

## SKRYTÉ NEBEZPEČÍ OTĚROVÝCH ČÁSTIC

EVA ŠVÁBENSKÁ a PAVLA ROUPCOVÁ

Ústav fyziky materiálů AV ČR, v.v.i., Žitkova 22, 616 00 Brno  
svabenska@ipm.cz

Došlo 5.9.21, přijato 2.11.21.

Klíčová slova: brzdné destičky, frikční materiály, otěrové částice, analýzy

• <https://doi.org/10.54779/chl20220228>

### Obsah

1. Úvod
2. Frikční materiály
  - 2.1. Složení
  - 2.2. Metody pro analýzu
3. Emise spojené s dopravou
  - 3.1. Otěrové částice
  - 3.2. Identifikátory
4. Studium frikčních kompozitů na ÚFM
  - 4.1. Analýza brzdových destiček
  - 4.2. Analýza otěrových částic
5. Závěr

### 1. Úvod

S pojmem polétavý prach, PM10 a PM2,5 (PM – pevné částice z anglického názvu „particulate matter“) se můžeme setkat např. při předpovědi počasí. Nebezpečí těchto částic spočívá v jejich chemickém složení; například obsahují polycyklické aromatické uhlovodíky nebo těžké kovy. Chování prašného aerosolu v atmosféře a jeho zdravotní účinky ovlivňuje i morfologie, struktura a velikost částic. Téměř jedinou cestou expozice částic do lidského organismu je vdechnutí. Při normálním dýchání nosem je část zpětně vydechnuta a většina částic větších než 10  $\mu\text{m}$  je zachycena v oblasti nosohltanu. Nejmenší částice jsou pak deponovány v plicích a mohou proniknout až do krevního oběhu. Zvýšená koncentrace prašného aerosolu je spojována s výskytem respiračních chorob, snížením funkce plic, kardiovaskulárními nemocemi a někdy i s astmatem<sup>1</sup>.

Z důvodu ochrany zdraví byl nastaven imisní limit pro znečištění ovzduší. Roční imisní limit pro PM10 je 40  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Hodnota imisního limitu pro průměrnou 24hodinovou koncentraci PM10 je 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Pro částice o velikosti PM2,5, které jsou z hlediska lidského zdraví více nebezpečné<sup>2</sup>, platí roční imisní limit 25  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Podle ročenky Českého hydrometeorologického ústavu pro rok 2019 (cit.<sup>2</sup>) se doprava na emisích v České republice podílela v případě frakce PM10 11,2 % a u frakce PM2,5 pak 11,1 %. Zdrojem znečištění ovzduší nejsou jen výfukové emise vznikající spalováním paliv v motorech automobilů<sup>3</sup>, ale i částice vznikající otěrem brzd, opotřebením pneumatik a vozovky. Svou roli hraje i resuspendace částic z povrchu vozovek. Otěr brzd je významným zdrojem emisí hlavně ve městech. Navíc s postupným snížováním emisí výfukových plynů může jeho význam růst<sup>4–6</sup>.

V další části tohoto článku budou diskutovány otázky materiálů používaného pro výrobu brzdového obložení a otěrových částic. Problematika chemického a fázového složení bude demonstrována na příkladech analýz realizovaných na Ústavu fyziky materiálů AV ČR (ÚFM).

### 2. Frikční materiály

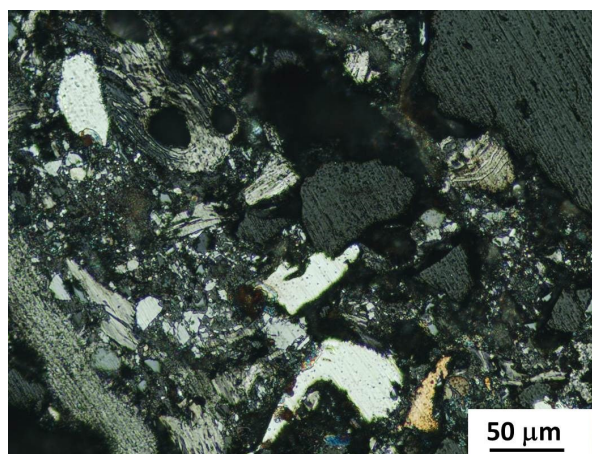
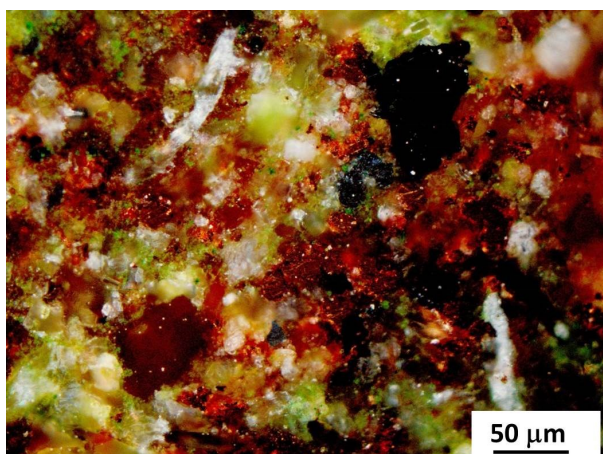
Materiály, užívané pro brzdové obložení automobilů, které mají za úkol korigovat pohyb vozů s využitím tření (frikce), označujeme jako frikční kompozity. Frikční materiály používané pro automobilový průmysl jsou považovány za jedny z nejkomplicovanějších kompozitních materiálů. Mohou obsahovat 10–25 různých složek v různém poměru<sup>7–9</sup>. Na obr. 1 jsou fotografie dvou odlišných frikčních kompozitů pořízené optickým mikroskopem (OM). Mají zcela odlišnou morfologii, barvu matrice, velikost a tvar použitých složek. Frikční kompozity se vzájemně značně liší. Svou roli hraje systém použitých brzd (kotoučové nebo bubnové), očekávaný styl jízdy (např. sportovní), ale především výrobce. Uvádí se, že výrobci frikčních materiálů používají až 700 druhů surovin<sup>8,9</sup>.

