplotu 200°C koncentrace mědi vzrostla, ale při vyšších teplotách postupně koncentrace mědi z důvodu oxidace na Cu₂O klesá a tvoří sírany (CuSO₄ a dolerophanit).

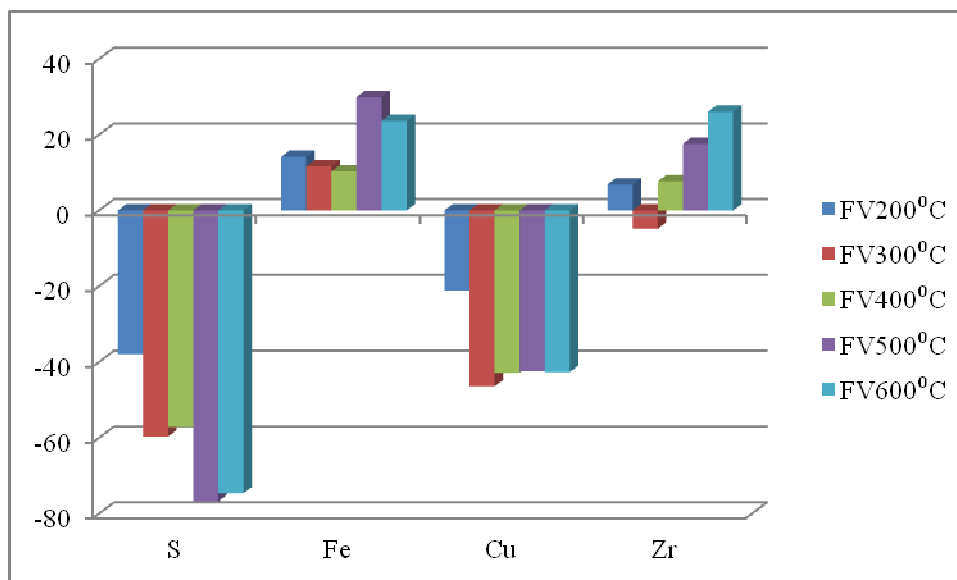
Změny koncentrací Zr rovněž odpovídají výsledkům XRD. Při zahřívání dochází k mírnému poklesu koncentrace, kdežto se zvyšující se teplotou testu pak dochází k jejímu nárůstu. Tvorbou oxidů a síranů na povrchu vzorku se obsah Zr v povrchové vrstvě snižuje. Při vyšších teplotách, tj. nad 500°C, pak dochází vlivem měknutí pryskyřice k vyplavování tvrdých, relativně velkých částic zirkonu na povrch. Při porovnání výsledků XRFS a XRD se zde projevuje tloušťka vrstvy, ze které pochází analytický signál. Metodou XRD je analyzována vrstva cca 10μm, zatímco u metody XRFS je to tloušťky ve stovkách μm. Proto

se změny v obsahu zirkonu na povrchu vzorku projeví při analýze metodou XRD výrazněji než u XRFS.

Vzorky FK po MT



Obrázek 23. Koncentrace prvků (B24) po MT a v ZM v % hmot.



Obrázek 24. Poměr rozdílů koncentrací prvků (B24) po MT - ZM k ZM v %

Změny koncentrace S ve frikční vrstvě po MT se výrazně liší oproti ohřevu v peci (TT). Již při teplotě brzdového kotouče do 200°C dochází k výraznému úbytku S. Analýza metodou XRD neprokázala tvorbu teplotně stabilnějších sloučenin síry (síranů). Síra tedy uniká

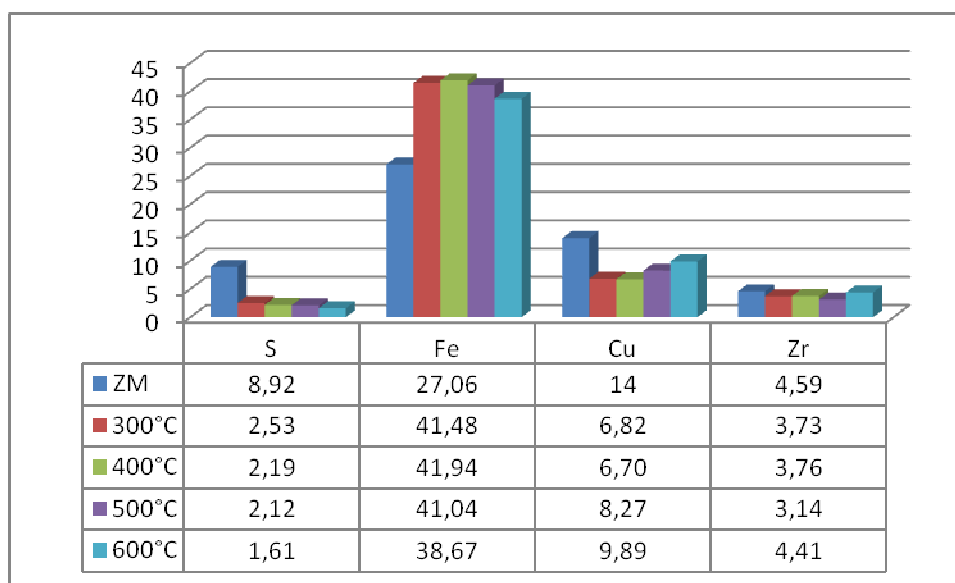
v podobě SO₂. Ke zpomalení úbytku S pak dochází při 400°C, kdy vzniká v teplotním rozmezí 300°C – 400°C chalkopyrit.

Změny konc. Fe při MT mají podobný průběh jako při TT. Nárůst koncentrace Fe (v důsledku snižování koncentrace S) je omezován tvorbou chalkopyritu do teploty 400°C. Při vyšších teplotách dochází k výraznému zvýšení koncentrace Fe tvorbou sloučenin s vyšší koncentrací Fe, než v pyritu (Fe₃O₄, Fe₂O₃).

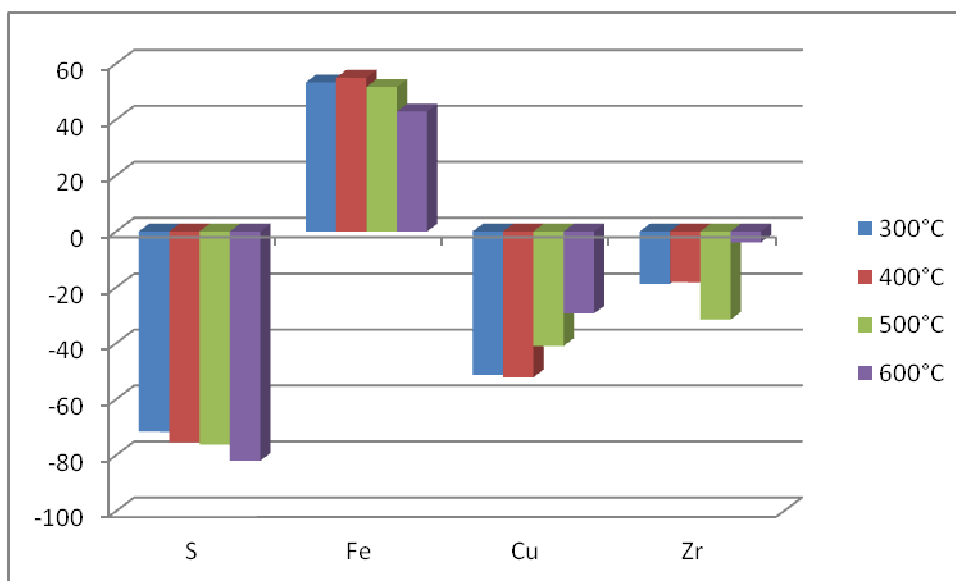
Ve srovnání s TT byl prokázán opačný průběh změn koncentrací Cu s teplotou testování. Již při teplotě 200°C dochází k výraznému poklesu koncentrace Cu, dále při teplotách nad 400°C se už rozdíl od koncentrace Cu v ZM příliš neliší a dosahuje více než -40%. Měď při tření netvoří relativně stabilní sírany (CuSO₄ a dolerophanit), také pyrit a chalkopyrit jsou vlivem tření odstraňovány z povrchové vrstvy FK, což se projevilo výskytem těchto složek v otěrovém prachu.

Změny koncentrací Zr při tření odpovídají výsledkům analýzy metodou XRD. Koncentrace Zr sice při všech teplotách, s výjimkou 300°C, mírně narostla, což odpovídá úbytku S. Při teplotě 300°C však dochází k výraznému poklesu koncentrace Zr, což opět odpovídá výsledkům analýzy metodou XRD.

Otěrový prach



Obrázek 25. Koncentrace prvků v otěrovém prachu po MT vzorků FK B24 v % hmot.



Obrázek 26. Poměr rozdílu koncentrací prvků (vzorky FK B24) v otěru a v ZM k ZM v %

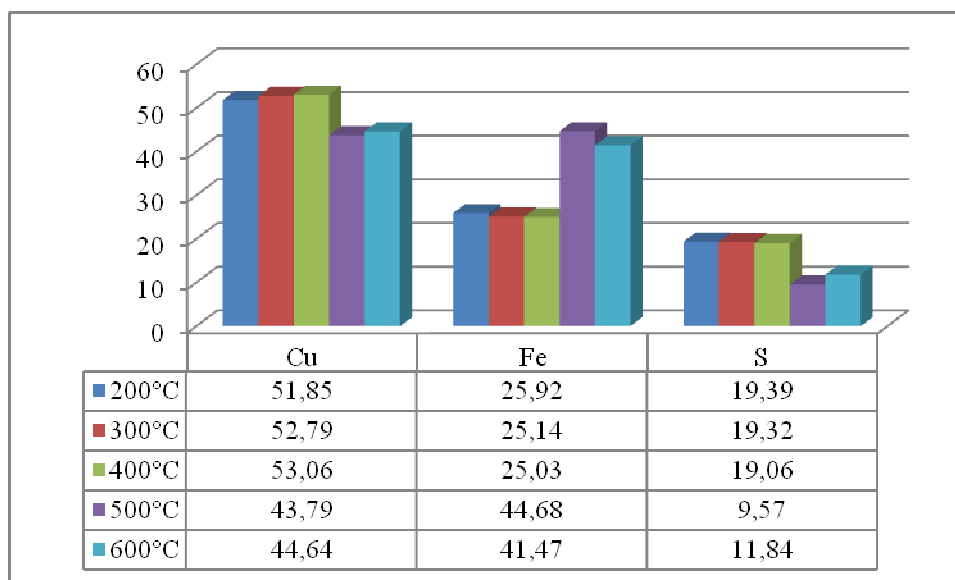
Obsah síry je v otěrovém prachu výrazně nižší, než její obsah v ZM, což svědčí o tom, že se převážná část přítomných sulfidů při třecím procesu oxiduje na SO_2 , který uniká do vzduchu. Pouze menší část pyritu a chalkopyritu se při teplotách testování 300°C – 500°C objevují v otěrovém prachu (OP).

Naopak v OP bylo přítomno výrazně více Fe, než odpovídá jeho obsahu v ZM. Svědčí to o otěru brzdového kotouče. V otěru nebylo nalezeno kovové Fe, pouze Fe_2O_3 , což svědčí o prakticky okamžité oxidaci jemných částic Fe uvolňovaných při třecím procesu jak z brzdového obložení, tak z kotouče.

Obsah mědi v OP je nižší, než odpovídá jeho obsahu v ZM. Ve vzorcích OP nebyla nalezena kovová měď, pouze chalkopyrit, který vzniká reakcí Cu s FeS_2 .

Obsah Zr v otěrovém prachu je mírně nižší, než odpovídá jeho koncentracím v ZM. Je to způsobeno „naředěním“ otěrového prachu železem z kotouče.

Směs Cu+FeS₂



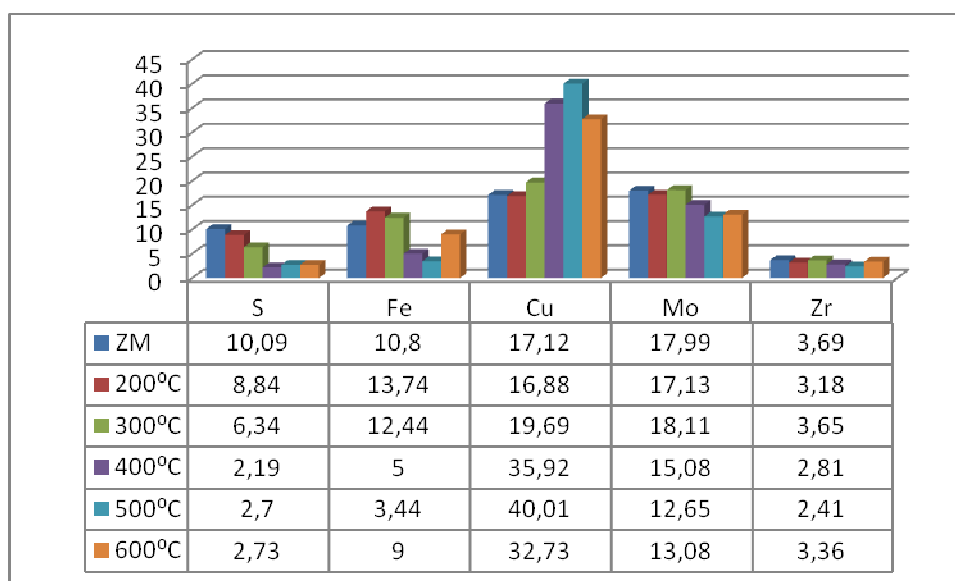
Obrázek 27. Koncentrace prvků naměřená ve směsi Cu+FeS₂ při teplotách zahřívání od 200°C do 600°C v %hmot.

Při zahřívání směsi Cu+FeS₂ zůstává koncentrace Cu prakticky neměnná až do teploty 400°C. Při 500°C nastává výrazný pokles koncentrace Cu. Oproti tomu výsledky získané metodou XRD ukazují na pokles koncentrace kovové Cu již při teplotě 300°C, kdy se Cu oxiduje na kuprit (Cu₂O) a při 400°C na tenorit (CuO). Při teplotách 500°C a 600°C dochází k tvorbě CuSO₄ a dolerophanitu, což vede zároveň k poklesu koncentrace Cu.

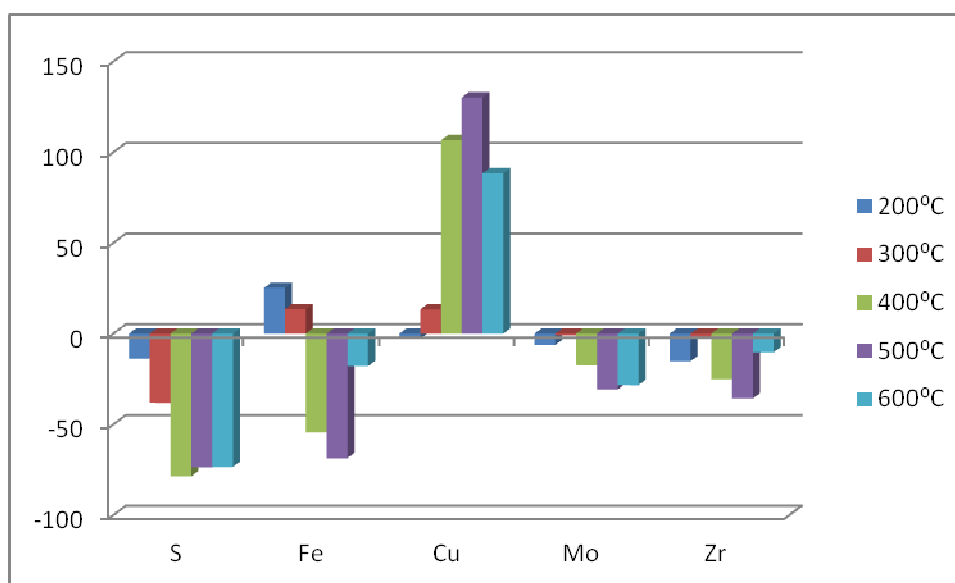
Nárůst koncentrace Fe při 500°C a 600°C je zapříčiněn rozkladem pyritu a tvorbou Fe₂O₃. Zároveň rozklad pyritu při 500°C způsobuje pokles koncentrace S.

5.2.2. Analýza sady vzorků B25

Vzorky FK po TT



Obrázek 28. Koncentrace prvků (B25) po TT a v ZM v % hmot.



Obrázek 29. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B25) po TT - ZM k ZM v %

Na rozdíl od vzorku FK B24 dochází u vzorku FK B25 k mírnému úbytku S již při 200°C. Při vyšších teplotách koncentrace S výrazně klesá, až téměř o 70%, oproti původnímu materiálu. Ve vzorcích se S vyskytuje převážně ve formě dolerophanitu.

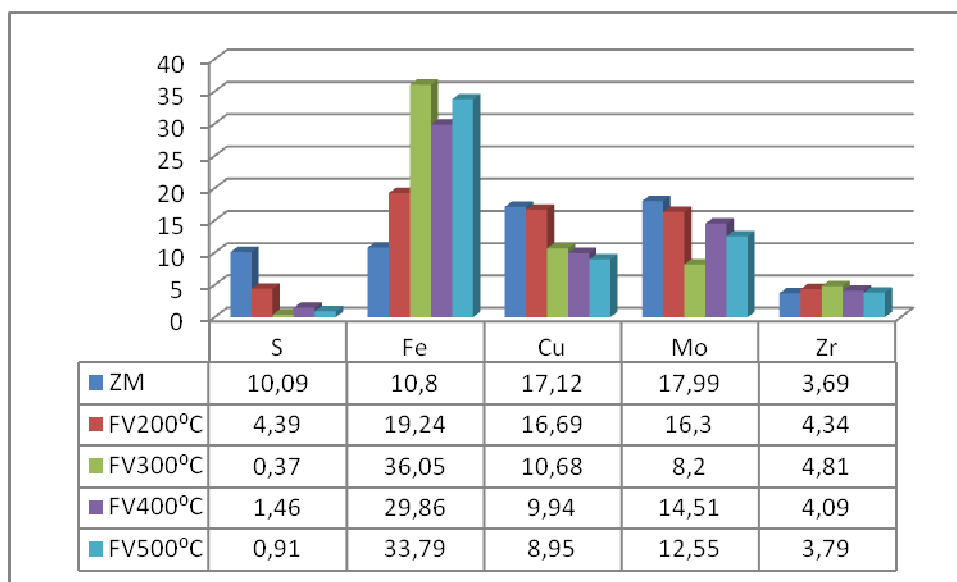
Koncentrace Mo je do teploty 300°C prakticky neměnná. Při 300°C začíná probíhat rozklad molybdenitu, který se projevuje poklesem koncentrace Mo při teplotách nad 400°C. Od 500°C jsou tvořeny nové fáze MoO₃, MoO₂, Mo₃S₄ a CuMoO₄.

Koncentrace Cu je při teplotě 200°C rovněž prakticky neměnná, při 300°C mírně koncentrace Cu roste. Z analýzy metodou XRD vyplývá mírný pokles kovové Cu při teplotě 300°C, zároveň jsou tvořeny nové fáze: kupritu, jehož obsah narůstá při teplotách 400°C a 500°C. Při teplotě 500°C se tvoří tenorit a dolerophanit, při teplotě 600°C vzniká CuMoO₄. Výsledná koncentrace Cu však roste v důsledku poklesu koncentrace S a Fe.

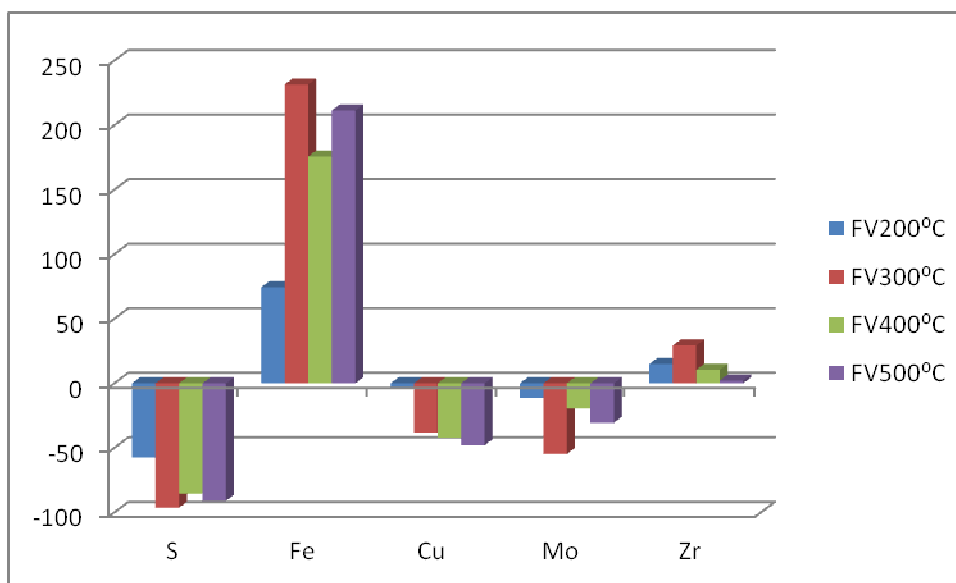
Koncentrace Fe při teplotě 200°C a 300°C mírně narostla. Při 400°C a 500°C dochází k výraznému poklesu koncentrace Fe v důsledku jeho oxidace na FeO.

Změny koncentrace Zr jsou poměrně mírné, po poklesu koncentrace do teploty 500°C dochází při teplotě 600°C opět k nárůstu koncentrace. Metodou XRD nebyly zaznamenány pozorovatelné změny intenzit DL zirkonu.

Vzorky FK po MT



Obrázek 30. Koncentrace prvků (B25) po MT a v ZM v % hmot.



Obrázek 31. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B25) po MT - ZM k ZM v %

Na rozdíl od zahřívání v peci dochází při tření k výraznému úbytku S již při teplotě 200°C na kotouči. Po testech při teplotách 300°C – 500°C dále koncentrace S silně klesá, o více než 80%, oproti ZM při teplotě 500°C. Z analýzy metodou XRD vyplývá, že k úbytku MoS₂ dochází již při 200°C. Po vyšších teplotách testování (nad 300°C) se S vyskytuje ve vzorcích pouze ve formě dolerophanitu.

K mírnému úbytku Mo dochází již při teplotě 200°C. Snížení koncentrace Mo při vyšších teplotách souvisí s výrazným zvýšením koncentrace Fe ve frikční vrstvě. Mo se při teplotě nad 400°C vyskytuje ve vzorku po MT ve formě MoO₃.

