



seit 1558

Friedrich Schiller Universität Jena
Institut für Geowissenschaften

Diplomarbeit

Phasenbestand und Mikrostruktur von Reibfilmen auf
Bremsscheiben in Abhängigkeit von der thermischen
Beanspruchung.

ausgeführt an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Berlin

unter der Anleitung von Dr. Ing. Werner Österle

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom Mineraloge

durch

Sebastian Simon

Mat.Nr.: 66438

Gutachter: Prof. Dr. Falko Langehorst

Zweitgutachter: Prof. Dr. Klaus Heide

März 2009

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, März 2009

Danksagungen

Die Bearbeitung der vorliegenden Diplomarbeit erfolgte an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin (BAM) in der Fachgruppe „Struktur und Gefüge von Werkstoffen“ und in Kooperation mit der Firma HONEYWELL BREMSBELAG GMBH Hamburg. Das Thema der Diplomarbeit ist eine Teilaufgabe des DFG Projektes „Charakterisierung von Zuständen des Tribosystems Bremsbelag - Brems Scheibe, anhand mikroskopischer und mikroanalytischer Untersuchungen von Reibschichten und Reibfilmen.“ Für die Organisation und die fachliche Unterstützung möchte ich mich im besonderen bei Herrn Dr. Ing. Werner Österle bedanken. Mein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern Heidemarie Rooch, Wolfgang Gesatzke, Marko Szuggars und Romeo Saliwan-Neuman, die mich bei meiner Arbeit tatkräftig unterstützt haben. Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich beim ADOLF-MARTENS-FONDS E. V. für das zu Verfügung gestellte Stipendium bedanken. Zu guter Letzt gilt mein außerordentlicher Dank meiner Familie, ohne deren moralische und finanzielle Unterstützung mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Diplomarbeit ist die Untersuchung des Phasenbestands und der Mikrostruktur von Reibfilmen auf Bremsscheiben in Abhängigkeit von der thermischen Beanspruchung. Dazu wurde der unbeanspruchte Bremsbelag zuerst mittels Licht- und Elektronenmikroskopie dargestellt und chemisch charakterisiert. Die Bremsversuche führte HONEYWELL-JURID mit einem Dynamometer durch. Aus den dabei erzeugten Beanspruchungen resultieren verschiedene maximale Temperaturen (320 °C, 650 °C). Mit Hilfe einer neu entwickelten Präparationmethode war es möglich Reibfilmfragmente in einer Ebene parallel zur Oberfläche zu untersuchen und somit einen größeren Bereich, als bei bisher durchgeführten Querschnittsuntersuchungen, im TEM qualitativ zu beschreiben. Es zeigt sich, dass die Reibfilmzusammensetzung von der thermischen Beanspruchung abhängt. Bei niedrigen Temperaturen dominieren zerkleinerte Belagsbestandteile den Reibfilm und bei hohen Temperaturen hauptsächlich Magnetit, als Oxidationsprodukt der Scheibe.