#### 2.1. Složení

Každá ze složek kompozitu má svoji jedinečnou funkci, kterou v kompozitu zastává. Komponenty lze rozdělit do několika skupin podle jejich účelu: na modifikátory tření, plniva, pojiva a výztuž<sup>7–9</sup>.

Modifikátory tření se dělí na abraziva a lubrikanty. V kompozitu zastávají zcela protichůdné úkoly. Abraziva (brusné materiály) mají za úkol zvýšit tření při brzdění, ale také odbrušovat tepelně ovlivněné části brzdových destiček a odstraňovat nečistoty zanesené mezi kontaktní plochy brzdového systému. Zajišťují stálost tvaru a složení kompozitu. Mají významný vliv na kvalitu brzdění. Lubrikanty (maziva) snižují tření a vyvažují podíl tření a prokluzu. Tyto materiály musí být stabilní za vysokých teplot, které vznikají v důsledku brzdění.

Abraziva tvoří až 10 % a lubrikanty 5–29 % objemu kompozitu. Jako abraziva se používají například korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) a karbid křemíku (SiC). Lubri-



Obr. 1. Dva rozdílné vzorky frikčního kompozitu; optický mikroskop. Barevná verze obrázku je dostupná v „on-line“ podobě.

kanty, účinné i při vysokých teplotách, jsou sulfidy kovů ( $\text{PbS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) a grafit. Podobnou funkci zastávají i kovové drátky nebo prášky z mědi, železa a mosazi, jejichž hlavní funkcí je odvod tepla.

Plniva mají za úkol zlepšit zpracovatelnost, chemickou a tvarovou stálost, zvýšit tření a mimo to také snížit výrobní náklady bez zhoršení vlastností celého kompozitu. Jejich zastoupení je proto v širokém rozpětí od 15 do 70 % objemu. Používá se baryt ( $\text{BaSO}_4$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), magnézit ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomit ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ), různé oxidy ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ale i jíly nebo fylsilikáty (muskovit, slída).

Úkolem pojiv je udržení konstrukční integrity brzdového obložení při mechanickém a tepelném namáhání. Podíl pojiva se pohybuje v rozmezí 20–40 %. Nejčastěji jsou používány fenol-formaldehydové pryskyřice a jejich modifikace.

Výztuž v podobě vláken poskytuje kompozitu vyšší mechanickou pevnost. V kompozitech může být zastoupena 6 až 35 % objemu. Dlouhou dobu, od 30. let 20. století až po přelom tisíciletí, se jako výztuž používala vlákna azbestu. Mají vynikající tepelnou a chemickou odolnost, jsou ohebná, pevná a nehořlavá. Azbest je tvořen vlákny mikrometrických rozměrů, které se snadno dostanou do dýchacích cest. Díky jehličkovitému tvaru i chemické stálosti dochází při vdechnutí k usazování v plicích a jejich opakovanému zjizvení, které může vést až k rakovinnému bujení<sup>10</sup>. Azbest je v současnosti ve většině zemí zakázán<sup>9,11</sup>. Dnes jsou jako výztuž používána vlákna jiná, např. minerál vermikulit, skleněná, keramická, kovová, uhlíková nebo organická (např. polyamidová, celulosová, kevlarová)<sup>7–9</sup>.

## 2.2. Metody pro analýzu

Přesné složení frikčních kompozitů nelze zjistit, protože se jedná o přísně střežená firemní tajemství. Představu o složení si můžeme udělat na základě článků, kde se testuje vlastní, laboratorně připravené brzdové obložení<sup>12,13</sup>.

Najdou se i články s analýzou komerčně vyrobených brzdových destiček<sup>14–16</sup>. Největší studii realizoval Hulskotte<sup>15</sup>, který použil 65 vzorků a Hjortenkrans<sup>16</sup> s 42 vzorky. V dalších studiích se bralo v úvahu pouze 5 a méně brzdových destiček<sup>17,18</sup>. V případě nízkého počtu vzorků je obtížné odhalit všechny potenciálně škodlivé sloučeniny, které se mohou uvolňovat při emisích ořetrových částic.