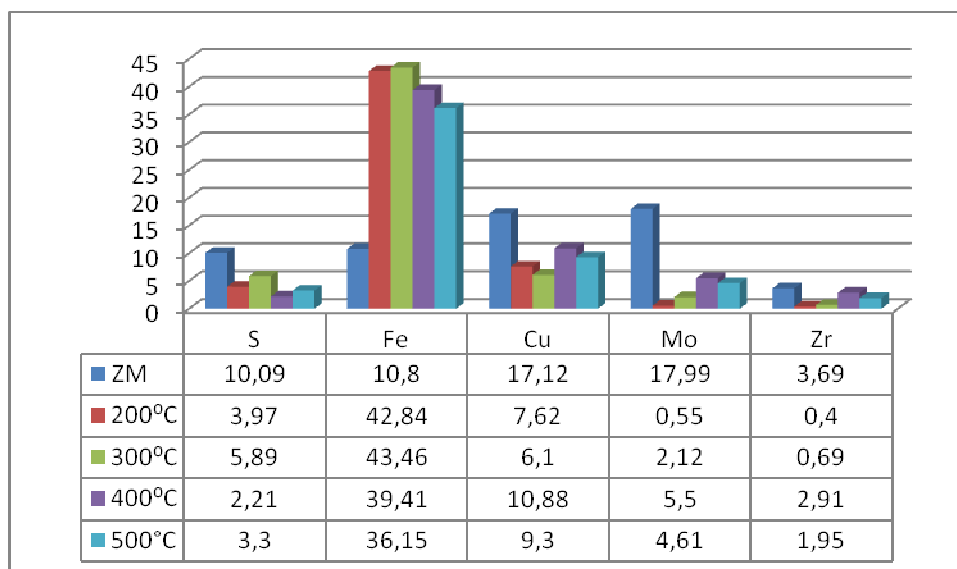
Obsah Cu je při teplotě 200°C prakticky neměnný. Od 200°C probíhá oxidace Cu na tenorit (CuO) a při teplotě 400°C a 500°C se tvoří dolerophanit. Pokles koncentrace Cu je také zapříčiněn zvýšením koncentrace Fe.

Koncentrace Fe roste výrazně již při 200°C, při vyšších teplotách převyšuje koncentraci v ZM více než dvojnásobně. Důvodem je, že železo přechází při třecím procesu na FK z kotouče.

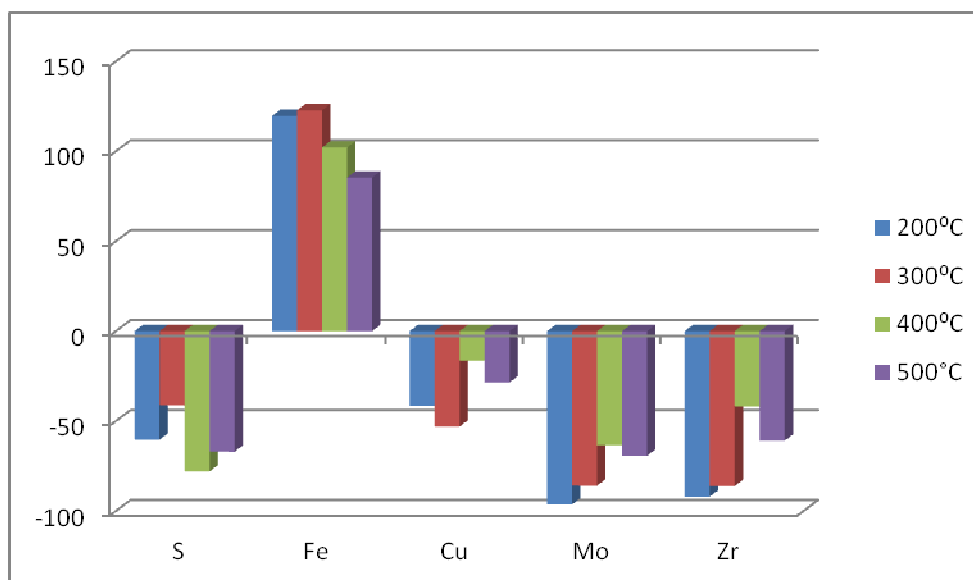
Změny koncentrace Zr neodpovídají zcela výsledkům XRD, kde se intenzita DL Zr výrazně nemění, dosahuje minima při 400°C a maxima při 500°C, zatímco nárůst koncentrace Zr je nejvyšší při 300°C a při 500°C prakticky nulový. Lze to vysvětlit různou hloubkou vzorku, ze které pochází analytický signál. U metody XRFS je to u daného typu vzorku cca 100μm, u metody XRD cca 10μm. Zrna zirkonu jsou při třecím procesu vynášena na povrch FK, což

zaznamená XRD, výsledky analýzy metodou XRFS pak představují průměrnou koncentraci Zr z relativně velké hloubky vzorku.

Otěrový prach



Obrázek 32. Koncentrace prvků v otěrovém prachu po MT vzorků FK B25 v % hmot.



Obrázek 33. Poměr rozdílů koncentrací prvků (vzorky FK B25) v otěru a v ZM k ZM v %

K výraznému poklesu koncentrace S v OP oproti jeho koncentraci v ZM dochází už při teplotě 200°C. Při vyšších teplotách (400°C) jsou již tyto úbytky srovnatelné a dosahují více než 70%. Při teplotách nad 300°C byla S v OP identifikována metodou XRD pouze ve formě MoS₂.

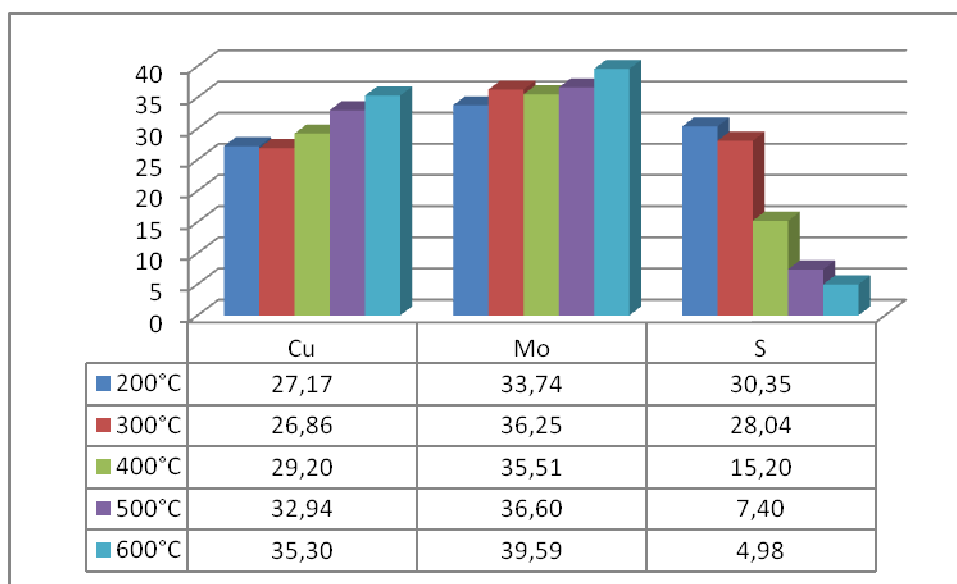
Koncentrace Mo v OP značně klesá oproti jeho obsahu v ZM už při teplotě 200°C. Metodou XRD byl Mo v OP identifikován při teplotách testování 300°C – 400°C ve formě MoS₂ a Cu₃Mo₂O₆. Výrazný pokles koncentrace Mo je však zřejmě zapříčiněn hlavně výrazným zvýšením koncentrace Fe.

Změny koncentrace Cu sledují, v opačném smyslu, změny koncentrace Fe, pokles její koncentrace v otěru ve srovnání s koncentrací v ZM je tedy rovněž způsoben hlavně nárůstem koncentrace Fe.

Koncentrace Fe v OP výrazně narostla již při teplotě 200°C, oproti koncentraci v ZM a je zřejmě hlavní příčinou snížení koncentrace Cu a Mo.

Koncentrace Zr v otěrovém prachu je výrazně nižší, než odpovídá jeho koncentraci na FV. Jelikož koncentrace Zr ve frikční vrstvě roste jeho koncentrace v OP klesá.

Směs Cu+MoS₂

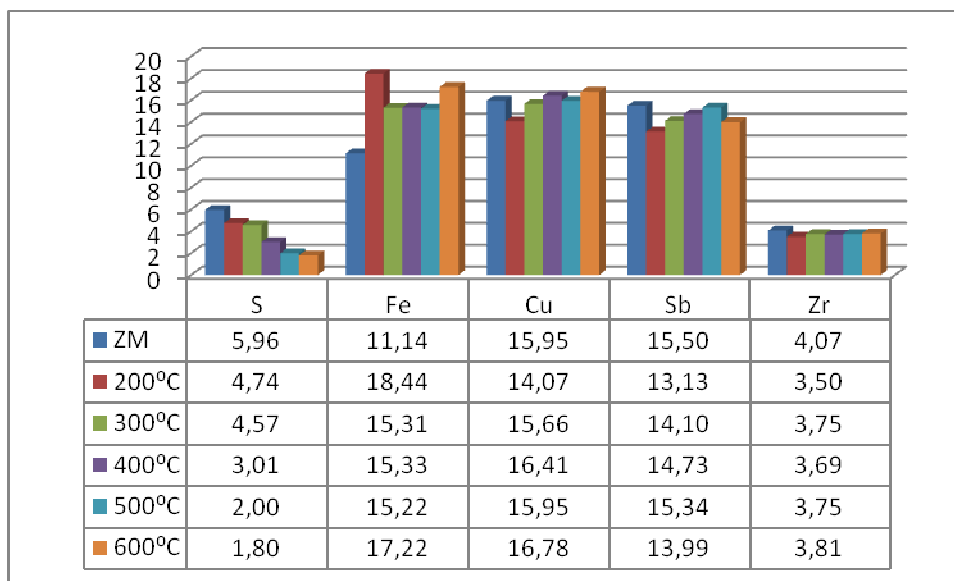


Obrázek 34. Koncentrace prvků naměřená ve směsi Cu+MoS₂ při teplotách zahřívání od 200°C do 600°C v % hmot.

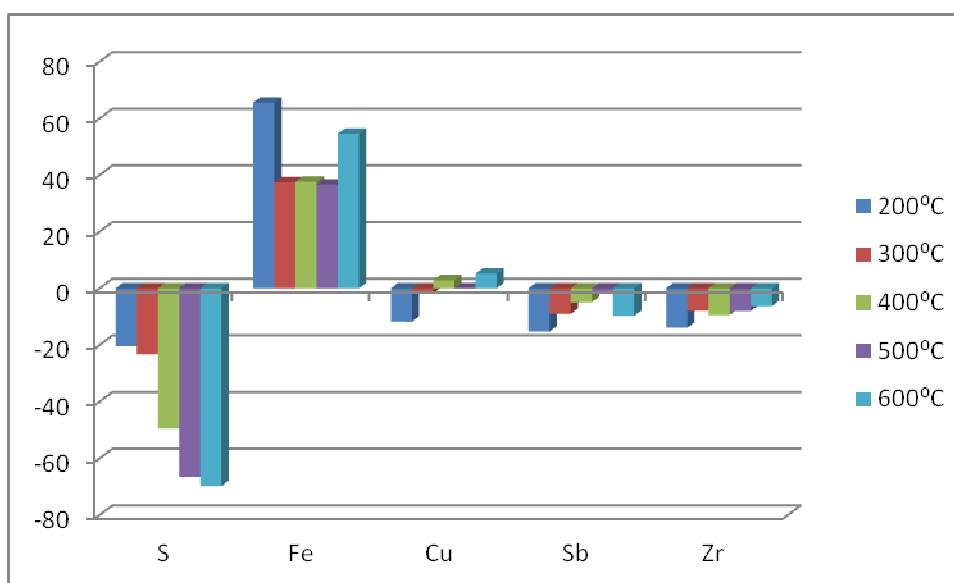
Změny koncentrace Cu a Mo mají podobný průběh (mírný nárůst), který je způsoben především úbytkem S. Dochází zde tedy k oxidaci molybdenitu, úniku SO₂ a k vytváření nových fází: Cu₂O, MoO₃, CuMoO₄ a dolerophanitu.

5.2.3. Analýza sady vzorků B26

Vzorky FK po TT



Obrázek 35. Koncentrace prvků (B26) po TT a v ZM v % hmot.



Obrázek 36. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B26) po TT - ZM k ZM v %

Stejně jako u vzorku B25 dochází již při teplotě 200°C k úbytku S, který se zvyšuje s teplotou, max. úbytek je téměř 70% oproti ZM. Tento trend odpovídá výsledkům analýzy metodou XRD, kdy Sb_2S_3 nebyl identifikován ve vzorcích zahřátých na teplotu nad 300°C. Síra vytváří při vyšších teplotách nové fáze s Cu a Sb: Cu_2S při 400°C, skinnerit (Cu_3SbS_3)

při teplotách od 400°C výše a CuSb_2O_8 při teplotě 500°C a výše. Úbytek S je ovšem způsoben převážně oxidací na SO_2 .

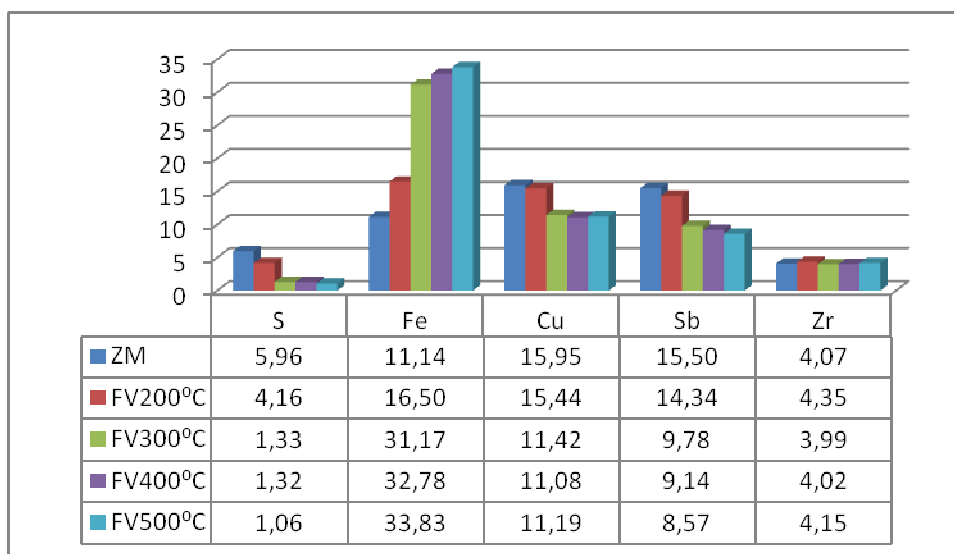
Koncentrace Sb vykazuje velmi malé změny. Při teplotě 200°C dochází k úbytku Sb cca o 15% oproti ZM. Při vyšších teplotách tento úbytek nepřesáhl 10%. Tyto rozdíly jsou zřejmě způsobeny převážně nejistotami měření při analýzách vzorků, včetně ZM, metodou XRFS. Při vyšších teplotách jsou tvořeny nové fáze: skinnerit (Cu_3SbS_3) při teplotách od 400°C výše, CuSb_2O_8 při teplotách 500°C a výše, $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ při 600°C a Sb_2O_4 při 500°C a 600°C.

Pro změny koncentrace Cu platí totéž co pro Sb. Změny koncentrace Cu mají podobný trend jako změny koncentrace Sb, jsou velmi malé a lze je vysvětlit nejistotami měření. Při 200°C dochází k mírnému poklesu koncentrace Cu, při vyšších teplotách tato koncentrace mírně roste. Metoda XRD zaznamenala pokles koncentrace kovové Cu už při 300°C, při 400°C už nebyla identifikována. Při teplotě 300°C vznikají nové fáze Cu_2O , při teplotě 400°C Cu_2S a skinnerit.

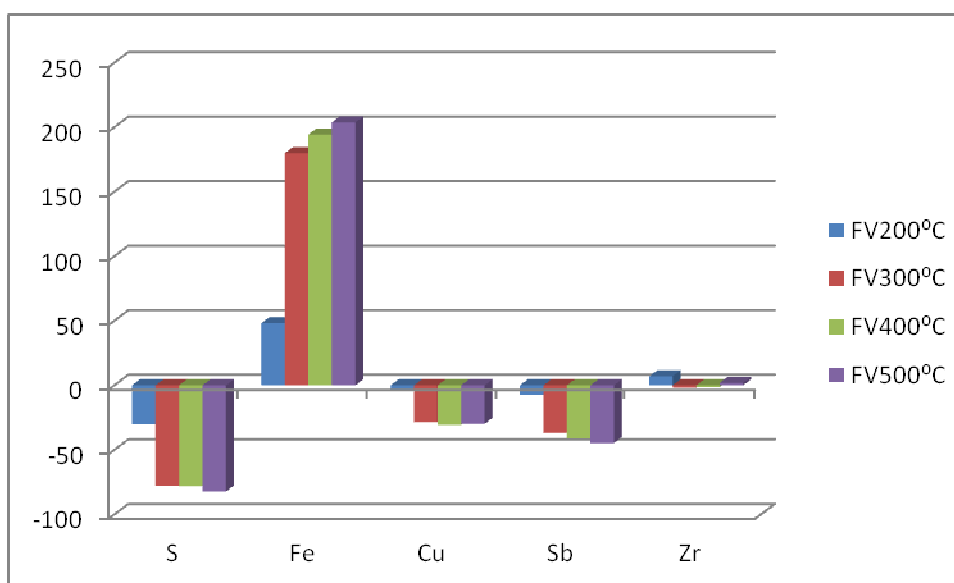
Koncentrace Fe značně vzrostla už při 200°C. Kovové Fe vymizelo při zahřívání až při teplotě 600°C. Od 300°C se tvoří Fe_2O_3 , při vyšších teplotách (600°C) vzniká FeSbO_4 . Oxidy se tvoří pravděpodobně hlavně na povrchu vzorků a vytvářejí poměrně tlustou a kompaktní vrstvu, což se projeví ve výsledcích analýz.

Změny koncentrace Zr jsou minimální. Změny intenzit DL, při analýzách metodami XRFS a XRD, souvisí zřejmě s různou tloušťkou analyzované vrstvy, ze které pochází analytický signál.

Vzorky FK po MT



Obrázek 37. Koncentrace prvků (B26) po MT a v ZM v % hmot.



Obrázek 38. Poměr rozdílů koncentrací prvků (B26) po MT - ZM k ZM v %

Koncentrace S zaznamenala již při teplotě 200°C mírný pokles oproti koncentraci S v ZM. Teprve při teplotě 300°C dochází na FV k výraznému poklesu koncentrace S. Další, mírný pokles koncentrace S nastává při 500°C. Při analýze metodou XRD byly při 300°C na FV identifikovány Cu_2S (při 400°C intenzita jeho DL roste, ovšem při teplotě 500°C již na FV nebyl nalezen) a skinneritu (Cu_3SbS_3), jehož DL jsou na FV nejintenzivnější při 400°C, při teplotě 500°C intenzita DL skinneritu klesá. Úbytek koncentrace S je ovšem způsoben převážně oxidací na SO_2 .

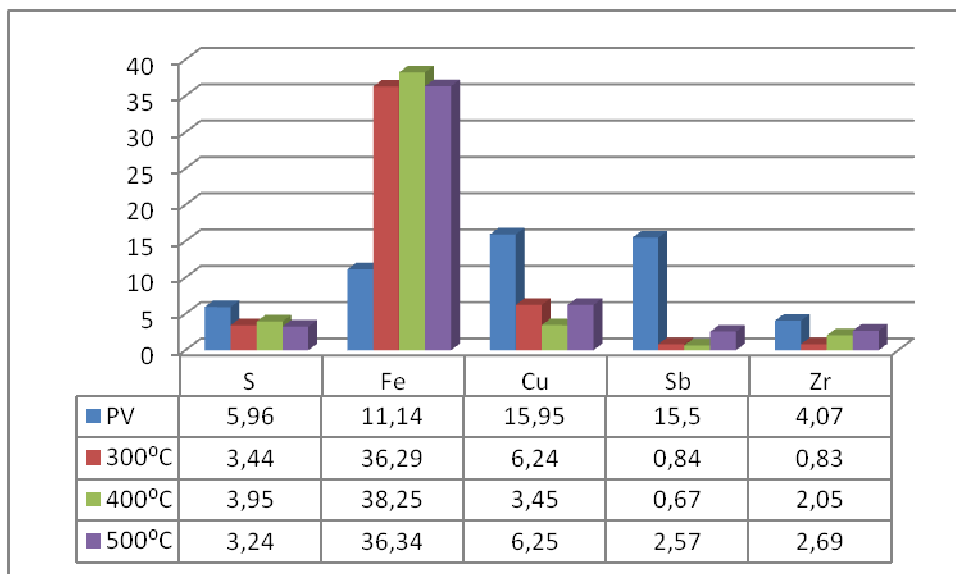
Koncentrace Fe narůstá již při teplotě 200°C, při teplotách nad 300°C roste koncentrace Fe velmi výrazně. Maximální rozdíl koncentrací Fe na FV oproti ZM nastává při teplotě 500°C, kdy koncentrační rozdíl činí téměř 200%, což je při MT způsobeno přenosem oxidů kovů z kotouče na FV. Tento trend růstu koncentrace Fe na FV s rostoucí teplotou MT dokládá svými výsledky i analýza metodou XRD. Při teplotě 200°C – 400°C bylo ve vzorku po MT identifikováno kovové Fe, které se při 400°C a 500°C začalo oxidovat na Fe₃O₄ a dále při 500°C na Fe₂O₃. Při 500°C byla na FV ještě identifikována fáze Fe₅O₃(SO₄)₅.

Koncentrace Cu je při 200°C na FV téměř stejná, jako koncentrace Cu v ZM. Velmi silný pokles koncentrace Cu nastává při teplotě 300°C, přičemž při teplotě 400°C je koncentrační rozdíl Cu maximální (oproti ZM okolo 40%). Od teploty 400°C až po 500°C jsou již koncentrační rozdíly Cu na FV zanedbatelné. Ještě do 300°C je ve vzorku přítomna kovová Cu, touto teplotou počínaje dochází na FV ke vzniku Cu₂S. Největší úbytek koncentrace Cu na FV je zřejmě způsoben vznikem ternárního sulfidu skinneritu (Cu₃SbS₃) při 300°C, při 400°C intenzita jeho DL roste a při 500°C začíná jeho intenzita DL opět klesat. Hlavní podíl na poklesu koncentrace Cu na FV má růst koncentrace Fe na frikční ploše.