Abstract

Subject of this diploma thesis is the investigation of chemical and microstructural changes of surface films on brake discs as a function of temperature. Since such films are formed by wear debris compaction, it was important to characterize the chemical composition and distribution of brake pad constituents first, using light and electron microscopy. The braking tests were performed by HONEYWELL-JURID by utilising a dynamometer. The test procedures lead to different maximum temperatures (320 °C, 650 °C). With a newly developed preparation method, it was possible to study the film fragments in plan view. Thus a larger area than previously could be describe qualitatively by TEM. It turns out that the chemical and microstructural changes depend on the thermal history. At low temperatures the crushed pad components dominate the wear debris films and at high temperatures the film mainly contains magnetite as an product of oxidation at the disc surface.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
1.1. Einführung in die Thematik	5
1.2. Stand der Forschung	6
1.2.1. Bremsen-Werkstoffe	6
1.2.2. Reibfilm-Charakterisierung	7
1.3. Fragestellung	9
2. Methodik	10
2.1. Bremsversuche	10
2.2. Präparation der Reibfilme	13
2.2.1. Ritzversuche	13
2.2.2. Mikromanipulator	14
2.3. Charakterisierung des Bremsbelags	15
2.3.1. Auflichtscan	15
2.3.2. Auflichtmikroskopie	16
2.3.3. Rasterelektronenmikroskopie	16
2.4. Transmissionselektronenmikroskopie	17
3. Ergebnisse	18
3.1. Untersuchung des Bremsbelags	18
3.1.1. Auflichtscan des Bremsbelags	18
3.1.2. Auflichtmikroskopie des Bremsbelags	18
3.1.3. REM-Untersuchung des Bremsbelags	19
3.2. Untersuchung des Reibfilms	26
3.2.1. Reibfilm der Scheibe 149413 – $T_{\max} = 320 \text{ }^\circ\text{C}$	26
3.2.2. Reibfilm der Scheibe 149856 – $T_{\max} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$	32
3.2.3. Reibfilm der Scheibe 152763 – Abbruch nach $T_{\max} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$	37
4. Diskussion	41
4.1. Charakterisierung des Bremsbelags	41
4.2. Charakterisierung des Reibfilms	42
5. Zusammenfassung	47
6. Literaturverzeichnis	48
A. Verwendete Strukturdaten	52

1. Einleitung

1.1. Einführung in die Thematik

Die Entdeckung des Rades um ca. 3500 v. Chr. eröffnete den Menschen neue Möglichkeiten sich fort zu bewegen und Güter zu transportieren. Bedingt durch den Antrieb mit Tieren, waren am Anfang die erreichten Geschwindigkeiten der Fortbewegungsmittel relativ gering. Durch Zunahme der Geschwindigkeiten und der Masse an transportierten Gütern wurde eine Verzögerungseinrichtung, spätestens mit der Entwicklung des Automobils am Anfang des 19. Jahrhunderts, unbedingt nötig. Jedes Fahrzeug verfügt heute über eine Verzögerungseinrichtung, die in den meisten Fällen eine Kombination aus Bremsscheibe und Bremsbelag darstellt. Durch das mechanische Anpressen des Belages an die Scheibe entsteht Reibung an der Kontaktfläche, welche das Fahrzeug verzögert. Die Bremseinrichtung im Automobil muss Eigenschaften wie einen hohen und stabilen Reibungskoeffizienten, eine geringe Verschleißrate, möglichst wenig Geräuschemission und hohen Komfort beim Bremsen erfüllen.[1] Aufgrund der schnellen Entwicklung des Automobils im letzten Jahrhundert, wurde auch die Entwicklung der Bremseinrichtungen und -materialien stark vorangetrieben um die wachsenden Geschwindigkeiten und transportieren Massen zu bewältigen.[2] Einer der wichtigsten Bestandteile der Bremsbeläge waren Asbestfasern. Aufgrund der Kanzerogenität¹ der Asbestfasern wurden sie als Bestandteil von Bremsbelägen verboten. Nach dem Verbot in den Siebziger Jahren florierte die Entwicklung von neuen Asbestfreien Organischen Bremsbelägen (NAO), die bis heute anhält.[3]