Metody analýzy frikčních kompozitů i ořetrových částic nejsou nijak sjednocené. Pro svou jednoduchost se k určení chemického složení používá metoda rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF)<sup>14,15,19</sup>. Využívá se i řádkovací elektronová mikroskopie doplněná o energeticky disperzní rentgenovou spektroskopii (SEM/EDX), kdy chemickou analýzu provádíme při mikroskopickém pozorování vzorku<sup>12,20,21</sup>. Atomová emisní nebo hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES/ICP-MS)<sup>6,14</sup> a atomová absorpční spektroskopie (AAS)<sup>16</sup> s sebou nesou komplikace v přípravě vzorků, které je nutné před analýzou rozdrtit a rozložit v různých kyselinách.

Fázové složení je standardně získáno metodou rentgenové práškové difrakce (XRPD)<sup>17,19</sup>. Při studiu ořetrových částic lze s výhodou využít transmisní elektronové mikroskopie (TEM)<sup>17,20,22</sup>, ale i Mössbauerovy spektroskopie (MSA)<sup>23,24</sup>, či dalších metod<sup>9,25</sup>.

Termogravimetrická analýza (TGA) v kombinaci s diferenční skenovací kalorimetrií (DSC) se využívá k popisu změn na vzorku vyvolaných nárůstem teploty. V případě frikčních kompozitů může docházet k rozkladu pojiva, oxidaci nebo rozkladu dalších složek<sup>9,19,26</sup>.

## 3. Emise spojené s dopravou

V blízkosti hlavních dopravních tahů, ve městech, ale i menších obcích, představují značný problém tzv. resuspendované částice neboli sekundární prašnost. Jedná se o částice usazené na povrchu vozovky, které jsou opakovaně při průjezdu vozidla nebo poryvu větru vyneseny do ovzduší a posléze se opět usadí zpět na povrch komunika-

ce. Podstatný podíl na sekundární prašnosti má kromě automobilové dopravy i stavební činnost a manipulace se sypkými materiály.

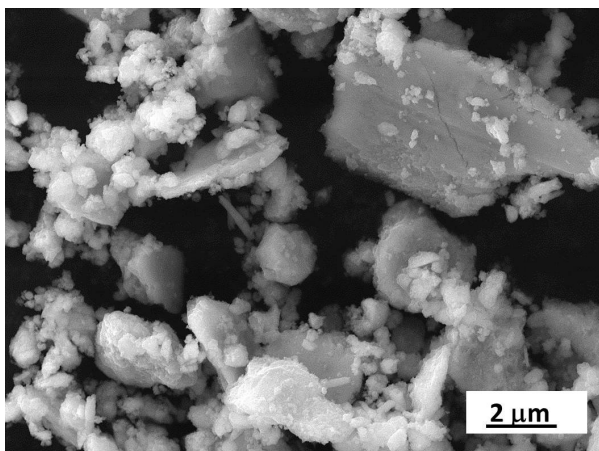
Vstupní údaje při hodnocení množství emisí lze získat různými přístupy. Asi nejběžnější je sledování množství a distribuce částic zachycených měřicími stanicemi. Využívá se i modelování, použití emisních faktorů, přímé měření emisí za vozidlem nebo kombinace výše uvedeného. Emisní faktory (EF) jsou funkční vztahy, které uvádí množství emisí uvolněné na jednotkový kilometr a vozidlo. Zohledňují vlastnosti vozidla, technologie regulace emisí, druh a kvalitu použitého paliva, provozní podmínky atd.<sup>27</sup> Různé studie udávají široké rozpětí EF od 1 po 8,8 mg km<sup>-1</sup> vūz<sup>-1</sup> pro frakci PM10 (cit.<sup>11</sup>).

### 3.1. Otěrové částice

Otěrové částice pocházející z brzdění jsou významným zdrojem emisí z dopravy. V městském prostředí může jejich podíl dosahovat až 55 % pro frakci PM10 nevýfukových emisí. Na celkových emisích souvisejících s dopravou se pak podílejí přibližně 21 % (cit.<sup>28</sup>).

Často opomíjeným faktem zůstává, že během brzdění dochází k otěru brzdových destiček i kotouče. Hulskotte<sup>15</sup> ve své práci uvádí, že 70 % opotřebených částic pochází z brzdového kotouče. S ohledem na tento fakt lze předpokládat vzájemný vztah mezi množstvím částic s obsahem železa emitovaných z disku a vyšší přítomnost abrazivních částic v brzdných destičkách. Výsledkem jsou různě velké otěrové částice, které se dostávají do okolního prostředí (obr. 2).

Velikost, tvar a složení částic souvisí s podmínkami při brzdění. Vliv má i místo vzorkování (městské aglomerace, příměstská oblast, venkov), povětrnostní vlivy, vzdálenost místa odběru vzorků od silnice<sup>29–31</sup>. S rostoucí vzdáleností od silnice klesá míra znečištění<sup>32</sup>. Současně se mění frakce částic i fyzikální procesy, které částice přenášejí<sup>33</sup>. Zhruba 50 % otěrových částic je menších než 20 μm (cit.<sup>17,18,28</sup>), zatímco 40 % částic je emitovaných ve formě PM10 (cit.<sup>18,34</sup>).



Obr. 2. Otěrové částice různého tvaru, velikosti a složení; elektronový mikroskop

Nosko<sup>35</sup> se zabýval vzájemným vztahem mezi počtem ultra-jemných částic a teplotou rotoru. Z jeho pozorování vyplývá, že se zvyšující se teplotou brzdného systému stoupá množství ultra-jemných částic. Zatímco při teplotách do 200 °C bylo množství částic neměřitelné, při teplotách nad 200 °C se už se jedná o desítky procent.