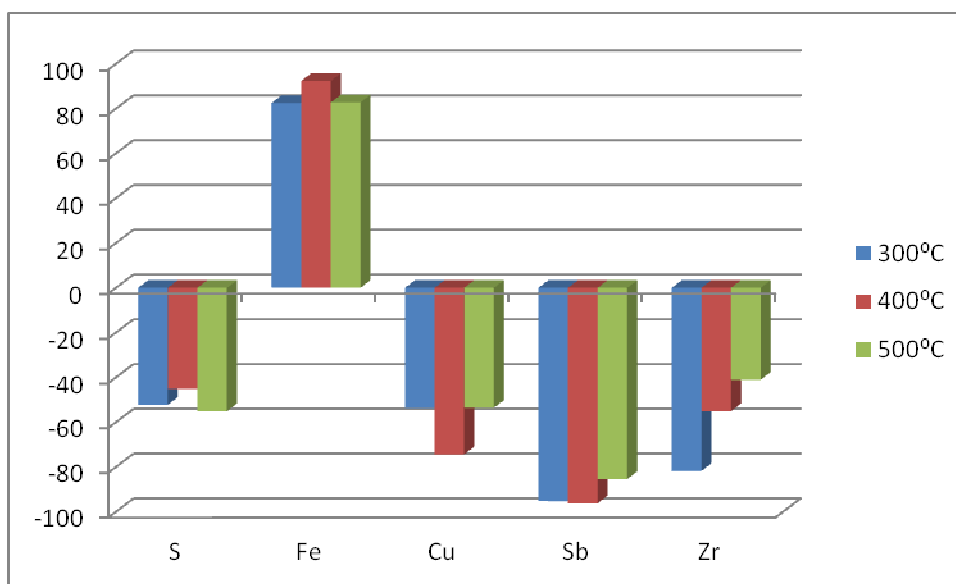
Koncentrace Sb zaznamenává při 200°C na FV mírný pokles. K výrazné koncentrační změně Sb dochází při 300°C, kdy jeho koncentrace silně klesá, pak jsou až do teploty kotouče 500°C koncentrační rozdíly Sb zanedbatelné, resp. podobné. Při 200°C byl na FV identifikován stibnit, při dalších teplotách MT již pak stibnit nebyl ve vzorku přítomen. Analýza metodou XRD potvrdila při 300°C vznik kovového Sb, jeho fáze je na FV přítomna ještě při 400°C, při 500°C již ve vzorku nebyla identifikována. Při vyšších teplotách (500°C) je stibnit oxidován na Sb₂(S₂O₇)₃ a Sb₆O₇(SO₄)₂.

Koncentrace Zr na FV má podobný průběh jako u předešlých sad vzorků FK, jeho koncentrace na FV s rostoucí teplotou MT roste, což potvrdila analýza metodou XRD. Při analýze metodou XRFS nejsou tyto koncentrační rozdíly příliš zřetelné, důvodem jsou opět rozdílné možnosti této analytické techniky oproti metodě XRD.

Otěrový prach



Obrázek 39. Koncentrace prvků v otěrovém prachu po MT vzorků FK B26 v % hmot.



Obrázek 40. Poměr rozdílů koncentrací prvků (vzorky FK B26) v otěru a v ZM k ZM v %

Koncentrace S při 300°C v OP klesá, při 400°C mírně narůstá a při 500°C její koncentrace poklesne oproti ZM téměř o 60%. Síra byla identifikována ve vzorcích otěrového prachu metodou XRD při 500°C ve fázi berthieritu (FeSb_2S_4).

Koncentrace Fe v OP od 300°C výrazně narůstá, při 400°C dosahuje oproti ZM maxima (koncentrační rozdíl je téměř 90%) a při teplotě 500°C koncentrace Fe mírně klesá. Metoda

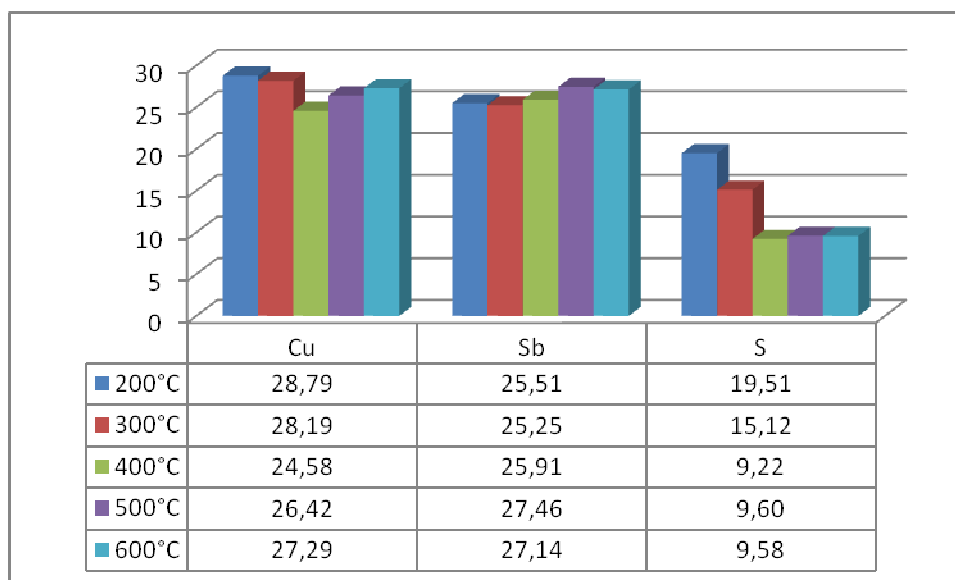
XRD identifikovala při 300°C v OP oxidy Fe (Fe_3O_4 a Fe_2O_3), které jsou ve vzorku přítomny až do teploty 500°C. Obohacení otěrového prachu železem je způsobeno převážně otěrem brzdového kotouče.

Koncentrace Cu v OP při 300°C výrazně klesá, největšího koncentračního rozdílu (až o 80%) oproti ZM dosahuje koncentrace Cu při teplotě 400°C. Analýza metodou XRD identifikovala při 400°C DL CuZr_2Si_4 .

Při teplotě 300°C je koncentrační rozdíl Sb v OP oproti ZM více jak 95%. Při 500°C jeho koncentrace v OP nepatrně roste. Analýza metodou XRD potvrdila při teplotách 400°C a 500°C přítomnost valentinitu (Sb_2O_3).

Koncentrace Zr v otěrovém prachu je výrazně nižší ve srovnání se ZM, nejvyšší pokles je při teplotě kotouče 300°C (téměř 90%). Při vyšších teplotách testování jeho koncentrace mírně roste. Metodou XRD byl prokázán zirkon ve vzorku získaném při teplotě kotouče 300°C, při 400°C nebyl nalezen a identifikován byl opět při 500°C, navíc s rostoucí intenzitou. Tyto rozdílné výsledky mohou být opět zapříčiněny možnostmi použitých analytických metod, viz koncentrace Zr ve vzorku FK B24 a B25.

Směs $\text{Cu+Sb}_2\text{S}_3$

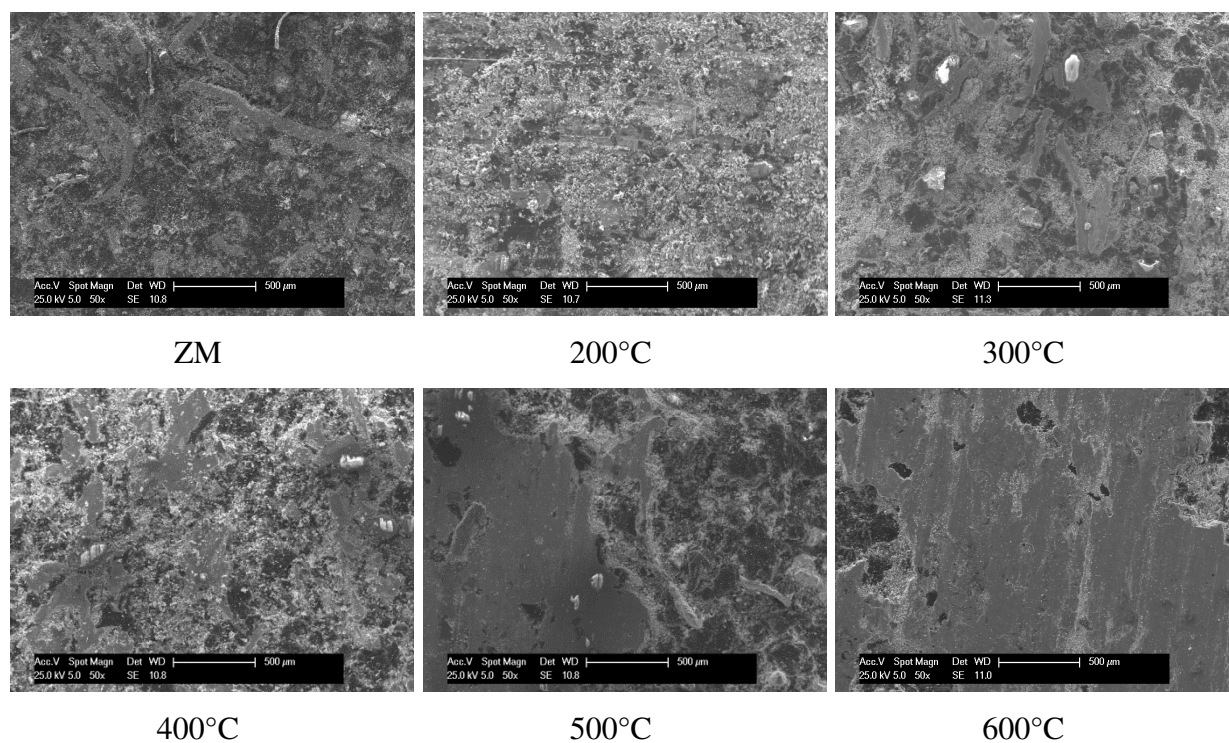


Obrázek 41. Koncentrace prvků naměřená ve směsi $\text{Cu+Sb}_2\text{S}_3$ při teplotách zahřívání od 200°C do 600°C v %hmot.

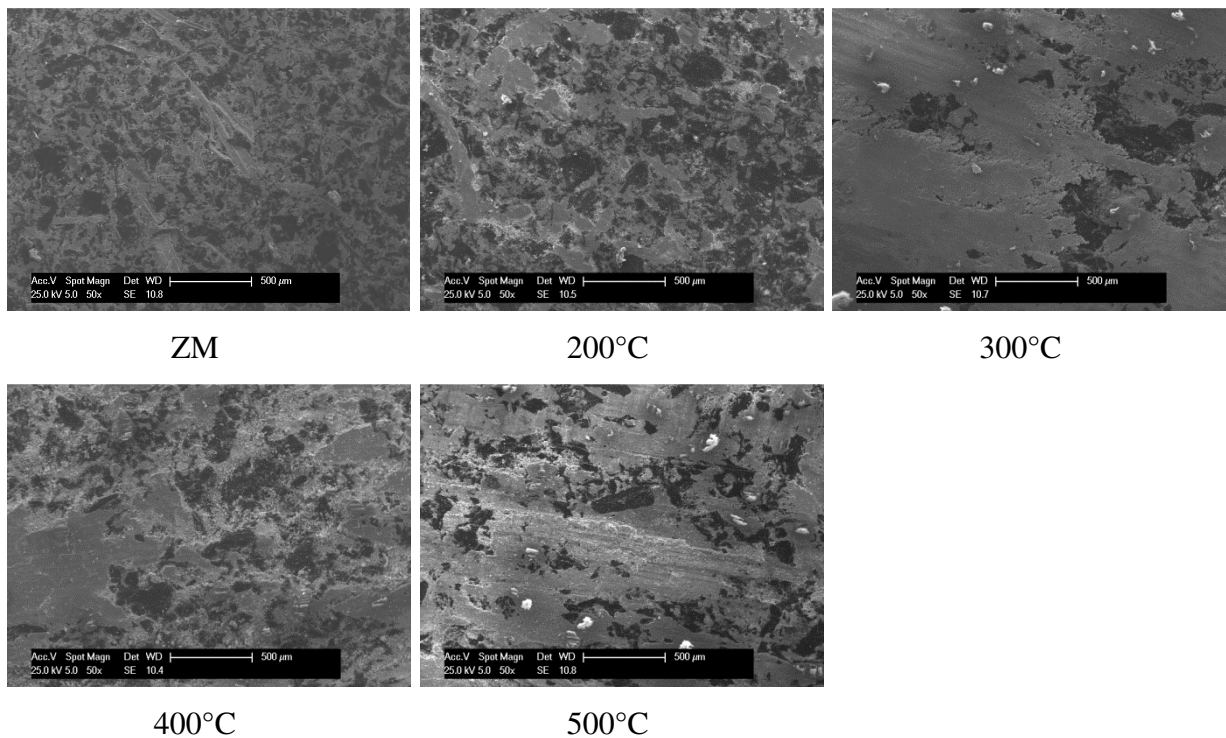
Koncentrace Cu v práškové směsi Cu+Sb₂S₃ v důsledku oxidace Cu na kuprit (Cu₂O) klesá do 400°C. Při 300°C začínají vznikat nové fáze: Cu₂S, skinnerit (Cu₃SbS₃), dolerophanit (Cu₂O(SO₄)) a CuSbS₂. Koncentrace Sb do 500°C mírně narůstá, při 600°C naopak začíná mírně klesat. Od 200°C do 300°C byly metodou XRD ve směsi identifikovány DL stibnit. Při teplotě 300°C dochází k oxidaci Sb a k tvorbě nových fází: Sb₄O₆ a Sb₂O₃, při 400°C pak Sb₂O₄ a SbO₂. Při vyšších teplotách (500°C) dochází ke vzniku další nové oxidické fáze: CuSb₂O₆. K výraznému úbytku S tvorbou SO₂ dochází při teplotách nad 300°C.

5.3. SEM/EDX frikčních kompozitů

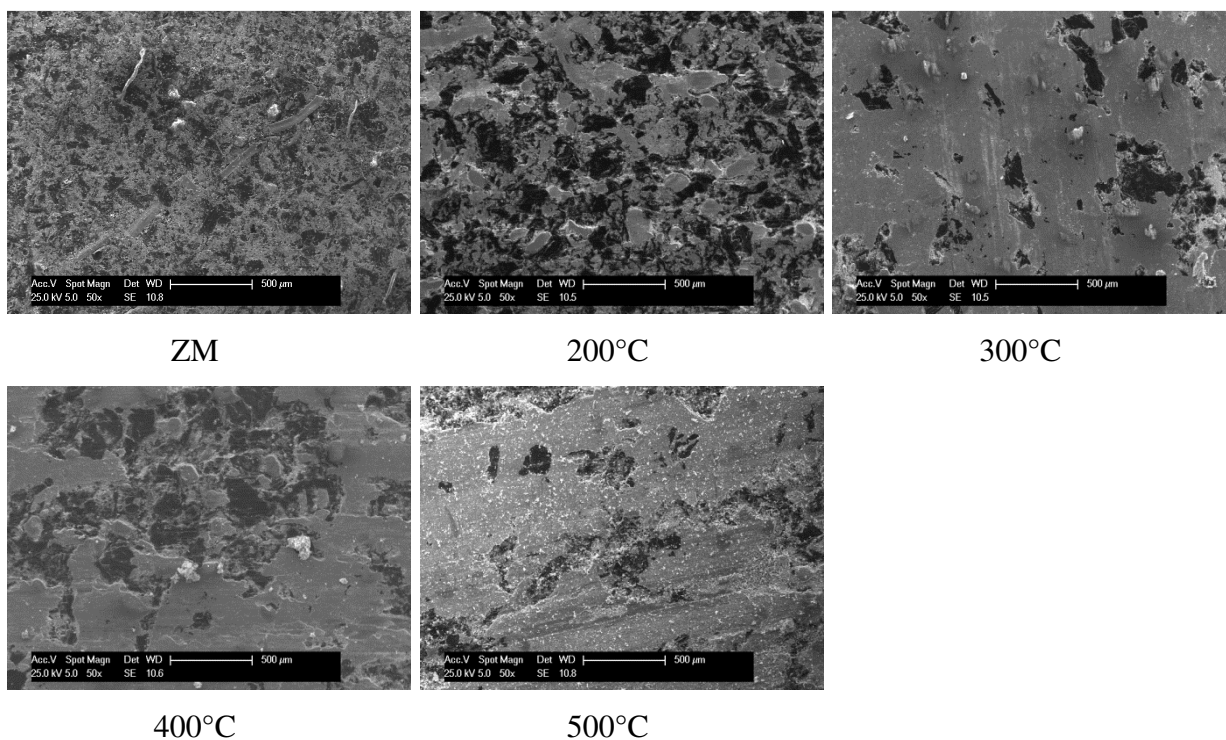
Základní materiál připravených FK a frikční vrstva vytvořená třecím procesem při mechanických testech (sady vzorků B24, B25 a B26) byla analyzována metodou SEM/EDX, viz kap. 4.6.3. Obrázky povrchu základního materiálu (ZM) a frikční vrstvy (FV) po mechanických testech (MT) při všech testovacích teplotách, při zvětšení 50x jsou na obr. 42, 43 a 44.



Obrázek 42. Vzorek B24, povrch vzorků ZM a frikční vrstvy po MT při uvedených teplotách, zvětšení 50x, režim sekundárních elektronů



Obrázek 43. Vzorek B25, povrch vzorků ZM a frikční vrstvy po MT při uvedených teplotách, zvětšení 50x, režim sekundárních elektronů

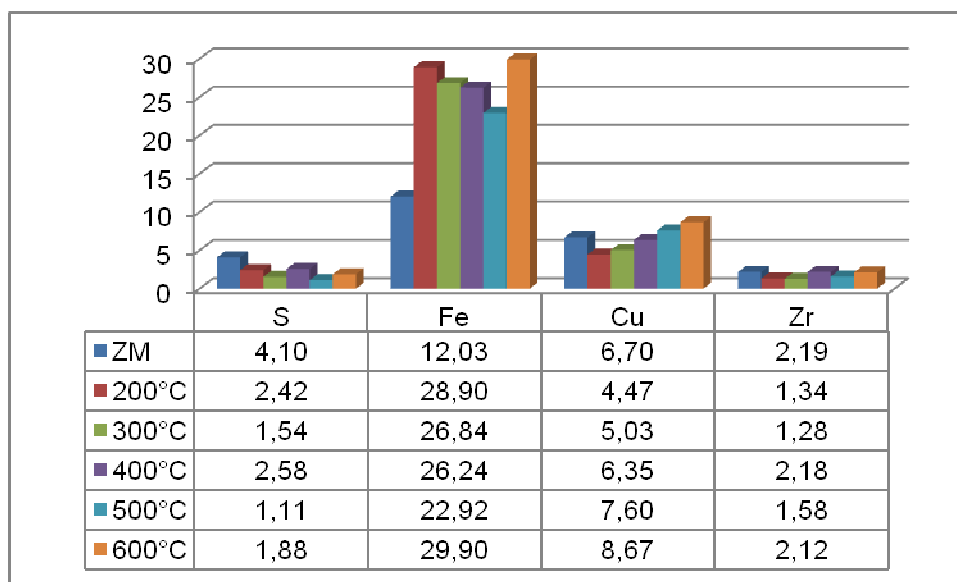


Obrázek 44. Vzorek B26, povrch vzorků ZM a frikční vrstvy po MT při uvedených teplotách, zvětšení 50x, režim sekundárních elektronů

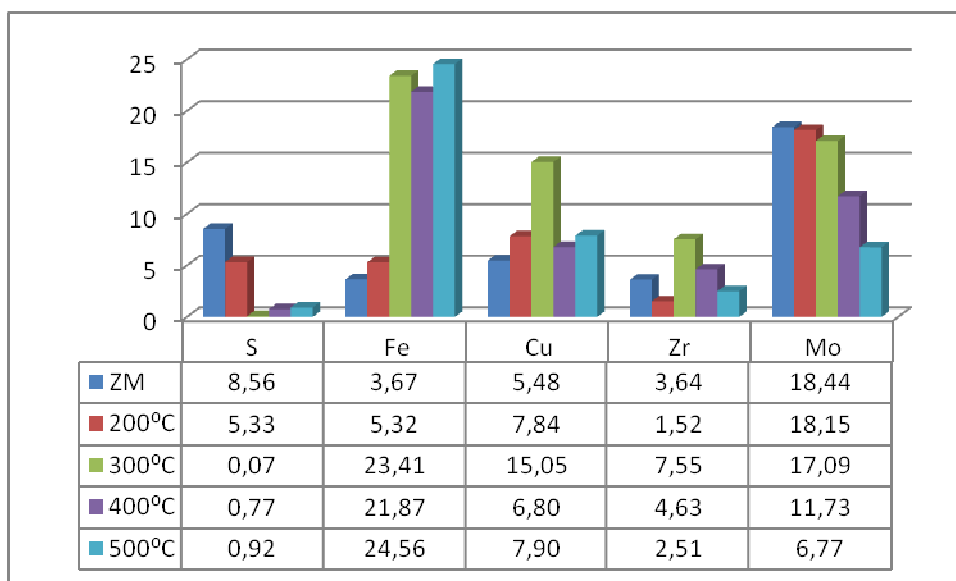
Na obrázcích povrchu ZM je možno pozorovat morfologii a rozložení jednotlivých složek kompozitu, materiál je nehomogenní, jednotlivé částice jsou pouze částečně ve vzájemném kontaktu. Při tření, už při teplotě 200°C, dochází k roztírání jednotlivých složek a homogenizaci povrchu materiálu. Při vyšších teplotách (vyšších tlacích na třecí ploše) se tvoří tzv. tribofilm, jehož vznik je popsán v kap. 3.8. A právě při teplotách 300°C, kdy je tribofilm na povrchu FK vytvořen, začíná docházet k zásadním modifikacím materiálu (vznik oxidů, síranů, ternárních sulfidů, viz kap. 5.1.)

Tlakem a třením se výrazně zvětšuje plocha měkčích složek kompozitu, což urychluje reakci povrchu vzorku se vzduchem, jehož přísun k povrchu je při brzdění značně intenzivnější, než při zahřívání vzorků v peci. Rozetřením jednotlivých částic se také dosáhne mnohem lepšího vzájemného kontaktu, což výrazně urychluje reakce mezi složkami kompozitu. Stejně reakce na třecí ploše tedy probíhají při nižších teplotách kotouče, než při zahřívání vzorků v peci. K tomu přispívá ještě měření teploty kotouče, která je zřejmě nižší, než je skutečná teplota velmi tenké vrstvy na třecí ploše (FV).

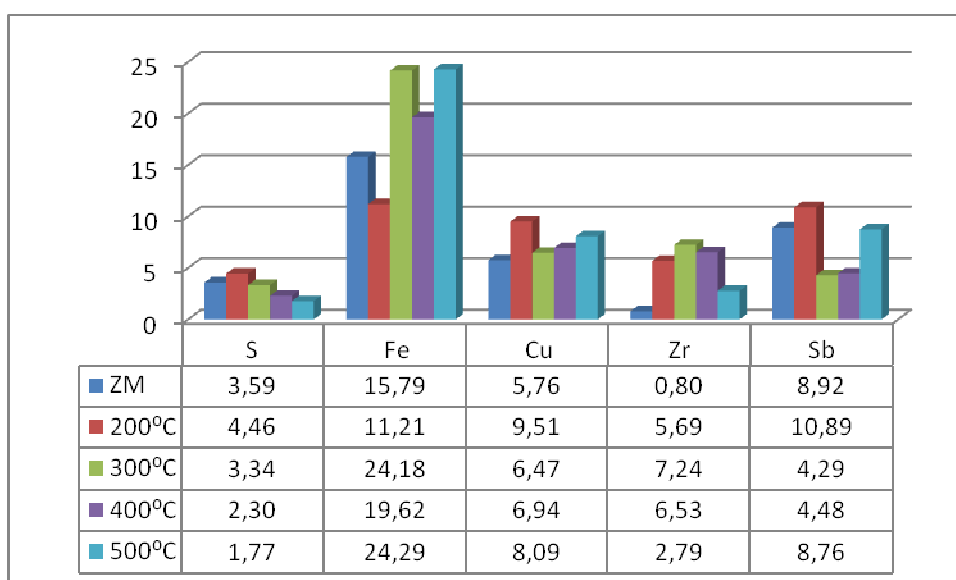
Ze tří náhodně vybraných ploch na povrchu vzorků při zvětšení 50x (plocha o rozměrech cca 2,5 x 1,8 mm) byla provedena prvková analýza. Průměrné hodnoty koncentrací sledovaných prvků z těchto tří měření a jejich grafické znázornění pro sadu vzorků B24 je na obr. 45, pro sadu vzorků B25 na obr. 46 a pro sadu vzorků B26 na obr. 47.



Obrázek 45. Koncentrace prvků (B24) po MT a v ZM v % hmot.



Obrázek 46. Koncentrace prvků (B25) po MT a v ZM v % hmot.



Obrázek 47. Koncentrace prvků (B26) po MT a v ZM v % hmot.

Závislosti koncentrací prvků na teplotě testování jsou podobné výsledkům získaným metodou XRFS, přestože při metodě SEM/EDX pochází analytický signál z hloubky cca 1 μ m v porovnání s cca 100 μ m u metody XRFS. Uplatňuje se zde také podstatně více nehomogenita FK, protože metodou XRFS se analyzuje plocha o průměru cca 50mm, navíc při rotaci vzorku během měření. Metodou XRFS je tak analyzovaná plocha několik set krát větší než metodou SEM/EDX. Dají se tím vysvětlit některé anomálie ve výsledcích. Přesto je zřejmé značné obohacení frikční vrstvy železem přeneseném při třecím procesu z brzdového

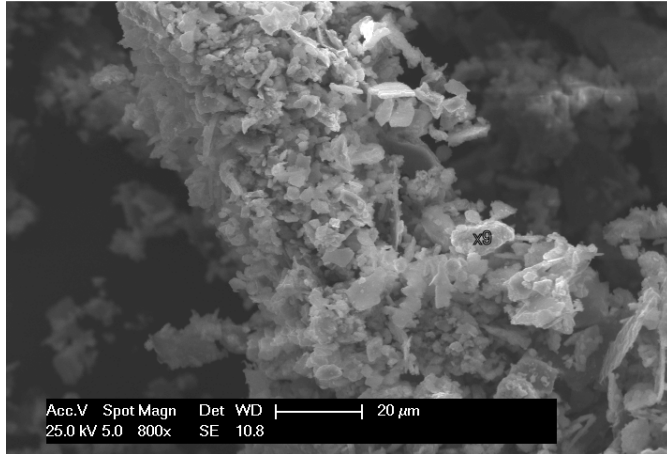
kotouče a ochuzení o síru oxidací sulfidů. S výjimkou vzorku B24 se zde více projevilo obohacení povrchu vzorku zirkonem při vyšších teplotách.

5.3.1. Studium frikční vrstvy FK a otěrového prachu po MT

Cílem analýzy SEM/EDX bylo obrazové doložení vzniku nových fází na frikční vrstvě kompozitu, resp. v otěrovém prachu, po mechanických testech. Interpretace výsledků analýz je poněkud problematická, protože velikost některých analyzovaných částic je srovnatelná s velikostí analyzované plochy vzorku, takže výsledky jsou ovlivněny okolím částice. Analytický signál pochází z hloubky 1 – 2 μm , takže i v případě relativně velké částice mohou být výsledky ovlivněny materiálem pod touto částicí. Při třecím procesu dochází k rozetření jednotlivých komponent do poměrně homogenní vrstvy, ve které se ve vyšší, či nižší koncentraci nachází většina přítomných prvků. Nejsou proto uváděny naměřené koncentrace, ale majoritní prvky, nalezené v označeném místě a v závorce prvky minoritní. Pokud byla identifikována určitá fáze, je ve výsledcích u jednotlivých obrázků uvedena. Pro vyhodnocení výsledků byly použity výsledky, získané metodou XRD, je ovšem nutno připomenout, že pro identifikaci fáze touto metodou musí být její obsah ve vzorku aspoň 3 obj. %. Některé částice identifikované metodou SEM/EDX tedy nemusí být identifikovány metodou XRD. Naopak fáze identifikované metodou XRD, nemusely být nalezeny SEM.

Analýza FV sady vzorků B24

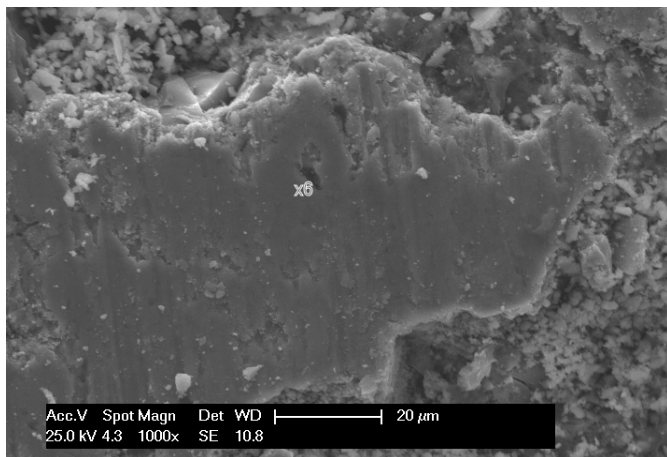
Na FV kompozitu B24 po MT do 300°C byly metodou XRD identifikovány následující ternární sulfidy: chalkopyrit (CuFeS_2) a bornit (Cu_5FeS_4). Chalkopyrit byl v malé míře přítomen již v ZM, intenzita jeho DL však při 300°C výrazně roste (oproti původnímu vzorku). Tvorbu chalkopyritu při MT za teploty kotouče 300°C dokazuje i jeho přítomnost v otěru po MT. Příklad částic chalkopyritu v otěrovém prachu je na obr. 48. Na FV byl rovněž (při 300°C) identifikován oxid Fe_2O_3 . Výše uvedené výsledky dokumentuje analýza metodou SEM/EDX, viz obr. 48 – 55.



Obrázek 48. B24 otěr po MT při 300°C

Identifikovaná fáze v označeném místě:

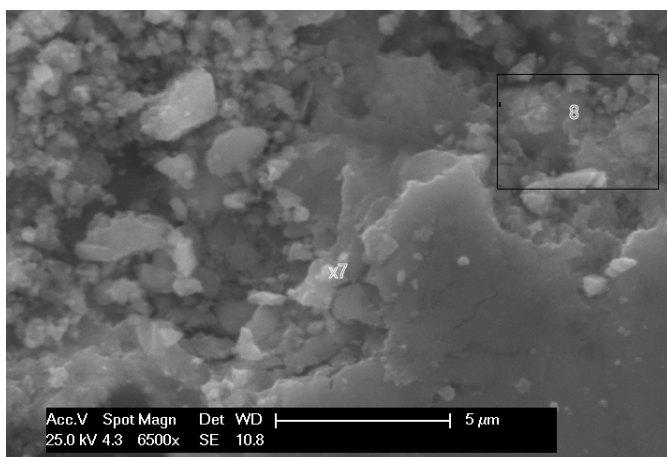
bod 9 – chalkopyrit (CuFeS_2)



Obrázek 49. FV vzorku B24 po MT do 300°C

Identifikovaná fáze v označeném místě:

bod 6 - Fe s vrstvou oxidů a chalkopyritu na povrchu

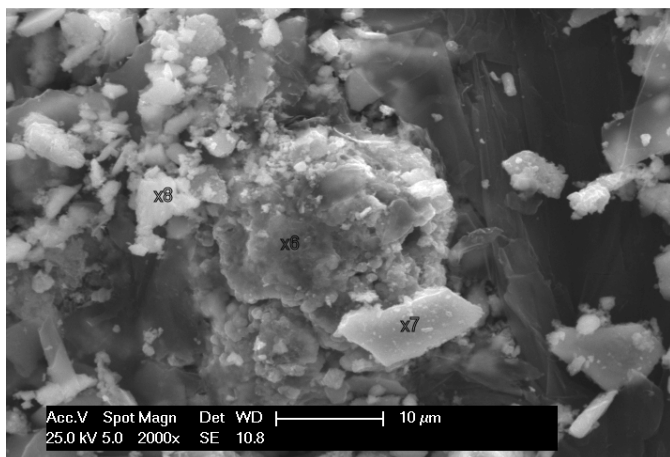


Obrázek 50. FV vzorku B24 po MT do 300°C

Identifikované fáze v označených místech:

bod 7 - Fe (O, Cu, S),

plocha 8 - Fe, Cu (O, S).



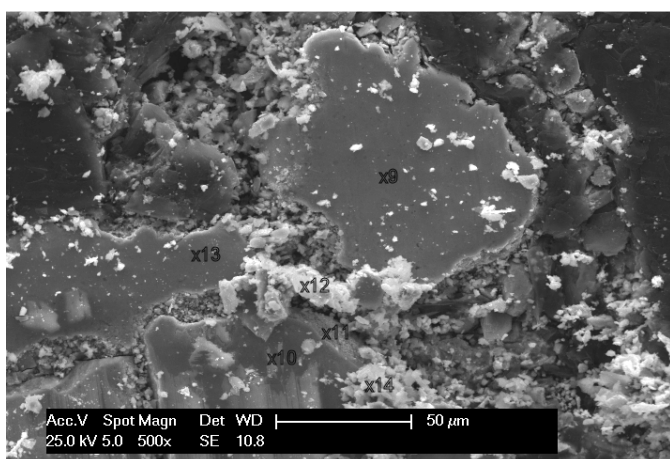
Obrázek 51. FV vzorku B24 po MT do 400°C

Identifikované fáze v označených místech:

bod 6 – CuFeS_2 ,

bod 7 – Fe, C (O, Cu, Si, S),

bod 8 – Fe (O, Cu, Si, S, Zr).



Obrázek 52. FV vzorku B24 po MT do 400°C

Identifikované fáze v označených místech:

bod 9 - Fe, CuFeS_2 (O),

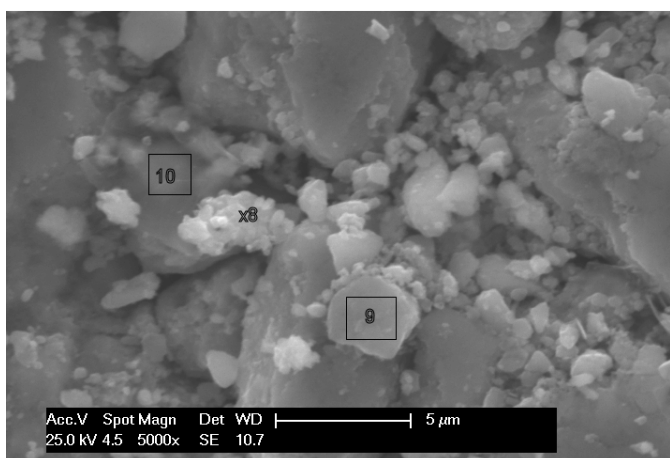
bod 10 - ZrSiO_4 na ocelové částici,

bod 11 - ocelová částice se ZrSiO_4 ,

bod 12 - Fe (O, Cu, Si),

bod 13 - Fe (S, O),

bod 14 - Fe (O, Cu, S, Si).



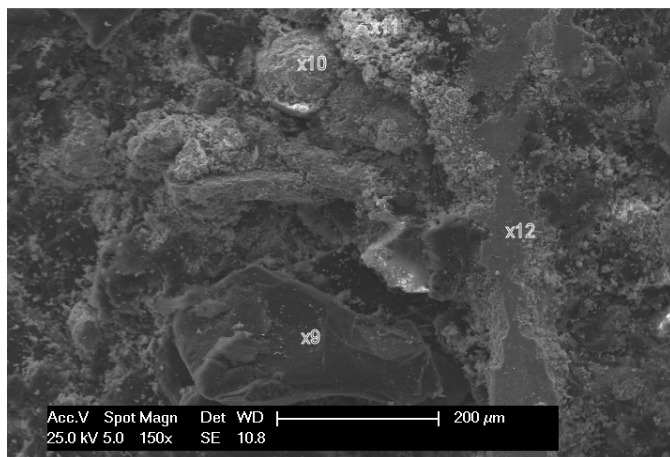
Obrázek 53. FV vzorku B24 po MT do 500°C

Identifikované fáze v označených místech:

bod 8 - Cu_5FeS_4 (O, Zr, Si),

plocha 9 - Fe_3O_4 , Fe_2O_3 (Cu, Si, Zr, S),

plocha 10 - Fe (O, C, Cu, Si, S).

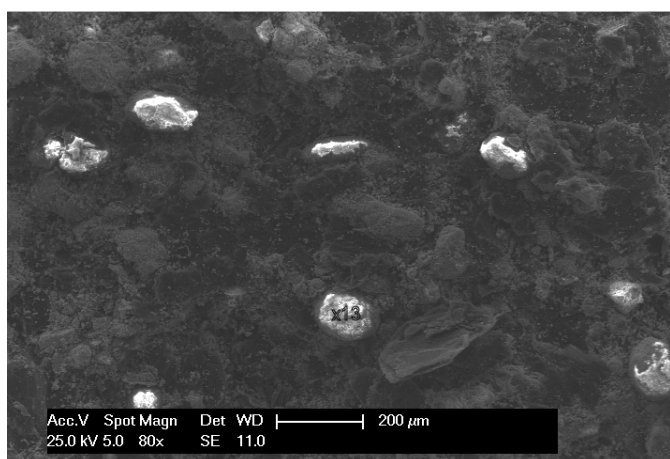


Obrázek 54. FV vzorku B24 po MT do 600°C

Identifikované fáze v označených místech:

bod 9 – C,

bod 10, 11, 12 – oxidy Fe s různým obsahem dalších prvků (Cu, Si, Zr, S).



Obrázek 55. FV vzorku B24 po MT do 600°C

Identifikovaná fáze v označeném místě:

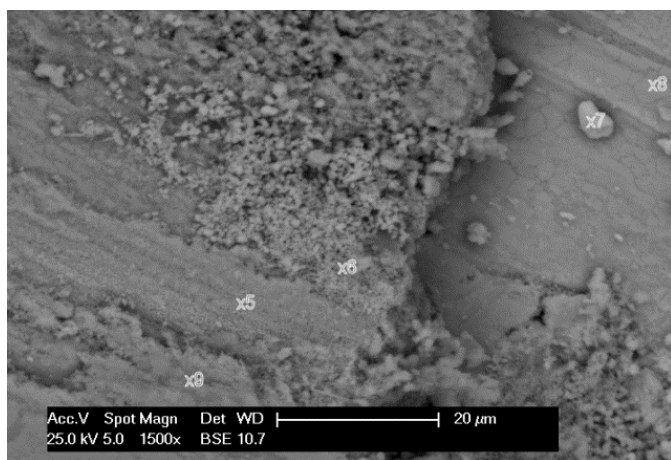
bod 13 - $ZrSiO_4$.

Analýza FV vzorků po mechanických testech prokázala oxidaci pyritu a kovových složek kompozitu (Cu, Fe) a také tvorbu chalkopyritu ($CuFeS_2$) při třecím procesu (obr. 51). Tvorba chalkopyritu byla prokázána také analýzou otěrového prachu získaného při teplotě kotouče 300°C (obr. 48). Z výsledků lze také soudit na tvorbu bornitu (Cu_5FeS_4) (obr. 53), který byl identifikován metodou XRD při teplotách nad 300°C. Byly také identifikovány částice zirkonu ($ZrSiO_4$), s nejvyšším výskytem ve vzorku po teplotě 600°C (obr. 55), což rovněž koresponduje s výsledky XRD.

Analýza FV sady vzorků B25

Metodami XRD, XRFS bylo zjištěno, že na FV vzorků B25 při MT vzniká při 300°C především oxid mědi (tenorit – CuO), při 400°C až 500°C vzniká oxid molybdenový (MoO_3) a dolerophanit ($Cu_2O(SO_4)$), přičemž byly v otěru po MT od 300°C do 500°C přítomny

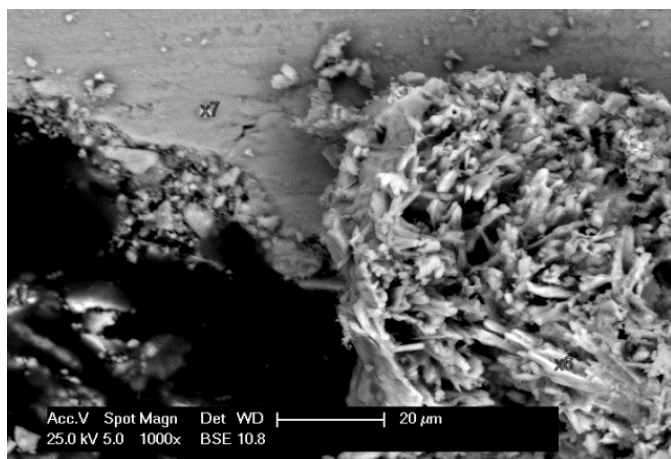
sloučeniny: MoS_2 , kuprit (Cu_2O), tenorit (CuO), $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, zirkon (ZrSiO_4) a uhlík. Výše popsaná zjištění dokládají snímky pořízené metodou SEM/EDX, viz obr. 56 – 59.



Obrázek 56. FV vzorku B25 po MT do 300°C

Identifikované fáze v označených místech:

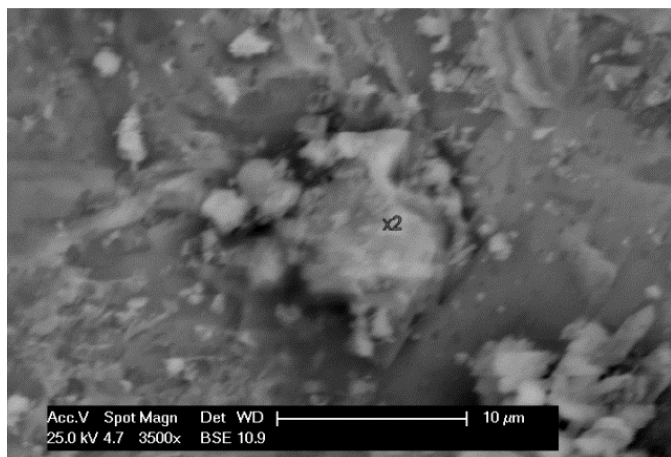
bod 5 – CuO , MoS_2 na ocelové částici,
body 6, 7, 8 – MoS_2 , CuO , oxidy Fe,
bod 9 – CuO , oxidy Fe, MoS_2 .



Obrázek 57. FV vzorku B25 po MT do 400°C

Identifikované fáze v označených místech:

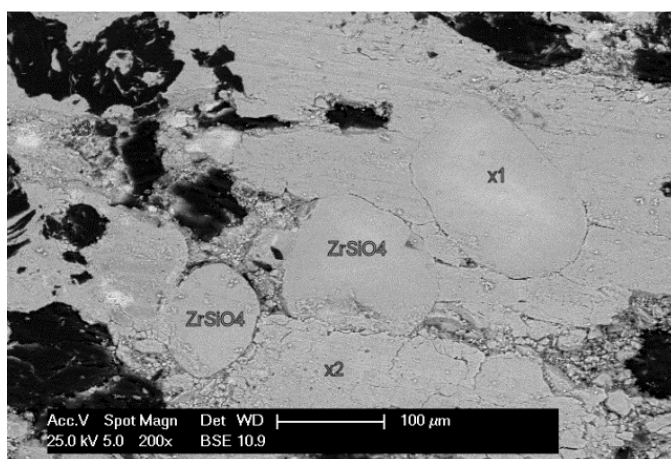
bod 6 – CuO , MoO_3 ,
bod 7 – vrstva oxidů Fe, na povrchu
částice MoO_3 a $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$.



Obrázek 58. FV vzorku B25 po MT do 400°C

Identifikované fáze v označených místech:

bod 2 – MoO_3 (Fe, Zr, Cu).



Obrázek 59. FV vzorku B25 po MT do 500°C

Identifikované fáze v označených místech:

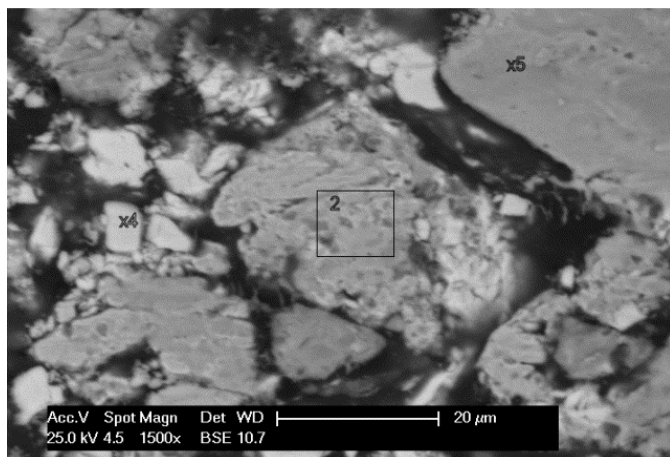
bod 1 - ZrSiO_4 ,

bod 2 - oxid Fe (Zr, Cu, Si).