Otěrové částice pro analýzu lze získat několika různými způsoby: v reálných podmínkách odběrem vzorků prachu v exponovaných lokalitách, v laboratorních podmínkách při testování brzdových segmentů na dynamometru<sup>12,36</sup> nebo pomocí zařízení tzv. „pin-on-disc“<sup>13,35</sup>. Principem metody „pin-on disc“ je vtačování pevně uchyceného zkušebního tělíska („pin“) ve tvaru kuličky do disku (zkušební vzorku), který se zvolenou rychlostí otáčí. Částice jsou také zachytávány na filtrech v blízkosti dopravních tepen<sup>25,37</sup>. Další možností je vzorkování pomocí speciálně upraveného automobilu, kdy lze zaznamenávat i údaje o stylu jízdy<sup>38</sup>. Testy s upraveným automobilem se nejvíce blíží reálnému provozu. Na druhou stranu, nekomplexnější informace poskytuje analýza částic zachycených na filtrech a vzorky z povrchů v blízkosti dopravních tepen. Nejvíce odráží emise celého vozového parku v reálných podmínkách jízdy v dané lokalitě<sup>27,37</sup>. Pro identifikaci částic pocházejících právě z brzd se využívá specifických indikátorů opotřebení tzv. „tracerů“.

### 3.2. Identifikátory

Jako indikátory znečištění částicemi vzniklými otěrem brzd jsou v literatuře uváděny různé prvky. Panují zde značné rozdíly a indikátory nejsou jednotné. Kolem roku 2010 byl hojně diskutovaný poměr prvků Sb/Cu, který sloužil k potvrzení brzd jako původce otěrových částic<sup>29,31,36,39</sup>. Hodnoty tohoto poměru nejsou fixní, ale liší se podle testovaných destiček a provedených studií.

V dnešní době je Sb zastoupen jen ve velmi malém procentu brzdových destiček, protože oxid antimonitý (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je považován za možný lidský karcinogen (2B dle IARC)<sup>40</sup> a současný trend je jeho podíl v brzdných destičkách omezit. Podobný problém se vyskytuje i u mědi, u které byl prokázán negativní vliv na některé vodní organismy a ryby<sup>11,41</sup>. Navíc je měď běžně používaný materiál, který lze nalézt v otěru z pneumatik, drátů trolejového vedení, v hnojivech i herbicidech. V brzdových destičkách byla měď zastoupena zhruba 8–15 hm.% a od jejího používání se ustupuje.

Vzhledem k postupnému omezování mědi a antimonu v brzdových destičkách je potřeba najít nové indikátory pro otěrové částice. Zajímavě se na první pohled jeví sledování obsahu železa<sup>4,37,42</sup>. Podle některých studií je až 60 % hrubé frakce tvořeno právě částicemi železa<sup>15,30</sup>. U submikronové frakce je podíl o něco nižší. Vyskytují se zde totiž ve velké míře uhlíkaté částice, které většinou tvoří shluky agregátů<sup>42,30</sup>. Částice železa vniklé mechanickým opotřebením mají ostré hrany a nepravidelný tvar<sup>17,24</sup>. Částice obsahující železo, převážně ve formě oxidů, se mohou do životního prostředí dostat i z mnoha jiných zdrojů<sup>11</sup>.

Do budoucna se nabízí řešení v podobě sledování barya<sup>43,44</sup>. Baryum ve formě síranu barnatého ( $\text{BaSO}_4$ ) je součástí brzdových materiálů. Není nebezpečné, proto se do budoucna neuvažuje o jeho nahrazení. Příkladem je studie kolektivu kolem Beddlovs<sup>44</sup>, kde bylo analyzováno Ba a Fe v otěru brzd pomocí hmotnostní spektrometrie s detektorem doby letu (TOF-MS). Práce navazuje na studium otěru pneumatik stejnou metodou. Avšak ne všechny brzdové materiály obsahují  $\text{BaSO}_4$ .

#### 4. Studium frikčních kompozitů na ÚFM

Na Ústavu fyziky materiálů AV ČR (ÚFM) probíhá studium frikčních materiálů zaměřené především na jejich fázové a chemické složení. V minulosti, v rámci Středoškolní odborné činnosti, proběhla i studie vlivu solných roztoků na degradaci brzdového obložení<sup>45</sup>.

##### 4.1. Analýza brzdových destiček

Na základě poznatků prezentovaných výše zde budou diskutovány výsledky pro čtyři různé brzdové destičky z vozů, které jsou významně zastoupené na našem území.

Chemická analýza metodou XRF je rychlá a efektivní, ale jen obtížně je schopna stanovit prvky, které jsou lehčí než sodík. Jedná se převážně o uhlík, kyslík, ale také vodík a fluor, které dále označujeme jako lehké prvky (LE).