Také u sady vzorků B25 byl ve frikční vrstvě prokázán výskyt oxidů železa, mědi a molybdenu. Byly také nalezeny částice, jejichž prvkové složení odpovídaly dolerophanitu ($\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$), viz obr. 57, který byl identifikován metodou XRD. Nejvyšší výskyt částic zirkonu byl opět prokázán po nejvyšší teplotě (500°C) na třecí ploše, viz obr. 59.

Analýza FV sady vzorků B26

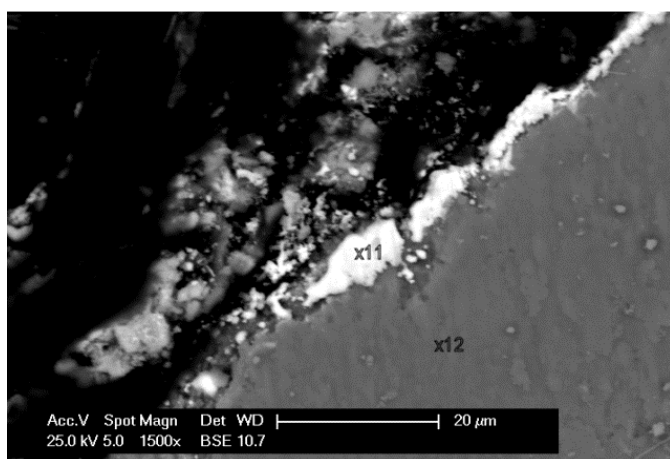
Metodou XRD byl ve vzorku FK B26 po MT při 300°C identifikován kovový Sb. Tuto skutečnost dokládá i snímek pořízený metodou SEM/EDAX, viz obr. 61. Dále byl na FV metodou SEM/EDAX potvrzen výskyt dolerophanitu (při 400°C), viz obr. 62 a skinneritu (při 500°C), viz obr. 63.



Obrázek 60. FV vzorku B26 po MT do 200°C

Identifikované fáze v označených místech:

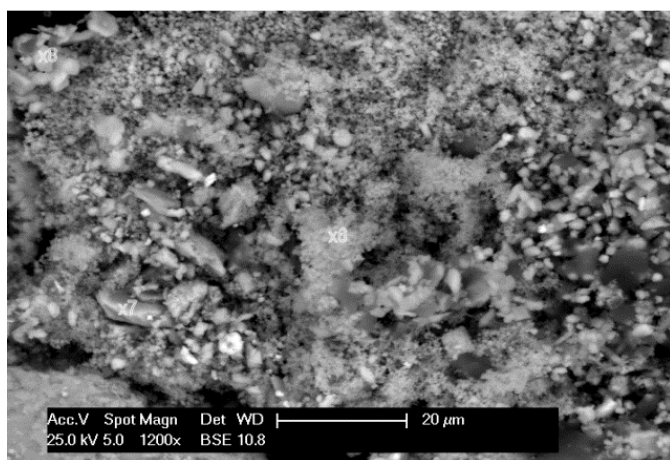
- bod 4 - Sb_2S_3 , Cu,
- bod 5 - Fe (Sb_2S_3),
- plocha 2 - Cu (Sb_2S_3).



Obrázek 61. FV vzorku B26 po MT do 300°C, kovový Sb na částici Fe

Identifikované fáze v označených místech:

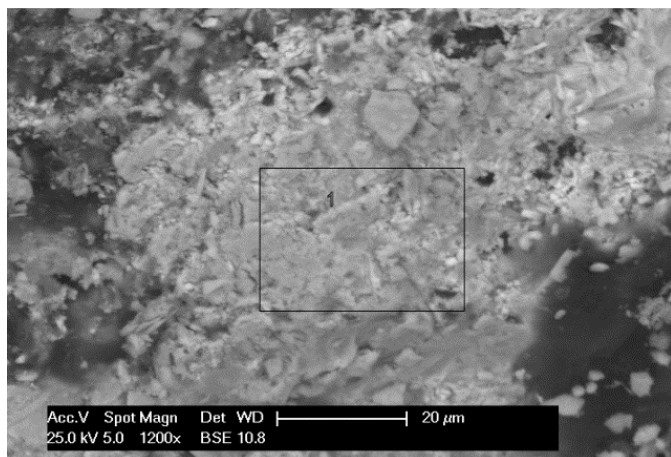
- bod 11 – Sb (Fe),
- bod 12 – Fe pokrytý vrstvou oxidů.



Obrázek 62. FV vzorku B26 po MT do 400°C

Identifikované fáze v označených místech:

- bod 6 - oxidy Fe (Cu_3SbS_3 , C, Zr, Si),
- bod 7 - Fe vlákno pokryté vrstvou oxidů,
- bod 8 - oxidy Fe, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (Zr, Sb, Si).



Identifikované fáze v označených
místech:

plocha 1 – Cu, Sb, Fe, S, O.

Obrázek 63. FV vzorku B26 po MT do 500°C (skinnerit Cu_3SbS_3)

Rovněž ve FV sady vzorků B26 byly prokázány oxidy Cu, Fe a Sb, případně jiné oxidické sloučeniny Sb. Výsledky analýzy FV vzorku po teplotě 500°C (obr. 63) odpovídají výskytu skinneritu (Cu_3SbS_3), který byl identifikován metodou XRD. Byla rovněž prokázána tvorba elementárního antimonu na částicích železa (obr. 61).

6. Závěr

Některé sulfidické minerály se používají jako tuhé lubrikanty ve frikčních kompozitech používaných jako brzdová obložení v brzdových systémech automobilů. Na brzdová obložení při brzdění působí nejen teplota, která se vyvíjí při tření, ale také tlak, vlastní tření a intenzivní přísun vzduchu na třecí plochy. Studium reakcí jednotlivých složek brzdových kompozitů s atmosférou a mezi sebou navzájem vede k lepšímu pochopení funkce těchto složek při třecím procesu a vytváří předpoklady vývoje nových frikčních kompozitů, lepších mechanických vlastností se snížením negativních účinků otěrového prachu uvolňovaného do životního prostředí.

Disertační práce se zabývá studiem reakcí sulfidických minerálů (pyrit, molybdenit, antimonit) při třecím procesu. K tomuto účelu byly připraveny laboratorní vzorky frikčních kompozitů (FK) zjednodušeného složení, ve srovnání s komerčním brzdovým obložením, se zvýšeným obsahem složek, jejichž reakce byly studovány (Cu, FeS₂, MoS₂ a Sb₂S₃). Cílem práce byla identifikace nových fází, které vznikají na třecí ploše FK a v otěrovém prachu uvolňovaném při tření.

Byly připraveny tři sady vzorků lišící se pouze obsahem studovaných sulfidů. Vzorky byly podrobeny třecím zkouškám na laboratorním testovacím zařízení brzdových obložení při teplotách brzdového kotouče 200°C, 300°C, 400°C a 500°C. Po mechanických testech (MT) při teplotách 300°C, 400°C a 500°C byly odebrány vzorky otěrového prachu, který se během testu uvolnil z FK. Paralelně byly vzorky vystaveny stejným teplotám a teplotě 600°C při zahřívání v muflové peci (teplotní testy – TT). Zahřívání v peci na výše uvedené teploty byly rovněž podrobeny práškové směsi Cu s jednotlivými studovanými sulfidy.

Frikční vrstva vytvořená při MT a vzorky otěrového prachu byly analyzovány metodami XRD, XRFS a SEM/EDX, stejně byly analyzovány vzorky po TT. Výsledky byly porovnány s výsledky analýz původních vzorků FK (základní materiál – ZM). Metody XRD a XRFS byly použity pro analýzu práškových směsí Cu se sulfidy po ohřevu v peci.

Při mechanických testech FK s vysokým obsahem pyritu (vzorek B24) bylo zjištěno, že již při teplotě kotouče 200°C dochází k oxidaci pyritu a mědi. Oxidy Cu a SO₂ se však tvoří v menší míře, ale při teplotě 300°C dochází k tvorbě chalkopyritu (CuFeS₂). Ten se začíná rozkládat až při teplotě 500°C. Při 300°C se tvoří bornit (Cu₅FeS₄), který je stálý i při teplotě kotouče

600°C. Při tření zde tedy dochází k poměrně malému úbytku S v podobě SO₂. Chalkopyrit ani bornit se netvoří při TT. Ocelové částice kompozitu se při tření oxidují na Fe₂O₃, v otěrovém prachu byl identifikován pouze Fe₂O₃, při TT se Fe oxidovalo pouze na Fe₃O₄. Při zahřívání směsi Cu + FeS₂ se při vyšších teplotách tvoří kuprit (Cu₂O), tenorit (CuO), CuSO₄ a dolerophanit (Cu₂O(SO₄)).

U vzorku s vysokým obsahem molybdenitu (B25) dochází při MT, stejně jako u vzorku B24 k oxidaci MoS₂ a Cu již při teplotě kotouče 200°C. Měď se oxiduje při 300°C na tenorit (CuO), při 400°C se tvoří MoO₃. Na rozdíl od vzorku B24 se zde netvoří stabilní ternární sulfidy, tvoří se však dolerophanit (Cu₂O(SO₄)). Převážná část sulfidické síry opouští při tření FK v podobě SO₂. Při TT se při 300°C měď oxiduje na kuprit (Cu₂O), tenorit, MoO₃ a dolerophanit, který se tvoří při teplotách cca o 100°C vyšších, než byla naměřená teplota kotouče při MT. Při zahřívání v peci na 600°C navíc dochází k tvorbě MoO₂, Mo₃S₄ a Cu(MoO₄). V otěrovém prachu produkovaném v rozmezí teplot 300°C – 500°C byl nalezen Cu₃Mo₂O₉. Železo se začíná oxidovat při teplotě kotouče 300°C, oxidy Fe však nebyly ve FV nalezeny. Při tření dochází k jejich plynulému odstraňování z povrchu FK, což prokázal výskyt Fe₂O₃ v otěrovém prachu při všech teplotách. Při TT od 300°C s rostoucí teplotou narůstal ve vzorcích obsah FeO.

Stejně jako u vzorků B24 a B25, také u vzorků s vysokým obsahem antimonitu (B26) začaly reakce Cu a Sb₂S₃ už při teplotě kotouče 200°C. Ve FV ani v otěrovém prachu po MT však nebyly nalezeny oxidy Cu. Při teplotě 300°C se však začíná na třecí ploše tvořit Cu₂S a skinnerit (Cu₃SbS₃), který je stálý i při teplotě kotouče 500°C. Ve FV po MT byly dále nalezeny Sb₂(S₂O₇)₃, Sb₆O₇(SO)₄ a dolerophanit. Na třecí ploše nebyly nalezeny oxidy Sb, které se tvoří při TT. V otěrovém prachu však byl identifikován valentinit (Sb₂O₃), při třecím procesu tedy dochází k jeho plynulému odstraňování z povrchu kompozitu. Při MT, při teplotách 300°C – 400°C došlo k vyloučení elementárního antimonu. Jak ukázala analýza vzorku po MT při teplotě 300°C metodou SEM/EDX, antimon se tvoří na ocelových částicích (viz obr. 61, kap. 5.3.1), pravděpodobně reakcí Sb₂S₃ se železem (viz kap. 5.1.3, rovnice 9). Ve vzorcích po TT byly nalezeny oxidy Cu (kuprit) i Sb (Sb₂O₄).

Tvrdé částice abrazivní složky, zirkonu (ZrSiO₄), se reakcí nezúčastňují, jejich koncentrace v povrchové vrstvě kompozitu se však mění v závislosti na obsahu ostatních složek kompozitu v této vrstvě. U všech vzorků poklesl obsah zirkonu, identifikovaný metodou XRD v rozmezí teplot 300 – 400°C na kotouči. Při 600°C došlo k nárůstu obsahu této složky

v povrchové vrstvě, což potvrdily i analýzy FV po MT metodou SEM/EDX. Při nižších teplotách na třecí ploše (nižších tlacích) dochází k vytváření vrstvy měkčích komponent na povrchu, což způsobuje pokles intenzity difrakčních linií zirkonu. Při vyšších teplotách dochází k měknutí pryskyřice a k „vyplavování“ částic zirkonu na povrch kompozitu, což se projevilo také vyšším obsahem zirkonu v otěrovém prachu.

Další sledovanou složkou byl uhlík, jehož obsah, zjištěný metodou XRD, se při ohřevu v peci příliš neměnil. Při tření však docházelo k výraznému snížení intenzity jeho difrakčních linií. Při brzděném procesu dochází k rozetření uhlíkových komponent na velmi jemné částice a tím k výraznému omezení difrakce rentgenových paprsků.

Získané výsledky prokázaly předpoklad, že měřená teplota kotouče při testování brzdových obložení neodpovídá skutečné teplotě velmi tenké vrstvy na povrchu FK. Stejně reakce, jako na třecí ploše, probíhaly při zahřívání v peci při teplotách o cca 100°C vyšších. Některé reakce probíhající při tření, neprobíhaly při TT vůbec. Naopak některé fáze, nalezené po zahřívání v peci, nebyly nalezeny ve frikční vrstvě.

Při reakcích v průběhu třecího procesu se neuplatňuje pouze teplota vyvinutá na třecí ploše, ale uplatňuje se také tlak a vlastní tření. Při tomto procesu se komponenty FK roztírají, dochází k zvětšování reakční plochy a k lepšímu kontaktu jednotlivých složek s atmosférou a mezi sebou navzájem. Spolu s tvorbou nových fází se tak na povrchu FK vytváří tenká, proti původnímu materiálu značně modifikovaná, frikční vrstva (FV).

V posledních letech se kladou stále vyšší nároky na mechanické vlastnosti brzdových obložení, ale zároveň se vyvíjí tlak na snížení negativních účinků otěrového prachu uvolňovaného při brzdění do životního prostředí. Je snaha výrazně snížit obsah mědi a jejích slitin v brzdových kompozitech, ale také některých dalších, pro zdraví nebezpečných, složek (např. antimonit) a nahradit je méně nebezpečnými. K tomu je nezbytné poznat jejich funkci v materiálu a reakce těchto složek při třecím procesu, při kterých se vytvářejí sloučeniny, jež mohou mít jiné vlastnosti než původní složky.

Literatura

- [1] CEDRYCH, M., R.: Automobily Škoda Felicia: Technický popis, údržba, seřizování, opravy. 2. rozš. vyd. Redaktor Radomír Matulík. Praha: Grada Publishing, s.r.o. (1996), s. 512, ISBN 80-7169-398-7.
- [2] MYNÁŘ, V., a kol.: Části strojů: Osy a nápravy, hřídele. Ostrava: Moravské tiskařské závody, n.p. (1978), s. 398.
- [3] BAREŠ, R., A.: Kompozitní materiály. Redaktor Jiří Kulišan. 1. vyd. Praha: SNTL (1988), s. 328, TYPOVÉ ČÍSLO L17-B3-IV-31/7223.
- [4] BLAU, P., J.: Compositions, Functions and Testing of Friction Brake Materials and Their Additives. Tennessee: UT-BATTELLE, LLC, (2001). ORNL/TM-2001/. p. 29.
- [5] SMITH, A.S.: Hydrocarbon Asia, Vol. 5/6-11, (2004), p. 30-35.
- [6] MIKULA, M.: Kompozitní materiály na bázi uhlíkových vláken, Bakalářská práce, (2012), FSI, VUT Brno.
- [7] ZHOU, X., et al.: Friction and wear properties of C/C–SiC braking composites, *Ceramics International* 38 (2012), 2467–2468.
- [8] TOMÁŠEK, V.: Frikční kompozity pro brzdové systémy automobilů a metody jejich charakterizace, Ostrava (2009), 1. vydání, s. 98, ISBN 978-80-248-2085-9.
- [9] GURUNATH, P.V., BIJWE, J.: Friction and wear studies on brake-pad materials based on newly developed resin, *Wear* 263 (2007) 1212–1219.
- [10] GURUNATH, P.V., BIJWE, J.: Potential exploration of novel green resins as binders for NAO friction composites in severe operating conditions, *Wear* 267 (2009) 789–796.
- [11] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: Polymery, výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles Praha (2000), ISBN 80-85920-72-7.
- [12] DUCHÁČEK, V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití, 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha (2006), ISBN 80-7080-617-6.
- [13] BIJWE, J.: Composites as Friction Materials: Recent Developments in Non-Asbestos Fiber Reinforced Friction Materials – A Review, *Polymer Composites* 18 (1997), 378-395.

- [14] HANDA, Y., KATO, T.: Effects of Cu powder, BaSO₄ and Cashew Dust on the Wear and Friction Characteristics of Automotive Brake Pads, *Tribology Transactions* 39 (1996), 346-353.
- [15] SATAPATHY, B., K., BIJWE, J.: Composite friction materials based on organic fibres: Sensitivity of friction and wear to operating variables, *Composites: Part A* 37 (2006) 1557–156.
- [16] KUMARA, M., et al.: Hybrid composite friction materials reinforced with combination of potassium titanate whiskers and aramid fibre: Assessment of fade and recovery performance, *Tribology International* 44 (2011) 359–367.
- [17] SINGH, T., PATNAIK, A.: Performance assessment of lapinus–aramid based brake pad hybrid phenolic composites in friction braking, *Archives of Civil and Mechanical Engineering* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.acme.2014.01.00>.
- [18] YAWAS, D. S., et al.: Morphology and properties of periwinkle shell asbestos-free brake pad, *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2013.11.002>.
- [19] IKPAMBESE, K. K., et al.: Evaluation of palm kernel fibers (PKFs) for production of asbestos-free automotive brake pads, *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2014.02.001>.
- [20] MATĚJKA, V., et al.: Jute fibers and powderized hazelnut shells as natural fillers in non-asbestos organic non-metallic friction composites, *Materials and Design* 51 (2013) 847–853.
- [21] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A.: *Chemie prvků*, Informatorium, Praha (1993).
- [22] REMY, H.: *Anorganická chemie*, SNTL, Praha (1972).
- [23] Yuning Ma et al., Effects of ZrSiO₄ in non-metallic brake friction materials on friction performance, *Tribology International* 41 (2008) 166–174.
- [24] ÖSTERLE, W., et al.: Tribological screening tests for the selection of raw materials for automotive brake pad formulations, *Tribology International* 73 (2014) 148–155.
- [25] CHO, M.H., et al.: Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb₂S₃, MoS₂) for automotive brake friction materials, *Wear* 260 (2006) 855–860.
- [26] KIM, S.J., et al.: Complementary effects of solid lubricants in the automotive brake lining, *Tribology International* 40 (2007) 15–20.

- [27] BEČKA, J.: Tribologie, 1. vydání, Redaktor František Boháček, Praha ČVUT, (1997), s. 212, ISBN 80-01-01621-8.
- [28] FRIEDRICH, K.: Fiction and Wear of polymer composites : Composites Materiále Series, 1st edition, Amsterdam, Elsevier science publishers B.V. (1986), p. 465, ISBN 0-444-42524-1.
- [29] ERIKSSON, M., BERGMAN, F., JACOBSON, S.: On the nature of tribological contact in automotive brakes, *Wear* 252 (2002) 26-36.
- [30] OSTERMEYER, G.P., MÜLLER, M.: Dynamic interaction of fiction surface topography in brake systemes, *Tribology INTERNATIONAL* 39 (2006), 370-380.
- [31] BHABANI, K. S., BIJWE, J.: Wear data analysis of friction materials to investigate the simultaneous influence of operating parameters and compositions, *Wear* 256 (2004) 797-804.
- [32] MATĚJKA, V., et al.: Effects of silicon carbide particle sizes on friction-wear properties of friction composites designed for car brake lining applications, *Tribology International* 43 (2010) 144-151.
- [33] ZHIGAO, X., XIAOFEI, L.: A research for the friction and wear properties of a metal-fiber-reinforced composite material, *Mechanical Properties Materials Design* 5 (1991) 611–615.
- [34] TALIB, R.J., MUCHTAR, A., AZHARI, C.H.: Microstructural characteristics on the surface and subsurface of semimetallic automotive friction materials during braking process, *Journal of Materials Processing Technology* 140 (2003) 694-699.
- [35] RAVIKIRAN, A.: Wear Quantification, *Journal of Tribology* 122 (2000), 650-656.
- [36] UEXKÜLL, O., et al.: Antimony in brake pads-a carcinogenic component?, *Journal of Cleaner Production* 13 (2005), 19-31.
- [37] MATĚJKA, V., et al.: Possible stibnite transformation at the friction surface of semi-metallic friction composites designed for car brake linings, *Applied Surface Science* 258 (2011) 1862-1868.
- [38] RUZER, L. S., HARLEY, N. H.: *Aerosols Handbook: Measurement, Dosimetry, and Health Effects*, New York: CRC Press (2005), ISBN 1-56670-611-4.
- [39] Informace o stavu znečištění ovzduší na území Moravskoslezského kraje. Krajská hygienická stanice Moravskoslezského kraje. [online]. © 2007 [cit. 2014-07-17]. Dostupné z:
http://www.khsova.cz/01_aktuality/files/ovzdusi_msk_2005.pdf?datum=2007-01-26

- [40] OBERDÖRSTER, G., OBERDÖRSTER, E., OBERDÖRSTER, J.: Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environmental Health Perspectives* 113 (2005) 823-839.
- [41] SATAPATHY, B.K., BIJWE, J.: Performance of friction materials based on variation in nature of organic fibres Part I. Fade and recovery behaviour, *Wear* 257 (2004) 573-584.
- [42] LU, Y.: A combinatorial approach for automotive friction materials: Effects of ingredients on friction performance, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 591–598.
- [43] ZHAO, Y. et al.: Sensitivity series and friction surface analysis of non-metallic friction materials, *Materials and Design* 27 (2006) 833–838.
- [44] SMALES, H.: Friction Materials – Black Art or Science?, *Proc. Instn. Mech. Engrs., Part D, Journal of Automobile Engineering* 209 (1995) 151-157.
- [45] KOLEKTIV AUTORŮ: Automatická spektrometrie, Sborník přednášek, Vydalo 2 THETA, Český Těšín (1998), s. 340, ISBN 80-902432-2-3.
- [46] WINGE, R. K., et al.: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, *An Atlas of Spectral Information*, Amsterdam - Oxford - New York – Tokyo, Elsevier (1985), ISBN 0-444-42358-3.
- [47] BERTIN, E. P.: Principles and Practices of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York-London (1975).
- [48] TERTIAN, R., CLAISSER, F.: Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Hayden & son Ltd., p. 385, London (1982), ISBN 0-85501-709-0.
- [49] PĚKNÍKOVÁ, V., ŠREKOVÁ, H., TOMÁŠEK, V.: Analysis of composite friction materials for automotive brake systems, zborník prednášok zo X. ročníka slovensko – česko – poľskej konferencie Hutnícka a priemyselná analytika (2012), 23. – 26. 4. 2012 Tále, Slovensko, str. 51 – 53, ISBN 978-80-86380-62-9.
- [50] KOLEKTIV AUTORŮ: Sborník přednášek kurzu „Rentgenová spektrometrie“, 2 THETA, Český Těšín (2005), ISBN 80-86380-17-3.
- [51] KRÁLOVÁ, H.: Využití atomové spektroskopie pro analýzu kompozitů, diplomová práce (2007), FMMI, VŠB-TU Ostrava.
- [52] PĚKNÍKOVÁ, V.: Stanovení uhlíku v pevných vzorcích, diplomová práce (2008), FMMI, VŠB-TU Ostrava.
- [53] KRAUS, I.: Úvod do strukturní rentgenografie, ACADEMIA, Praha (1985), s. 235.

- [54] KRATOCHVÍL B., JENŠOVSKÝ, L.: Úvod do krystalochemie, SNTL, Praha (1987), s. 240.
- [55] BELK, J.A.: Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials, Applied Science Publishers Ltd., London (1979).
- [56] WILLIAMS, D.B.: Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, Verlag chemie international, Florida-Basel (1984).
- [57] TOMÁŠEK, V.: Elektronová mikroanalýza, Sborník přednášek z kurzu „Automatická spektrometrie II. díl“, Český Těšín, 2 THETA (2007), s. 170-174, ISBN 978-80-86380-39-1.
- [58] Laboratoře 3. ročníku. FCHI VŠCHT. [online]. © 2010-2011 [cit. 2014-07-17].
Dostupné z:
http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/Laboratoře_3_rocnik/RMS.pdf
- [59] KUKUTSCHOVÁ, J., et al.: On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes, Environmental Pollution 159 (2011) 998-1006.
- [60] PEIKERTOVÁ, P., et al.: Water suspended nanosized particles released from nonairborne brake wear debris, Wear 306 (2013) 89–96.
- [61] ERIKSSON, M., JACOBSON, S.: Tribological surfaces of organic brake pads, Tribology INTERNATIONAL 33 (2000) 817-827.
- [62] ÖSTERLE, W., URBAN, I.: Third body formation on brake pads and rotors, Tribology INTERNATIONAL 39 (2006), 401-408.
- [63] FILIP, P., WEISS, Z., RAFAJA, D.: On friction layer formation in polymer matrix composite materials for brake applications, Wear 252 (2002) 189-198.
- [64] KLIKA, Z., a kol.: Tepelná alterace frikčního materiálu: 1. Změny chemického a minerálního složení, Hutnické listy 61 (2008) 62-66.
- [65] CHAO, M.H., et al.:The role of transfer layers on friction characteristics in the sliding interface between friction materials against gray iron brake disks, Tribology Letters 20 (2005) 101-108.
- [66] GREENWOOD, N.N., EARNSHAW,A.: Chemie prvků, svazek II, Informatorium, Praha (1993), s. 1635, ISBN 80-85427-38-9.
- [67] LI,Y., et al.: A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite, Advances in Colloid and Interface Science 197–198 (2013) 1–32.

- [68] KOVALCHENKO, A.M., et al.: The tribological properties and mechanism of wear of Cu-based sintered powder materials containing molybdenum disulfide and molybdenum diselenite under unlubricated sliding against copper, *Wear* 290–291 (2012) 106–123.
- [69] CHEN XING-YU, et al.: Measurement of binary phase diagram of Cu_2S – MoS_2 system, *Trans. Nonferrous Met. Soc., China* 23 (2013) 271–275.
- [70] GOLUB, A.S., et al.: From single-layer dispersions of molybdenum disulfide towards ternary metal sulfides: incorporating copper and silver into a MoS_2 matrix, *Solid State Ionics* 122 (1999) 137–144.
- [71] GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A.: *Chemie prvků I, svazek I, Informatorium*, Praha (1993), s. 1635, ISBN 80-85427-38-9.
- [72] ZHANG, Z., et al.: CuSbS_2 Nanobricks as Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 10059 – 10067.
- [73] COLOMBARA, D., et al.: Formation of CuSbS_2 and CuSbSe_2 thin films via chalcogenization of Sb-Cu metal precursors, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7438–744.
- [74] GARZA, C., et al.: p-Type CuSbS_2 thin films by thermal diffusion of copper into Sb_2S_3 , *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2001–2005.
- [75] ÖSTERLE, W., et al.: On the role of copper in brake friction materials, *Tribology International* 43 (2010) 2317–2326.
- [76] PELOSIN, V., et al.: Mechanical spectroscopy and structural evolution of CuMo thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 310 (2000) 454–456.
- [77] BALÁŽ, P., et al.: Mechanochemical processing of sulphidic minerals, *Int. J. Miner. Process.* 74 (2004) 365–371.
- [78] GODOČÍKOVÁ, E., et al.: Thermal behaviour of mechanochemically synthesized nanocrystalline CuS , *Thermochimica Acta* 440 (2006) 19–22.
- [79] KŘÍSTKOVÁ, M., et al.: Influence of metals on the phenol–formaldehyde resin degradation in friction composites, *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 49–60.
- [80] Standardní operační postup, VÚCHEM, vydání 1, s. 7, Ostrava (2002).
- [81] SZABOVÁ, M., Vývoj metod charakterizace frikčních kompozitů a produktů frikčního procesu, disertační práce (2011), FMMI, VŠB-TU Ostrava.
- [82] MICHÁLEK, J.: Testování brzdových komponent, patent ev. Č. 004/22-11- (2005).

- [83] Návod k obsluze HtIndustry programový regulátor, HtIndustry 01/04, soft. 2.02/rev.1
- [84] Operační manuál řádkovacího elektronového mikroskopu PHILIPS XL 30.
- [85] Operační manuál difraktometru Bruker D8 Advance.
- [86] Operační manuál rentgenového fluorescenčního spektrometru SPECTRO XEPOS.
- [87] Operační manuál rentgenového fluorescenčního spektrometru SPECTRO X-LAB.
- [88] KLOUDA, P.: Moderní analytické metody, Pavel Klouda, 2. upravené a doplněné vydání, s. 132, Ostrava (2003), ISBN 80-86369-07-2.

Seznam obrázků

Obrázek 1. Bubnová brzda	4
Obrázek 2. Kotoučová brzda	5
Obrázek 3. Schéma výroby uhlíkatého kompozitu	8
Obrázek 4. Nárůst opotřebení s časem při stálých podmínkách [27].....	15
Obrázek 5. Celkový pohled na plochu brzdového obložení a jeho dělení na kontaktní plochy [29]	16
Obrázek 6. (a)-(d) Proces růstu tvrdých výstupků, (e)-(f) proces destrukce tvrdých výstupků [30]	19
Obrázek 7. Kombinační přístup výběru surovin pro frikční kompozitní materiál [42]	23
Obrázek 8. Zobrazení primární (ocelové vlákno) a sekundární (otěrové částice) plochy pokryté tribofilmem na povrchu brzdového obložení	30
Obrázek 9. Tloušťka frikční vrstvy a difusní proces Sb a S do Cu [63]	31
Obrázek 10. Závislost šířky frikční vrstvy na teplotě disku [65].....	33
Obrázek 11. Nožový mlýnek pro mletí laboratorně připravených frikčních kompozitů [81]..	39
Obrázek 12. Vzorek FK (peleta) B25_b po vylisování	39
Obrázek 13. Vzorky upnuté ve speciálním držáku [81].....	40
Obrázek 14. Testovací zařízení vlastní výroby [82]	40
Obrázek 15. Testovací zařízení – detail kola [82].....	41
Obrázek 16. Pohled do prostoru chladícího boxu, který uzavírá brzdovou soustavu v průběhu mechanického testování	41
Obrázek 17. speciální držáky (pakny) pro umístění vzorků brzdového frikčního kompozitu.	42
Obrázek 18. Zajetí sady vzorků FK označeného B25	42
Obrázek 19. Mechanický test do 300°C sady vzorků FK označeného B25.....	43
Obrázek 20. Pohled na uspořádání difraktometru: Bragg-Brentano geometrie s Co-lampou, rotačním držákem a pozičně citlivým detektorem VANTEC	45
Obrázek 21. Koncentrace prvků (B24) po TT a v ZM v % hmot.	62
Obrázek 22. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B24) po TT - ZM k ZM v %.....	63
Obrázek 23. Koncentrace prvků (B24) po MT a v ZM v % hmot.	64
Obrázek 24. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B24) po MT - ZM k ZM v %.....	64
Obrázek 25. Koncentrace prvků v otěrovém prachu po MT vzorků FK B24 v % hmot.	65
Obrázek 26. Poměr rozdílu koncentrací prvků (vzorky FK B24) v otěru a v ZM k ZM v %..	66
Obrázek 27. Koncentrace prvků naměřená ve směsi Cu+FeS ₂ při teplotách zahřívání od 200°C do 600°C v %hmot.....	67
Obrázek 28. Koncentrace prvků (B25) po TT a v ZM v % hmot.	68
Obrázek 29. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B25) po TT - ZM k ZM v %.....	68
Obrázek 30. Koncentrace prvků (B25) po MT a v ZM v % hmot.	69
Obrázek 31. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B25) po MT - ZM k ZM v %.....	70
Obrázek 32. Koncentrace prvků v otěrovém prachu po MT vzorků FK B25 v % hmot.	71
Obrázek 33. Poměr rozdílu koncentrací prvků (vzorky FK B25) v otěru a v ZM k ZM v %..	71
Obrázek 34. Koncentrace prvků naměřená ve směsi Cu+MoS ₂ při teplotách zahřívání od 200°C do 600°C v % hmot.....	72
Obrázek 35. Koncentrace prvků (B26) po TT a v ZM v % hmot.	73
Obrázek 36. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B26) po TT - ZM k ZM v %.....	73
Obrázek 37. Koncentrace prvků (B26) po MT a v ZM v % hmot.	75
Obrázek 38. Poměr rozdílu koncentrací prvků (B26) po MT - ZM k ZM v %.....	75
Obrázek 39. Koncentrace prvků v otěrovém prachu po MT vzorků FK B26 v % hmot.	77
Obrázek 40. Poměr rozdílu koncentrací prvků (vzorky FK B26) v otěru a v ZM k ZM v %..	77

Obrázek 41. Koncentrace prvků naměřená ve směsi Cu+Sb ₂ S ₃ při teplotách zahřívání od 200 ^o C do 600 ^o C v %hmot.....	78
Obrázek 42. Vzorek B24, povrch vzorků ZM a frikční vrstvy po MT při uvedených teplotách, zvětšení 50x, režim sekundárních elektronů	80
Obrázek 43. Vzorek B25, povrch vzorků ZM a frikční vrstvy po MT při uvedených teplotách, zvětšení 50x, režim sekundárních elektronů	81
Obrázek 44. Vzorek B26, povrch vzorků ZM a frikční vrstvy po MT při uvedených teplotách, zvětšení 50x, režim sekundárních elektronů	81
Obrázek 45. Koncentrace prvků (B24) po MT a v ZM v % hmot.	82
Obrázek 46. Koncentrace prvků (B25) po MT a v ZM v % hmot.	83
Obrázek 47. Koncentrace prvků (B26) po MT a v ZM v % hmot.	83
Obrázek 48. B24 otěr po MT při 300 ^o C.....	85
Obrázek 49. FV vzorku B24 po MT do 300 ^o C	85
Obrázek 50. FV vzorku B24 po MT do 300 ^o C	85
Obrázek 51. FV vzorku B24 po MT do 400 ^o C	86
Obrázek 52. FV vzorku B24 po MT do 400 ^o C	86
Obrázek 53. FV vzorku B24 po MT do 500 ^o C	86
Obrázek 54. FV vzorku B24 po MT do 600 ^o C	87
Obrázek 55. FV vzorku B24 po MT do 600 ^o C	87
Obrázek 56. FV vzorku B25 po MT do 300 ^o C	88
Obrázek 57. FV vzorku B25 po MT do 400 ^o C	88
Obrázek 58. FV vzorku B25 po MT do 400 ^o C	89
Obrázek 59. FV vzorku B25 po MT do 500 ^o C	89
Obrázek 60. FV vzorku B26 po MT do 200 ^o C	90
Obrázek 61. FV vzorku B26 po MT do 300 ^o C, kovový Sb na částici Fe	90
Obrázek 62. FV vzorku B26 po MT do 400 ^o C	90
Obrázek 63. FV vzorku B26 po MT do 500 ^o C (skinnerit Cu ₃ SbS ₃).....	91
Obrázek 64. DZ ZM a sady vzorků B24 po TT od 300 ^o C do 600 ^o C.....	106
Obrázek 65. DZ ZM a sady vzorků B24 po MT od 200 ^o C do 600 ^o C.....	107
Obrázek 66. DZ otěrového prachu po MT(B24) od 300 ^o C do 600 ^o C	108
Obrázek 67. DZ směsi Cu+FeS ₂ po záhřevu v peci od 200 ^o C do 600 ^o C.....	109
Obrázek 68. DZ ZM a sady vzorků B25 po TT od 300 ^o C do 600 ^o C.....	110
Obrázek 69. DZ vzorku B25 po TT od 500 ^o C do 600 ^o C	111
Obrázek 70. DZ ZM a sady vzorků B25 po MT od 200 ^o C do 500 ^o C.....	112
Obrázek 71. DZ vzorku B25 po MT od 400 ^o C do 500 ^o C.....	113
Obrázek 72. DZ otěrového prachu po MT(B25) od 300 ^o C do 500 ^o C	114
Obrázek 73. DZ směsi Cu+MoS ₂ po záhřevu v peci od 200 ^o C do 600 ^o C.....	115
Obrázek 74. DZ ZM a sady vzorků B26 po TT od 300 ^o C do 600 ^o C.....	116
Obrázek 75. DZ ZM a sady vzorků B26 po MT od 200 ^o C do 500 ^o C.....	117
Obrázek 76. DZ otěrového prachu po MT(B26) od 300 ^o C do 500 ^o C	118
Obrázek 77. DZ směsi Cu+Sb ₂ S ₃ po záhřevu v peci od 200 ^o C do 600 ^o C.....	119

Seznam tabulek

Tabulka 1 Složení disku z šedé litiny [65]	Error! Bookmark not defined.
Tabulka 2 Změna Gibbsovy energie při reakci sulfidů s elementárním Fe [77].....	36
Tabulka 3 Složení laboratorně připraveného FK B24.....	37
Tabulka 4 Složení laboratorně připraveného FK B25.....	38
Tabulka 5 Složení laboratorně připraveného FK B26.....	38
Tabulka 6 Analýza XRD pro vzorky B24 po MT, TT a pro otěr.....	48
Tabulka 7 Analýza XRD pro vzorky B24 po MT, TT a pro otěr.....	49
Tabulka 8 Analýza XRD směsi Cu+FeS ₂ po ohřevu od 200°C do 600°C	51
Tabulka 9 Analýza XRD pro sadu vzorků B25 po MT, TT a pro otěr	52
Tabulka 10 Analýza XRD pro sadu vzorků B25 po MT, TT a pro otěr	53
Tabulka 11 Analýza XRD směsi Cu+MoS ₂ po ohřevu od 200°C do 600°C	54
Tabulka 12 Analýza XRD pro sadu FK B26 po MT, TT a pro otěr	55
Tabulka 13 Analýza XRD pro sadu FK B26 po MT, TT a pro otěr	56
Tabulka 14 Analýza XRD práškových směsí Cu+Sb ₂ S ₃ od 200°C do 600°C.....	59
Tabulka 15 Ztráta žíháním směsi Cu+FeS ₂	105
Tabulka 16 Ztráta žíháním směsi Cu+MoS ₂	105
Tabulka 17 Ztráta žíháním směsi Cu+Sb ₂ S ₃	105
Tabulka 20 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 50	106
Tabulka 21 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 51	107
Tabulka 22 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 52	108
Tabulka 23 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 53	109
Tabulka 24 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 54	110
Tabulka 25 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 55	111
Tabulka 26 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 56	112
Tabulka 27 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 57	113
Tabulka 28 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 58	114
Tabulka 29 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 59	115
Tabulka 30 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 60	116
Tabulka 31 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 61	117
Tabulka 32 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 62	118
Tabulka 33 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 63	119

Příloha I

Tabulka 15 Ztráta žháním směsi Cu+FeS₂

Teplota (°C)	Hmotnost [g]			ztráta žháním [hm.%]
	prázdný kelímek (m1)	kelímek a vzorek (m2)	po vyžhání (m3)	
200	15,2421	16,2272	16,2171	1,0
300	16,2654	16,9429	17,3078	-53,9
400	15,5041	16,1615	16,5595	-60,5
500	13,8275	14,4821	14,8868	-61,8
600	14,7687	15,4267	15,9909	-85,7

Tabulka 16 Ztráta žháním směsi Cu+MoS₂

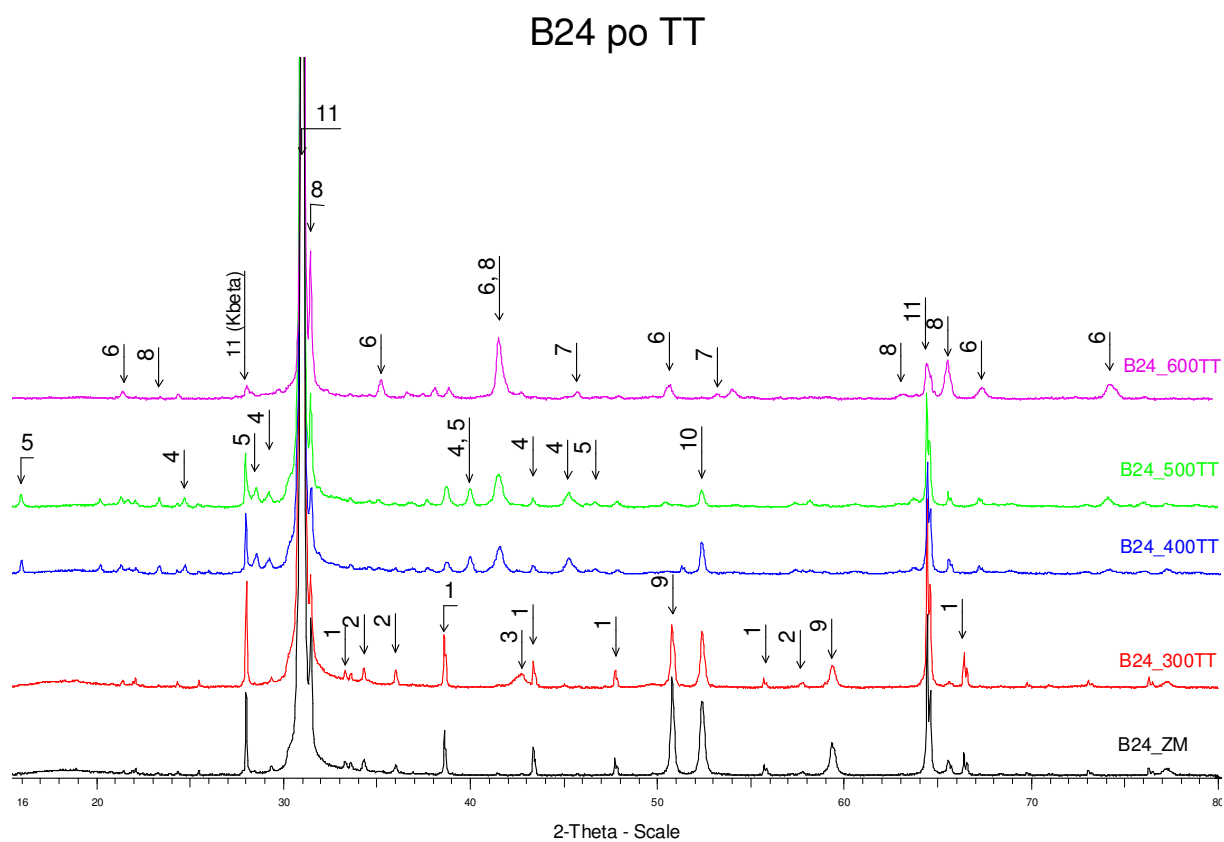
Teplota (°C)	Hmotnost v [g]			ztráta žháním [hm.%]
	prázdný kelímek (m1)	kelímek a vzorek (m2)	po vyžhání (m3)	
200	15,1572	16,1799	16,1860	-0,6
300	15,0269	16,0280	16,0676	-4,0
400	13,2431	16,2502	16,4899	-8,0
500	15,4749	16,4820	16,5682	-8,6
600	14,2517	15,2657	15,3478	-8,1

Tabulka 17 Ztráta žháním směsi Cu+Sb₂S₃

Teplota (°C)	Hmotnost v [g]			ztráta žháním [hm.%]
	prázdný kelímek (m1)	kelímek a vzorek (m2)	po vyžhání (m3)	
200	14,8254	15,8359	15,8492	-1,3
300	14,9459	16,0126	16,092	-7,4
400	13,7848	14,8054	15,0440	-23,4
500	13,3723	14,4353	14,7185	-26,6
600	14,2987	15,3134	15,5671	-25,0