Srovnáme-li podíl dominantních prvků, tj. kovů a LE (tab. I), vidíme jednu anomálii u vzorku 3. Ve všech ostatních vzorcích je podíl kovů (Fe, Cu, Sb) okolo 30 hm.%, a 40 hm.% náleží LE. Lze očekávat, že významný podíl v LE bude mít grafit a také prvky tvořící fenolformaldehydovou pryskyřici. Kovy budou v kompozitu zastoupeny v čisté podobě jako drátky odvádějící teplo a ve formě sulfidů a oxidů. Plnivo a abrazivní složka je zastoupena minerály pravděpodobně přírodního původu. V nich můžeme očekávat prvky, jako je hořčík, hliník, křemík, vápník

a fosfor a samozřejmě také podíl LE v podobě kyslíku, vodíku, fluoru atd. Přítomnost barya ukazuje na přítomnost barytu, což je unikátní složka, která se v přírodě vyskytuje pouze lokálně. Prvky nalezené ve stopovém množství, jako je např. chrom, můžeme očekávat jako příměs železných (ocelových) drátků, mangan a cín jako příměsi sulfidů a ostatní prvky jsou součástí minerálů.

U třetího vzorku v tab. I je podíl kovů pouze 18 hm.% ku 56 hm.% LE. Můžeme tedy očekávat, že v kompozitu bude výrazně vyšší množství pojiva (pryskyřice) a grafitu. Za zmínku stojí také vzorek 4, který jako jediný obsahuje „tracer“, tedy Cu a Sb v určitém poměru.

Zatímco podle chemické analýzy se tři frikční materiály jeví jako podobné, fázová analýza (tab. II) ukazuje značnou rozmanitost. Dle předpokladu je ve vzorku 3 větší množství amorfni fáze, pravděpodobně fenolformaldehydová pryskyřice ve funkci pojiva a vysoký podíl grafitu

Tabulka I

Výsledky XRF analýzy pro 4 různé frikční materiály (brzdové destičky), údaje uvedené v hm.%

Chemický prvek	Vzorek			
	1	2	3	4
Fe	33	26	13	14
Cu	0		5	13
Mg	4	6	4	1
Al	4	6	2	3
Si	4	2	3	2
Ca	1	4	8	3
Zn	1	4	0	6
Ba	7	5	6	3
Sb				7
Cr	0	1	0	1
S	4	6	3	6
LE	39	40	56	41

Tabulka II

Fázový podíl (hm.%) kompozitů získaný z XRPD pro čtyři různé frikční materiály (brzdové destičky)

Krystalografická fáze	Chemický vzorec	Vzorek			
		1	2	3	4
Amorfni fáze		26	32	38	22
Grafit	C	27	34	46	37
Ferit	$\alpha$ -Fe	24	12		11
Oxidy železa	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO	2	1	3	1
Sulfidy (pyrity)	$\text{FeS}_2$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$	0	5	4	6
Měď, mosaz	Cu, CuZn				7
Baryt	$\text{BaSO}_4$	14	2	3	5
Fluorit, kalcit	$\text{CaF}_2$ , $\text{CaCO}_3$	7	7		
Křemen, korund, mullit	$\text{SiO}_2$ , $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,45}\text{O}_{9,7}$		6	6	
Zinek, oxid zinečnatý	Zn, ZnO	1	1		3

(46 hm.%). Ve vzorku zcela chybí kovové drátky ať už ocelové nebo měděné. Měď detekovaná pomocí XRF se zde nachází ve formě chalkopyritu. Lze předpokládat, že funkci přenosu tepla u tohoto kompozitu zastává grafit, sám také vynikající vodič. Ostatní složky – abrazivo, plnivo i lubrikanty – jsou ve vzorku zastoupeny podobně jako u ostatních vzorků.

Další anomálii vidíme ve vzorku 1, který neobsahuje žádné sulfidy, plnicí roli lubrikantů, ale ani minerály, které jednoznačně působí jako abraziva. Zajímavé je také nejvyšší množství barytu (14 hm.%); zde není zcela jasné, zda baryt přebírá roli lubrikantů nebo abraziv. Vzorek 2 se pak jeví jako zcela průměrný s mírně zvýšeným množstvím pojiva a grafitu, obsahuje průřez všemi fázemi objevujícími se v brzdových destičkách. Vzorek 4 neobsahuje také žádnou výrazně abrazivní fázi. Nalezená měď a antimon jsou zde zastoupené ve formě čisté mědi (3,4 hm.%), mosazi (2,6 hm.%) a jako  $Sb_2S_3$  (5,5 hm.%).

Na základě srovnání výsledků v tab. I a II je jasné vidět, že jen samotné chemické složení bez fázové analýzy je nedostatečné.

Složitě fyzikálně-chemické interakce během třecích (brzdných) procesů mohou dát vzniknout novým sloučeninám s odlišným složením i vlastnostmi<sup>19</sup>. Při teplotách kolem 300 °C, která je běžně dosahována při brzdění<sup>34,41</sup>, začíná tepelná transformace některých složek frikčních materiálů. V rozsahu teplot 300–600 °C nastává transformace sulfidů (např.  $FeS_2$ ,  $Sb_2S_3$ ) nebo kovových materiálů (mosaz, ocel) na oxidy (např.  $FeO$ ). Současně dochází i k téměř úplnému rozložení organické fáze pojidla<sup>19</sup>. Proces degradace fenolformaldehydové pryskyřice může být katalyzován přítomnými kovy a oxidy kovů<sup>46</sup>. Tyto organické sloučeniny mohou být uvolňovány přímo do atmosféry nebo mohou být adsorbovány na pevné částice vzniklé otěrem<sup>21</sup>. Uvolňování těkavých organických sloučenin se zjevně děje také už ve výrobním procesu, během procesu lisování za tepla a následného vytvrzování<sup>42</sup>. Tepelně stabilnější součásti, jako je grafit, zirkon ( $ZrSiO_4$ ) a baryt, významně neinteragují s jinými složkami ani s okolním prostředím<sup>42</sup>.