Příloha II

Obrázek 64. DZ ZM a sady vzorků B24 po TT od 300°C do 600°C

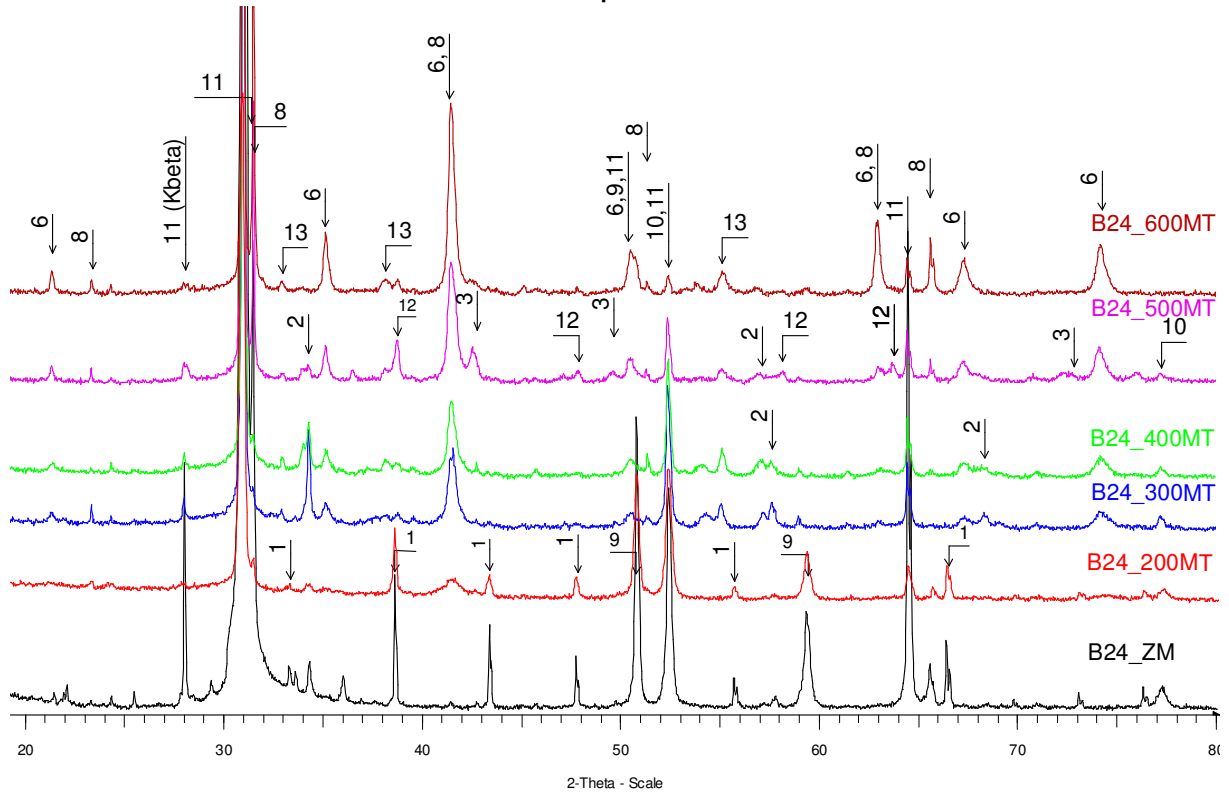


Tabulka 18 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 50

označení fáze	fáze ve vzorku
1	FeS ₂
2	CuFeS ₂
3	Cu ₂ O
4	Cu(SO ₄)
5	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit
6	Fe ₃ O ₄
7	Cu ₂ S
8	ZrSiO ₄
9	Cu
10	α-Fe
11	uhlík

Obrázek 65. DZ ZM a sady vzorků B24 po MT od 200°C do 600°C

B24 po MT

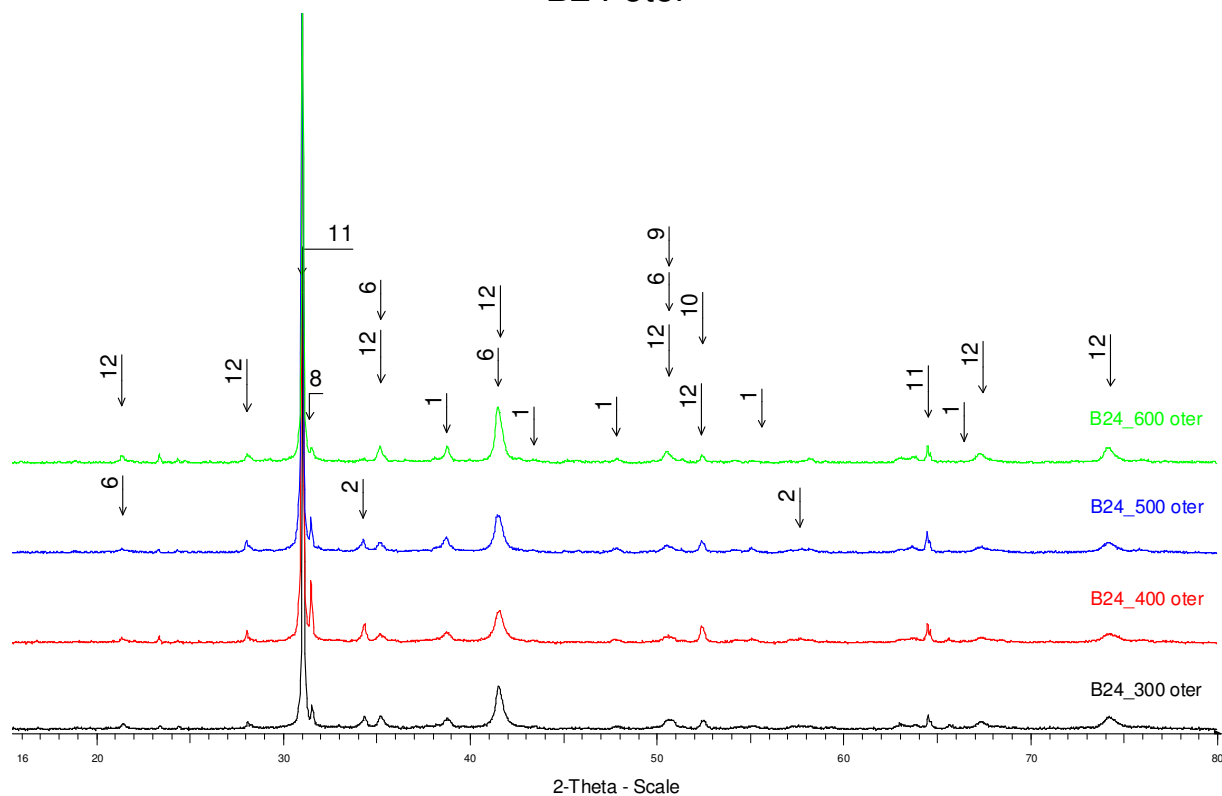


Tabulka 19 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 51

označení fáze	fáze ve vzorku
1	FeS ₂
2	CuFeS ₂
3	Cu ₂ O
4	Cu(SO ₄)
5	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit
6	Fe ₃ O ₄
7	Cu ₂ S
8	ZrSiO ₄
9	Cu
10	α-Fe
11	uhlík
12	Fe ₂ O ₃
13	Cu ₅ FeS ₄ bornit

Obrázek 66. DZ ořetrového prachu po MT(B24) od 300°C do 600°C

B24 oter

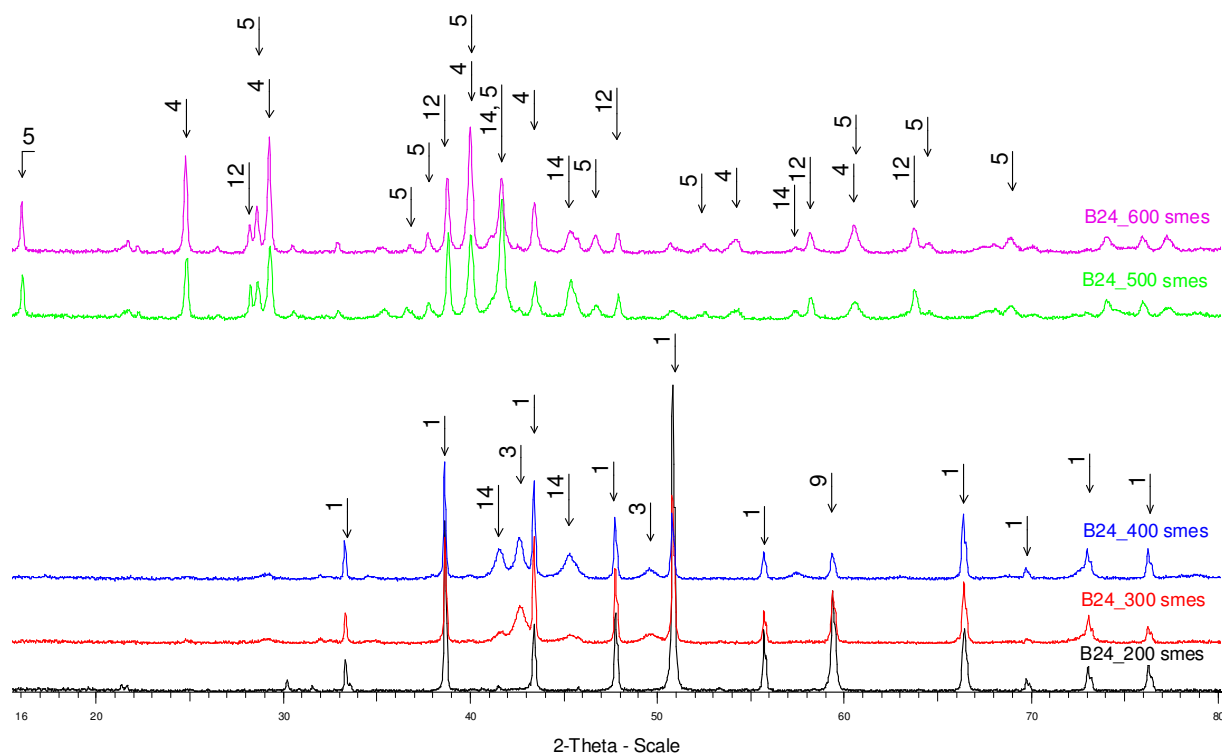


Tabulka 20 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 52

označení fáze	fáze ve vzorku
1	FeS ₂
2	CuFeS ₂
3	Cu ₂ O
4	Cu(SO ₄)
5	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit
6	Fe ₃ O ₄
7	Cu ₂ S
8	ZrSiO ₄
9	Cu
10	Fe
11	uhlík
12	Fe ₂ O ₃

Obrázek 67. DZ směsi Cu+FeS₂ po záhřevu v peci od 200°C do 600°C

B24 smes Cu+FeS₂

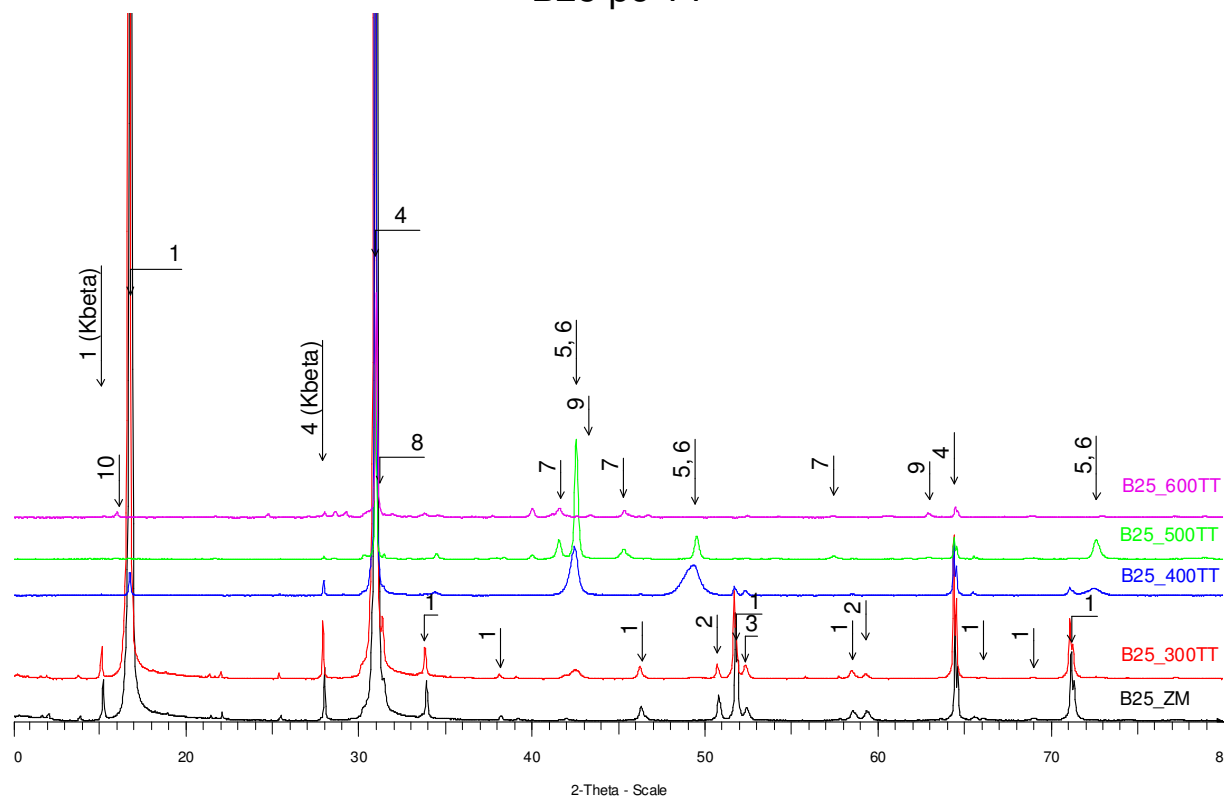


Tabulka 21 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 53

označení fáze	fáze ve vzorku
1	FeS ₂
3	Cu ₂ O
4	Cu(SO ₄)
5	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit
9	Cu
12	Fe ₂ O ₃
14	CuO tenorit

Obrázek 68. DZ ZM a sady vzorků B25 po TT od 300°C do 600°C

B25 po TT

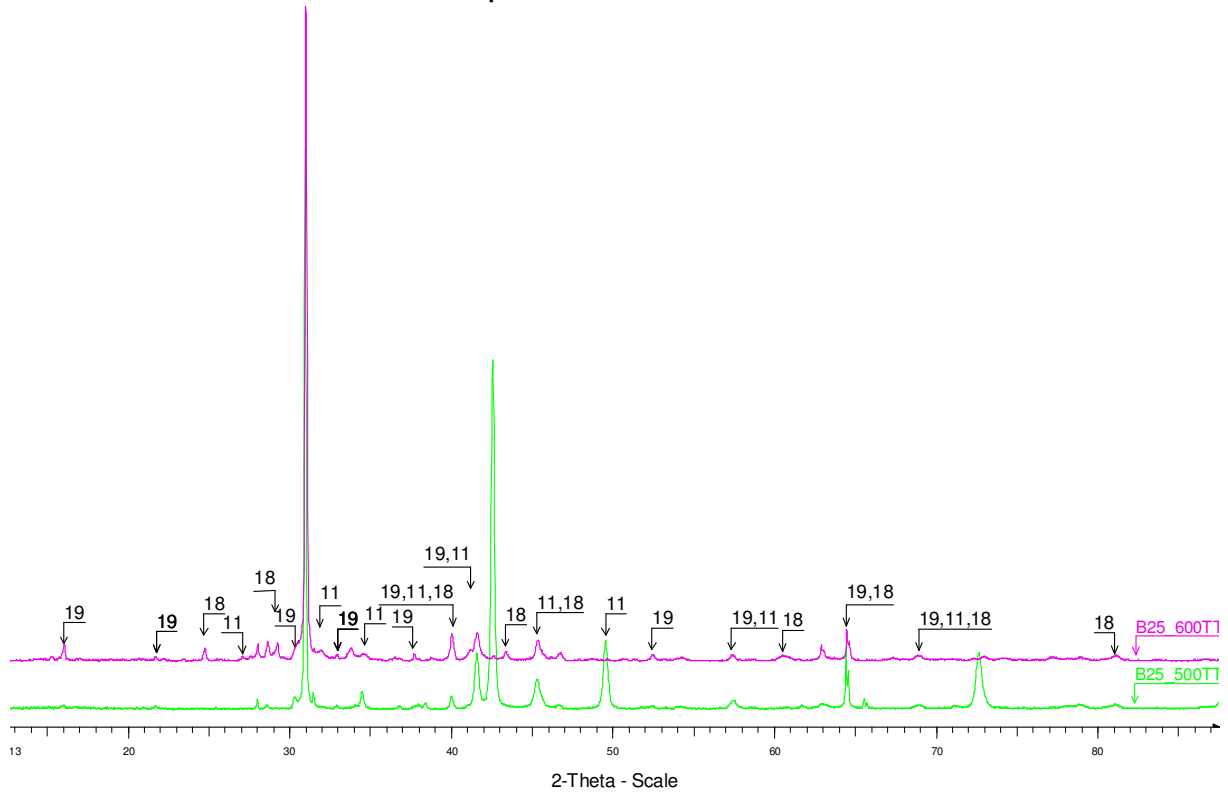


Tabulka 22 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 54

označení fáze	fáze ve vzorku
1	MoS ₂
2	Cu
3	α-Fe
4	uhlík
5	Cu ₂ O
6	FeO
7	CuO
8	ZrSiO ₄
9	MoO ₂
10	Mo ₃ S ₄
11	MoO ₃
18	Cu(MoO ₄)
19	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit

Obrázek 69. DZ vzorku B25 po TT od 500°C do 600°C

B25 po TT 500C a 600C

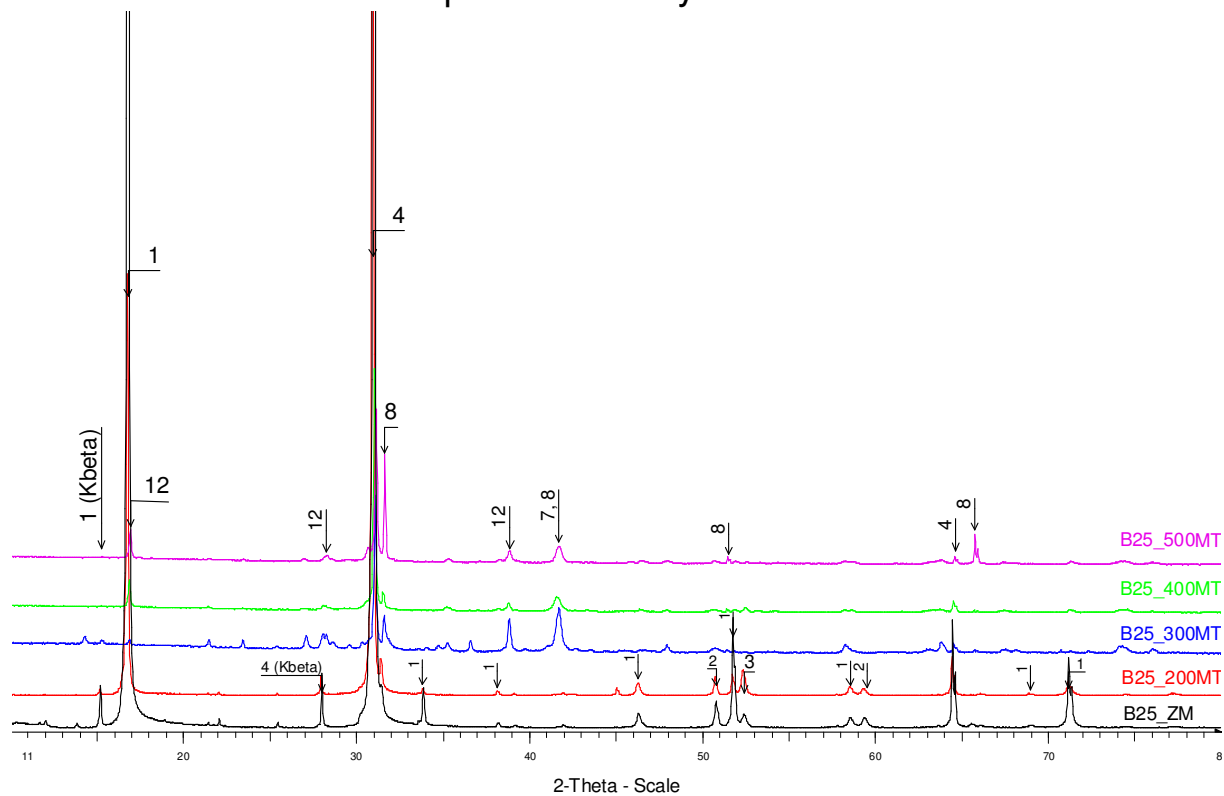


Tabulka 23 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 55

označení fáze	fáze ve vzorku
11	MoO ₃
18	Cu(MoO ₄)
19	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit

Obrázek 70. DZ ZM a sady vzorků B25 po MT od 200°C do 500°C

B25 po mechanických testech

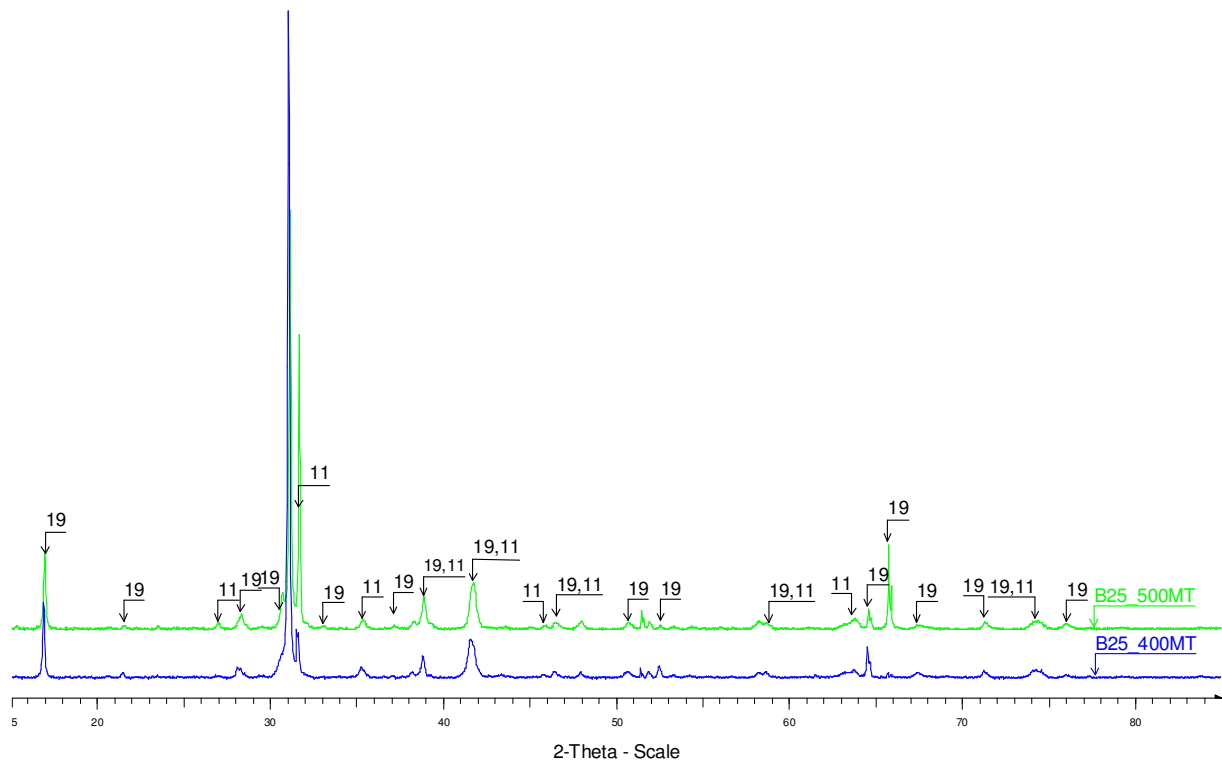


Tabulka 24 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 56

označení fáze	fáze ve vzorku
1	MoS ₂
2	Cu
3	α-Fe
4	uhlík
7	CuO
8	ZrSiO ₄
12	Sb ₂ (S ₂ O ₇) ₃

Obrázek 71. DZ vzorku B25 po MT od 400°C do 500°C

B25 po MT 400C a 500C

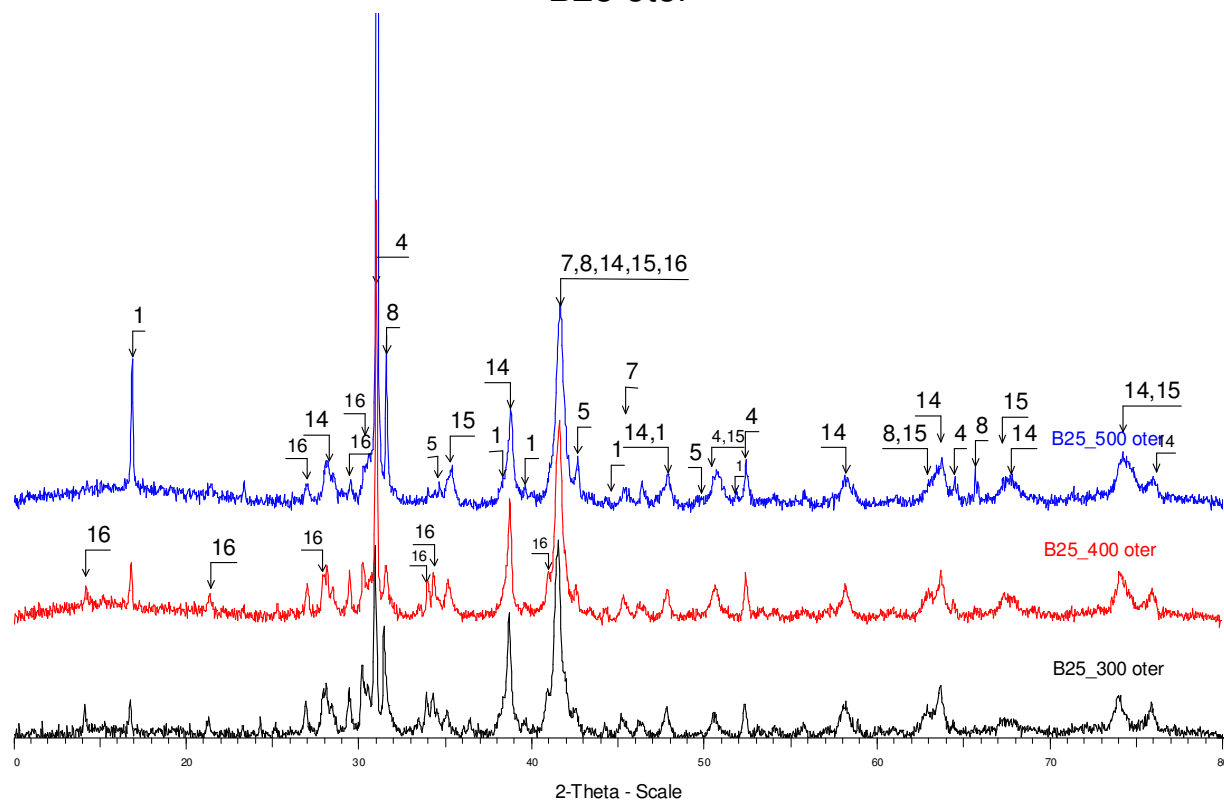


Tabulka 25 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 57

označení fáze	fáze ve vzorku
11	MoO ₃
18	Cu(MoO ₄)
19	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit

Obrázek 72. DZ otěrového prachu po MT(B25) od 300°C do 500°C

B25 oter

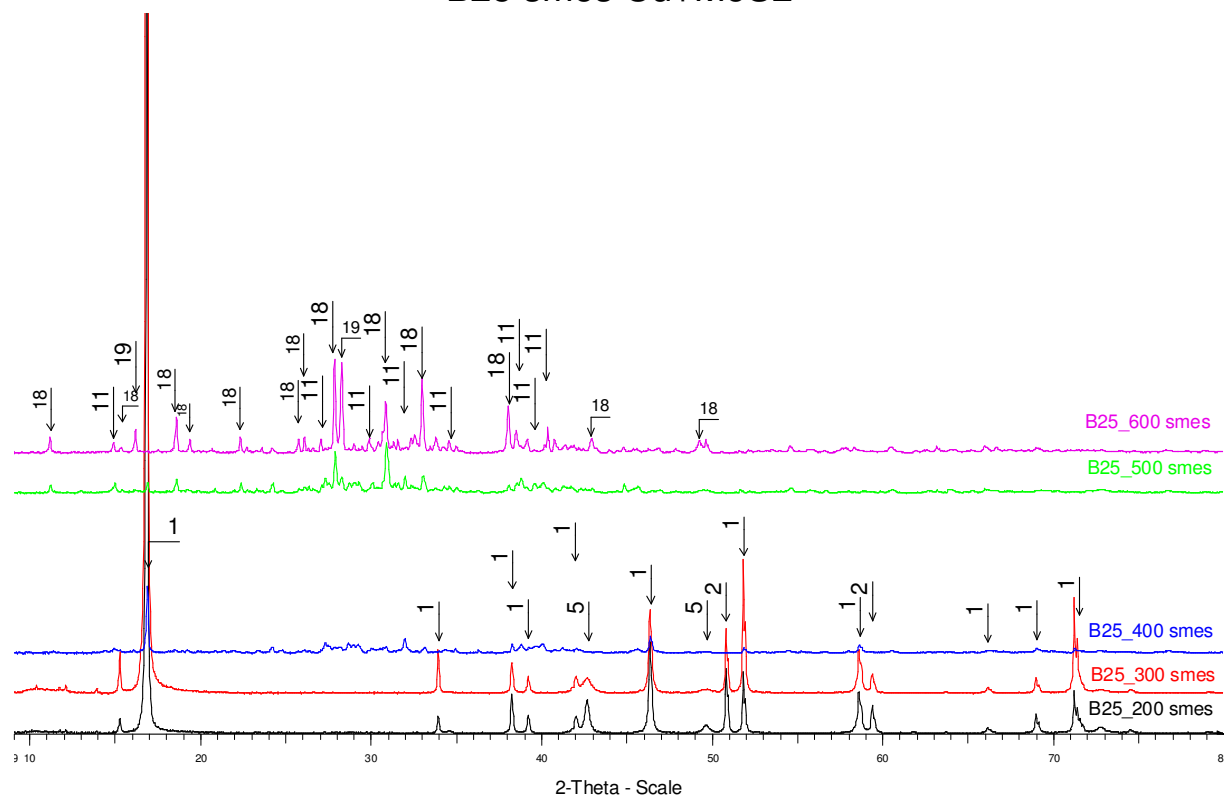


Tabulka 26 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 58

označení fáze	fáze ve vzorku
1	MoS ₂
4	uhlík
5	Cu ₂ O
7	CuO
8	ZrSiO ₄
14	Fe ₂ O ₃
15	CuFeO ₂
16	Cu ₃ Mo ₂ O ₉

Obrázek 73. DZ směsi Cu+MoS₂ po záhřevu v peci od 200°C do 600°C

B25 smes Cu+MoS₂

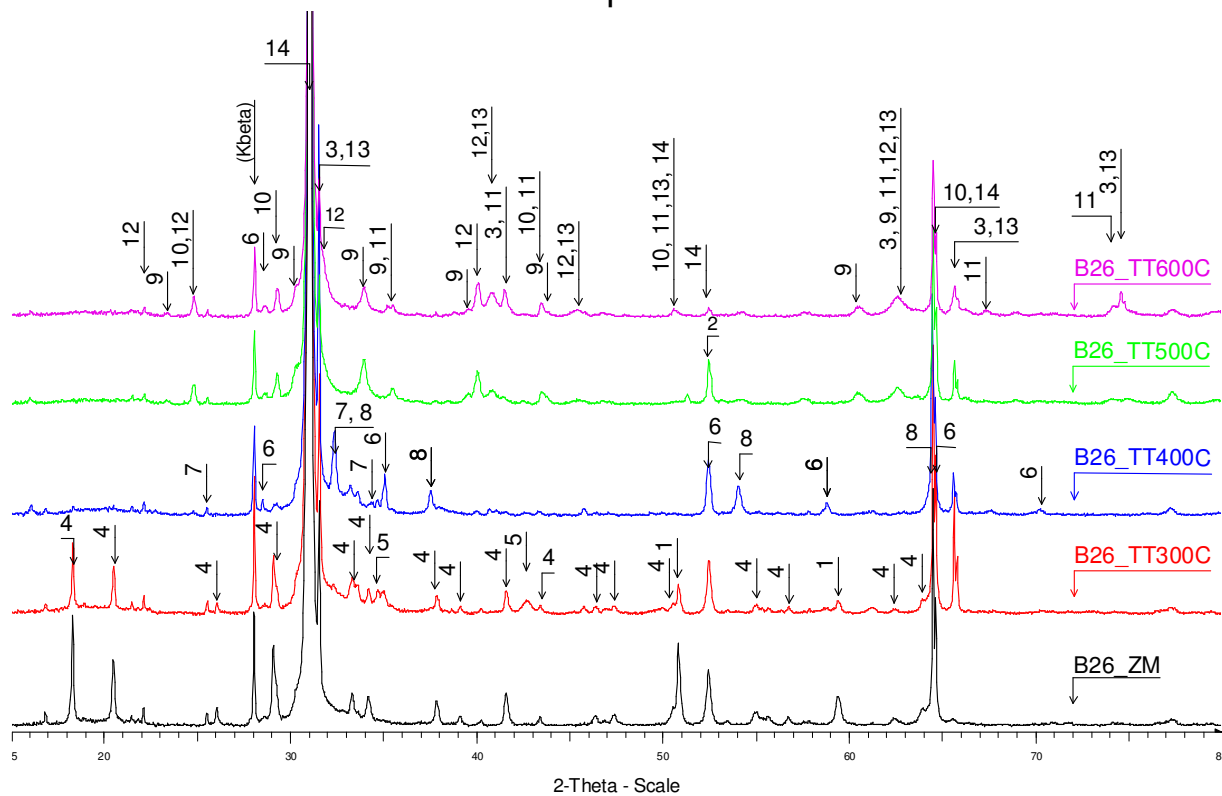


Tabulka 27 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 59

označení fáze	fáze ve vzorku
1	MoS ₂
2	Cu
5	Cu ₂ O
11	MoO ₃
18	Cu(MoO ₄)
19	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit

Obrázek 74. DZ ZM a sady vzorků B26 po TT od 300°C do 600°C

B26 po TT

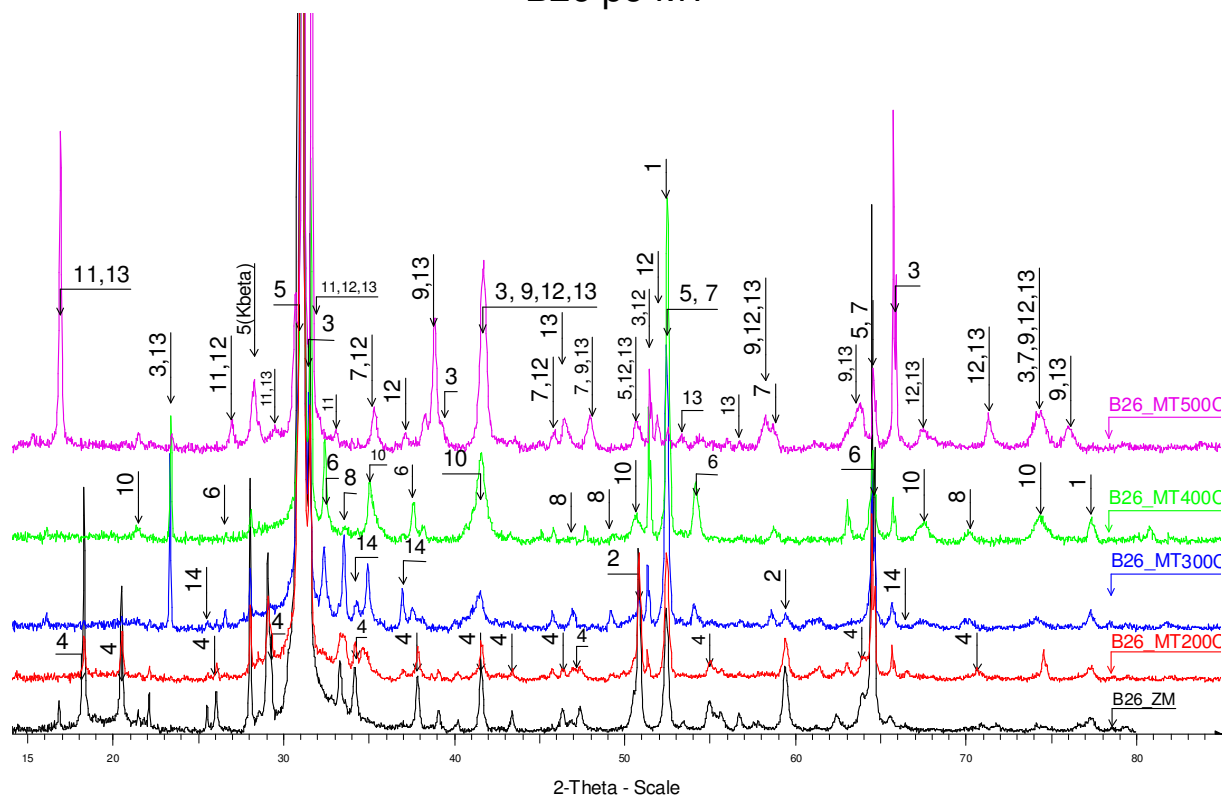


Tabulka 28 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 60

označení fáze	fáze ve vzorku
1	Cu
2	α -Fe
3	ZrSiO ₄
4	Sb ₂ S ₃
5	Cu ₂ O
6	Cu ₃ SbS ₃ skinnerit
7	CuS covellit
8	Cu ₂ S
9	Sb ₂ O ₄
10	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit
11	Fe ₃ O ₄
12	CuSb ₂ O ₆
13	FeSbO ₄
14	uhlík

Obrázek 75. DZ ZM a sady vzorků B26 po MT od 200°C do 500°C

B26 po MT

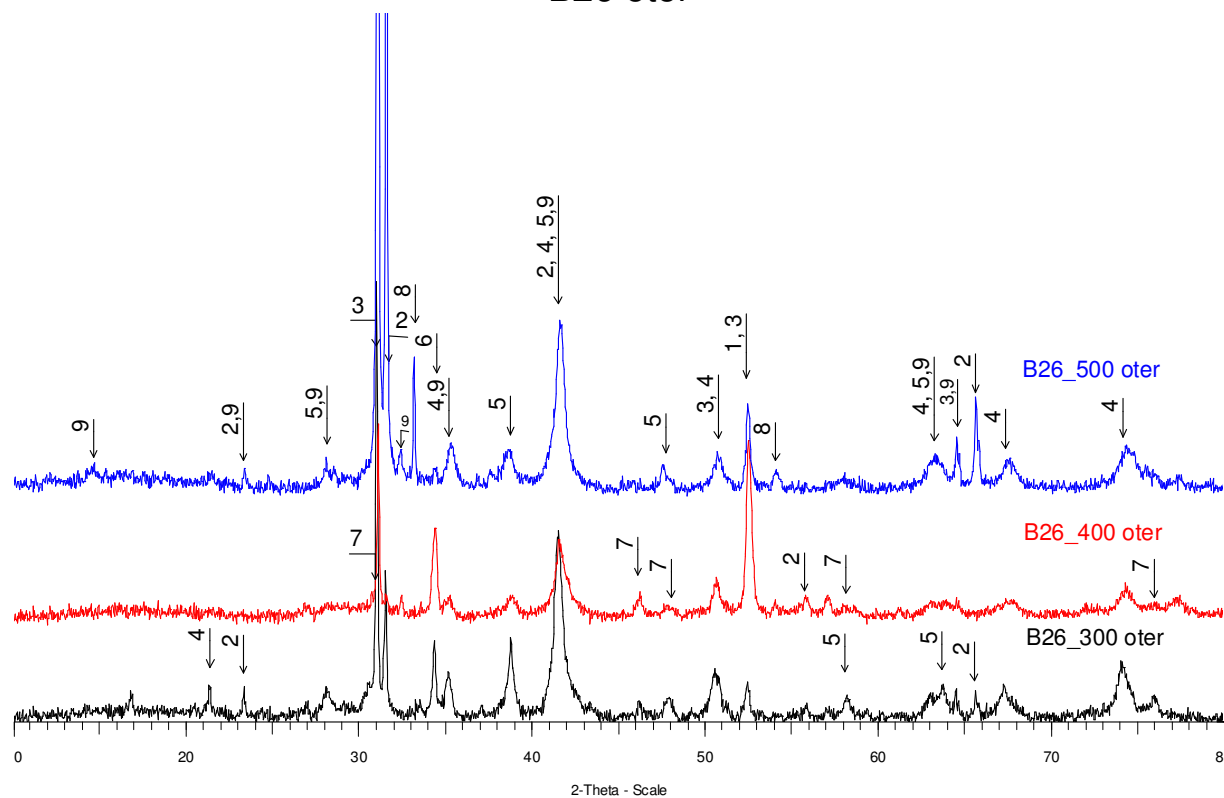


Tabulka 29 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 61

označení fáze	fáze ve vzorku
1	α -Fe
2	Cu
3	ZrSiO ₄
4	Sb ₂ S ₃
5	uhlík
6	Cu ₂ S
7	Cu ₃ SbS ₃ skinnerit
8	Sb
9	Fe ₂ O ₃
10	Fe ₃ O ₄
11	Sb ₂ (S ₂ O ₇) ₃
12	Sb ₆ O ₇ (SO ₄) ₂
13	Fe ₅ O ₃ (SO ₄) ₅

Obrázek 76. DZ otěrového prachu po MT(B26) od 300°C do 500°C

B26 oter

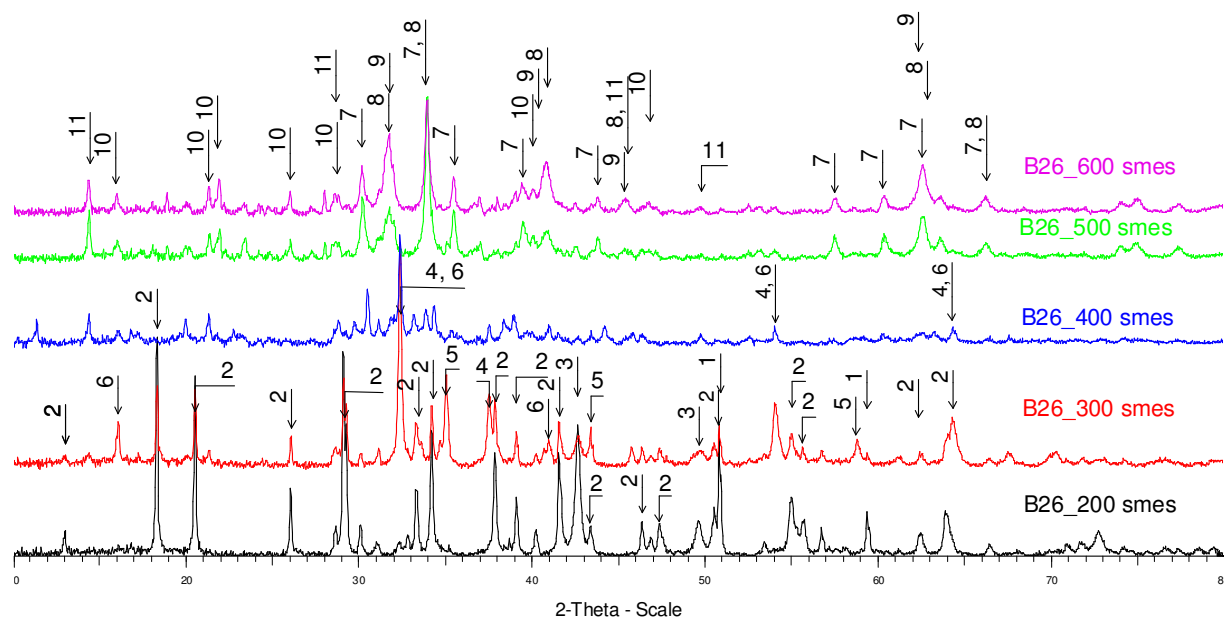


Tabulka 30 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 62

označení fáze	fáze ve vzorku
1	Fe
2	ZrSiO ₄
3	uhlík
4	Fe ₃ O ₄
5	Fe ₂ O ₃
6	CuFeS ₂
7	CuZr ₂ Si ₄
8	Sb ₂ O ₃ valentinit
9	FeSb ₂ S ₄ berthierit

Obrázek 77. DZ směsi Cu+Sb₂S₃ po záhřevu v peci od 200°C do 600°C

B26 smes Cu+Sb₂S₃



Tabulka 31 Značení fází identifikovaných na DZ obr. 63

označení fáze	fáze ve vzorku
1	Cu
2	Sb ₂ S ₃
3	Cu ₂ O
4	Cu ₂ S
5	Cu ₃ SbS ₃
6	Sb ₄ O ₆ , Sb ₂ O ₃
7	Sb ₂ O ₄
8	SbO ₂
9	CuSb ₂ O ₆
10	Cu ₂ O(SO ₄) dolerophanit
11	CuSbS ₂