#### 4.2. Analýza otěrových částic

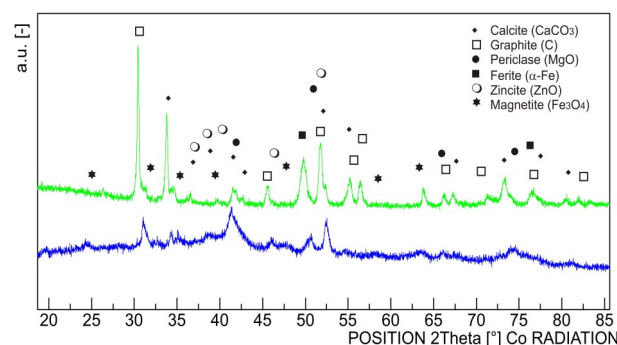
Složení otěrových částic neúplně koresponduje se složením původních frikčních kompozitů. Příkladem jsou

výsledky XRPD analýz pro vzorek frikčního kompozitu a jeho otěrových částic uvedené v tab. III.

Chemická analýza různých vzorků otěrových částic byla prováděna během mikroskopického pozorování SEM/EDX. Prokázal se výskyt železa (40–60 hm.%), kyslíku (15–30 hm.%) a uhlíku (7–25 hm.%). V nízké koncentraci byla pozorována i přítomnost dalších prvků, jako je křemík, vápník, hořčík (v koncentraci kolem cca 3 hm.%) nebo baryum, mangan, zinek, cín (v koncentraci kolem 1 hm.%). Otěrové částice jsou silně nehomogenní a obsah prvků se měnil podle vzorku, místa pozorování a použitého zvětšení.

Srovnání fázového složení frikčního kompozitu a z něho uvolněných otěrových částic poskytuje obr. 3. Z difrakčního záznamu je patrné, že u otěrových částic dochází k úbytku původních fází frikčního kompozitu (grafit, periklas) a k nárůstu podílu oxidů železa, konkrétně magnetitu (o 30 hm.%). Na záznamu pro otěrové částice jsou výrazně širší a méně intenzivní píky, což lze interpretovat jako přítomnost menších částic či zrn a přítomnost amorfni/nanokrystalické složky.

Ke zvýšení obsahu oxidů a hydroxidů železa u otěrových částic dochází díky interakci frikčních kompozitů s brzdovým kotoučem nebo bubnem během brzdění. Tyto součástky jsou vyrobeny hlavně z šedé litiny. Šedá litina je složena z feritu, malého podílu ~2 hm.% cementitu ( $Fe_3C$ ) a 3 hm.% uhlíku ve formě lupinkového grafitu. Obsahuje i stopové množství legujících prvků, jako je mangan, křemík, síra, fosfor<sup>24</sup>.

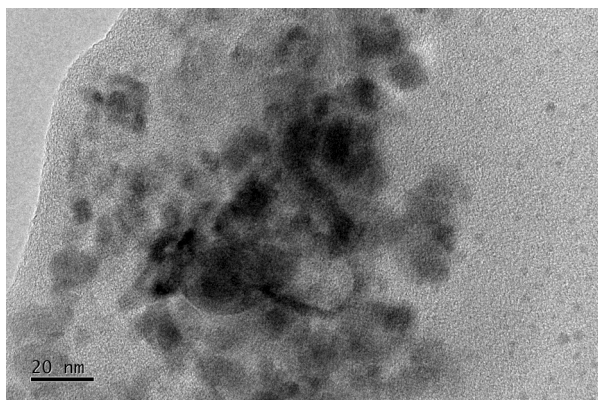


Obr. 3. Srovnání fázové analýzy XRPD pro původní brzdové destičky (zelená, horní) a z nich uvolněné otěrové částice (modrá, spodní). Barevná verze obrázku je dostupná v „on-line“ podobě.

Tabulka III

Srovnání fázového složení (hm.%) frikčního kompozitu a otěrových částic z něho odebraných

Krystalografická fáze	Chemický vzorec	Vzorek	
		kompozit	otěr
Ferit	$\alpha$ -Fe	7	6
Magnetit	$Fe_3O_4$	0	34
Grafit	C	50	25
Kalcit	$CaCO_3$	25	23
Periklas	MgO	8	3
Zinkit	ZnO	10	9



Obr. 4. Detail nanočástic zachycených v uhlíkové matici, transmisní elektronový mikroskop

V závislosti na složení původních frikčních kompozitů můžeme ve vzorcích otěrových částic nalézt oxidy a hydroxidy i karbidy železa (např. magnetit, akaganeit, cementit). K jejich přesnější identifikaci se osvědčilo použití Mössbauerovy spektroskopie (MSA)<sup>12,22,24</sup>. Touto metodou byly identifikovány i nanokrystalické a superparamagnetické oxidy železa<sup>22</sup>. K potvrzení přítomnosti superparamagnetických oxidů bylo provedeno magnetické měření otěrových částic v teplotním rozsahu 2–300 K (cit.<sup>22</sup>).

Pro nejjemnější frakci otěrových částic byla použita kombinace analýz pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) a energeticky disperzní spektrometrie (EDX). Kromě nanokrystalických oxidů železa byly pozorovány i uhlíkové struktury s určitou mírou grafitického uspořádání. Pozorované mezirovinné vzdálenosti jsou přibližně 3,3 Å. Uhlíkové shluky byly dvou typů. Jedny obsahovaly nanočástice oxidů železa (obr. 4), druhé byly bez viditelných nanočástic. Nanočástice zachycené v uhlíkových strukturách byly tvořeny zejména magnetitem, ale byla nalezena i částice, jejíž fázová analýza ukazuje na cementit, jehož zdrojem bude šedá litina brzdového disku. Podobné shluky nanočástic zachycené v matici tvořené uhlíkovými strukturami pozorovali i jiní autoři<sup>12</sup>.

Vysoký obsah různých oxidů železa a cementitu v otěrových částicích ukazuje, že nemohou pocházet jen z frikčních kompozitů. Zejména cementit je důkazem přítomnosti částic pocházejících z brzdného kotouče, protože se ve frikčním kompozitu vůbec nevyskytuje. Navíc rozšířené píky na difrakčním záznamu, magnetické měření a analýza metodou MSA ukazuje na přítomnost velmi malých částic. Tyto malé částice jsou zvláště nebezpečné při vdechnutí, kdy se mohou přes plicní sklípky dostat až do krevního oběhu.

## 5. Závěr

Brzdění automobilů je významným zdrojem otěrových částic, které mají vliv na životní prostředí i lidské zdraví. V nejbližší době, díky neustále rostoucímu tlaku na mobilitu a rychlost transportu, se bude tato situace ještě zhoršovat. Množství uvolňovaných částic závisí na jízdnicích podmínkách (rychlost, aplikovaný tlak) a složení frikčních materiálů.

Otěrové částice jsou tvořené převážně kovy a jejich oxidy. Dominantní je železo a jeho oxidy, ale jsou přítomné různé další prvky a sloučeniny, jako jsou např. měď nebo organická pojiva.

Výzvou do budoucna je proto jak optimalizace systému analýz vzorků, tak i omezení emisí otěrových částic. Redukce otěrových částic může být provedena buď úpravou brzdové soustavy, nebo nalezením frikčního materiálu nového složení.

## LITERATURA

- Gasser M, Riediker M., Mueller L., Perrenoud A., Blank F., Gehr P., Rothen-Rutishauser B.: Part. Fibre Toxicol. 6, 30 (2009).
- Šlachová H., Vlasáková L.: *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2019*, Český hydrometeorologický ústav, Praha 2020.
- Vojtíšek M., ve sborníku: *Konference ČAS 2010*, 18 – 19. 11. 2010, Praha – Czech Republic (Česká aerosolová společnost, ed.), str. 35, Praha 2010.
- Thorpe A., Harrison R. M.: Sci. Total Environ. 400, 270 (2008).
- Valotto G., Rampazzo G., Visin F.: Atmos. Environ. 122, 596 (2015).
- Amato F. a 13 spoluautorů: J. Hazard. Mater. 275, 31 (2014).
- Chan D., Stachowiak G. W.: Proc. Inst. Mech. Eng., Part D 218, 953 (2004).
- Blau P. J.: Technical report ORNL/TM-2001/64. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 2001.
- Tomášek V.: *Frikční kompozity pro brzdové systémy automobilů a metody jejich charakterizace*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Ostrava 2009.
- Hodgson J. T., Darnton A.: Ann. Occup. Hyg. 44, 565 (2000).
- Grigoratos T., v knize: *Non-Exhaust Emissions: An Urban Air Quality Problem for Public Health; Impact and Mitigation Measures* (Amato F., ed.), kap. 4, str. 89. Academic Press, San Diego 2018.
- Kukutschová J., Roubíček V., Mašláň M., Jančík D., Slovák V., Malachová K., Pavlíčková Z., Filip P.: Wear 268, 86 (2010).
- Verma P. C., Menapace L., Bonifanti A., Ciudin R., Gialanella S., Straffelini G.: Wear 322–323, 251 (2015).
- Figi R., Nagel O., Tuchschnid M., Lienemann P., Gfeller U., Bukowiecki N.: Anal. Chim. Acta 676, 46 (2010).

15. Hulskotte J. H. J., Roskam G. D., Denier van der Gon H. A. C.: *Atmos. Environ.* **99**, 436 (2014).
  16. Hjortenkrans D. S. T., Bergback B. G., Haggerud A. V.: *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5224 (2007).
  17. Kukutschová J., Moravec P., Tomášek V., Matějka V., Smolík J., Schwarz J., Seidlerová J., Šafářová K., Filip P.: *Environ. Pollut.* **159**, 998 (2011).
  18. Sanders P. G., Ning X., Dalka T. M., Maricq M. M.: *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4060 (2003).
  19. Klika Z., Tomášek V., Simha Martynková G., Ritz M., Roubíček V., Kratošová G., Slovák V.: *Hutn. Listy* **61**, 62 (2008).
  20. Roubíček V., Raclavská H., Juchelková D., Filip P.: *Wear* **265**, 167 (2008).
  21. Plachá D., Vaculík M., Mikeska M., Dutko O., Peikerová P., Kukutschová J., Mamulová Kutlákova K., Růžičková J., Tomášek V., Filip P.: *Wear* **376**, 705 (2017).
  22. Švábenská E., Roupcová P., Pizúrová N., Schneeweiss O., ve sborníku: *Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials – Research and Application NANOCON 2017*, 18–20 October, Brno, Czech Republic (Tanger, ed.) str. 704, Ostrava 2017.
  23. Vasconcellos M. A. Z., Hinrichs R., da Cunha J. B. M., Soares M. R. F.: *Wear* **268**, 715 (2010).
  24. Švábenská E., Roupcová P., Schneeweiss O., ve sborníku: *Conference Proceedings, 7th International Conference on Nanomaterials – Research and Application NANOCON 2015*, 14–16 October, Brno (Tanger, ed.) str. 548, Ostrava 2015.
  25. Valotto G., Rampazzo G., Visin F., Gonella F., Cattaruzza E., Glisenti A., Formenton G., Tieppo P.: *Atmos. Environ.* **122**, 596 (2015).
  26. Ingo G. M., D'Uffizi M., Falso G., Bultrini G., Padeletti G.: *Thermochim. Acta* **418**, 61 (2004).
  27. Franco V., Kousoulidou M., Muntean M., Ntziachristos L., Hausberger S., Dilara P.: *Atmos. Environ.* **70**, 84 (2013).
  28. Grigoratos T., Martini G.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 2491 (2015).
  29. Adamiec E., Jarosz-Krzemińska E., Wieszała R.: *Environ. Monit. Assess.* **188**, 369 (2016).
  30. Beji A., Deboudt K., Khardi S., Muresan B., Flament P., Fourmentin M., Lumière L.: *Transp. Res., Part D* **81**, 102290 (2020).
  31. Lawrence S., Sokhi R., Ravindra K., Mao H., Prain H. D., Bull I. D.: *Atmos. Environ.* **77**, 548 (2013).
  32. Dousova B., Lhotka M., Buzek F., Cejkova B., Jackova I., Bednar V., Hajek P.: *Sci. Total. Environ.* **702**, 134642 (2020).
  33. Werkenthin M., Kluge B., Wessolek G.: *Environ. Pollut.* **189**, 98 (2014).
  34. Garg B. D., Cadle S. H., Mulawa P. A., Groblicki P. J., Laroo C., Parr G. A.: *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4463 (2000).
  35. Nosko O., Olofsson U.: *Wear* **374–375**, 92 (2017).
  36. Hagino H., Oyama M., Sasaki S.: *Atmos. Environ.* **131**, 269 (2016).
  37. Boogaard H., Kos G. P. A., Weijers E. P., Janssen N. A. H., Fischer P. H., van der Zee S. C., de Hartog J. J., Hoek G.: *Atmos. Environ.* **45**, 650 (2011).
  38. Wahlström J., Olofsson U.: *Proc. Inst. Mech. Eng., Part D* **229**, 747 (2015).
  39. Varrica D., Bardelli F., Dongarrà G., Tamburo E.: *Atmos. Environ.* **64**, 18 (2013).
  40. Saerens A., Ghosh M., Verdonck J., Godderis L.: *Int. J. Environ. Res. Public Health* **16**, 4474 (2019).
  41. Straffelini G., Ciudin R., Ciotti A., Gialanella S.: *Environ. Pollut.* **207**, 211 (2015).
  42. Kukutschová J., Filip P., v knize: *Non-Exhaust Emissions: An Urban Air Quality Problem for Public Health; Impact and Mitigation Measures* (Amato F., ed.), kap. 6, str. 123, Academic Press, San Diego 2018.
  43. Gietl J. K., Lawrence R., Thorpe A. J., Harrison R. M.: *Atmos. Environ.* **44**, 141 (2011).
  44. Beddows D. C. S., Dall'Osto M., Olatunbosun O. A., Harrison R. M.: *Atmos. Environ.* **129**, 167 (2016).
  45. Knoflíček M.: *Středoškolská odborná činnost: Vliv solných roztoků na brzdové obložení*, Střední průmyslová škola chemická Brno, Brno 2019.
  46. Křístková M., Filip P., Weiss Z., Peter R.: *Polym. Degrad. Stab.* **84**, 49 (2004).
- E. Švábenská and P. Roupcová** (*Institute of Physics of Materials, the Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Brno*): **Hidden Hazard of Wear Particles**
- Intensifying the mobility and the increase of the number of vehicles give rise to a larger amount of particles released by the brake abrasion. The particles, containing various elements and substances hazardous for some organisms, get subsequently into the air and the environment along busy roads. The aim of this review article is to provide information on both the composition of friction composites and transport-related emissions. The article is focused mainly on the wear particles released from brakes, but also on methods used to identify the source of the polluting particles are discussed.
- Keywords: brake pads, friction materials, wear particles, analysis
- Švábenská E., Roupcová P.: *Chem. Listy* **116**, 228–234 (2022).
  - <https://doi.org/10.54779/chl20220228>