¹kanzerogen; lat. krebserzeugend

1.2. Stand der Forschung

1.2.1. Bremsen-Werkstoffe

Zu den Bremswerkstoffen zählen einerseits die Bremsscheiben und andererseits die Bremsbeläge. Da die Bremsscheiben meist aus perlitischem Gusseisen mit Lamellengraphit bestehen, werden sie im Folgenden nicht weiter behandelt. Der Bremsbelag wiederum stellt einen komplex zusammengesetzten Kompositwerkstoff aus verschiedenen Ausgangskomponenten dar. Je nach Einsatzgebiet des Bremsbelages, muss das Bremsmaterial verschiedene Eigenschaften erfüllen. Dazu werden derzeitig zirka 2000 verschiedene Materialien eingesetzt. Die einzelnen Komponenten werden nach ihren Funktionen im Belag in verschiedene Klassen unterteilt. Dabei unterscheidet man je nach Korngröße im makroskopischen Maßstab die Verstärkungskomponenten, Reibungsstabilisatoren und im mikroskopischen Maßstab die Füllstoffe, Festschmierstoffe, Abrasivstoffe und Bindemittel. Einige der Komponenten können dabei mehrere Aufgaben während des Bremsvorgangs übernehmen. Um die Rolle der einzelnen Bestandteile im Bezug auf Reibungs- und Verschleißverhalten besser verstehen zu können, ist nicht nur die Zusammensetzung sondern auch die Morphologie, die Verteilung und die Korngröße entscheidend.[4] Im Folgenden werden die Funktionsklassen erklärt und einige Komponenten exemplarisch aufgeführt, ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erfüllen. Zu den größeren Bestandteilen die man bereits mit bloßem Auge erkennen kann, gehören die Metallfasern aus Kupfer (Cu), Messing (CuZn) oder Stahl (Fe). Ihre Aufgabe ist die Verstärkung des Bremsbelags und die Wärmeabfuhr von der Oberfläche in den Belag hinein.[5] Teilweise kann Kupfer auch die Funktion eines Festschmierstoffes, aufgrund der geringen Härte und der hohen Duktilität², übernehmen. Ein weiterer makroskopischer Bestandteil der immer wieder Verwendung findet ist der Graphit (C), der zu den Reibungsstabilisatoren gehört. Durch seine geringe Härte und die kristallographisch vordefinierten Gleitebenen, dient er bei niedrigen Temperaturen als festes Gleitmittel zwischen Scheibe und Belag. Dies garantiert einen gleichmäßigen Reibungskoeffizienten und somit eine effizientere, vibrationsfreie und komfortablere Bremsung. Dadurch wird der Verschleiß auf der Bremsscheibe und dem Bremsbelag bei hohen Temperaturen reduziert.[6] Zu den Komponenten, die sich mit bloßem Auge nicht mehr auflösen lassen, zählen die Füllstoffe, welche eingesetzt werden um das nutzbare Volumen und die Dichte der Bremsbeläge zu erhöhen. Dabei verhält sich der Füllstoff während der Bremsung relativ inert. Füllstoffe wie Barit (BaSO_4) sind thermisch stabil und reduzieren den Verschleiß der Scheibe.

²ducere; lat. ziehen, führen, leiten

Billigere Füllstoffe wie Gips (CaSO_4) sind thermisch weniger stabil und zersetzen sich relativ schnell. Neben den Sulfaten werden auch Mineralfasern (Steinwolle) oder Aramidfasern als Füllstoffe eingesetzt, welche zusätzlich den Belag stabilisieren und die Effizienz erhöhen.[7, 8, 9] Neben dem Graphit finden auch andere Festschmierstoffe, wie Berndtit (SnS_2) Einsatz in den Bremsbelägen. Aufgrund der ausgeprägten Schichtstruktur ist er hervorragend als Gleitmittel bei hohen Temperaturen geeignet. Da einige andere Nebengruppenmetalle ähnliche Kristallstrukturen in Kombination mit Schwefel ausbilden, eignen sich auch Verbindungen wie Molybdänit (MoS_2), Tungstenit (WS_2) oder Stibnit (Sb_3S_2) als Festschmiermittel.[6, 10] Bedingt durch die Toxizität³ einiger Schwermetalle, findet heute nur noch Berndtit und Molybdänit Verwendung in den Bremsbelägen. Zu den Abrasivstoffen zählen Komponenten mit einer hohen Zähigkeit, thermischen Beständigkeit und Moh'schen Härte größer sechs. Durch ihre abrasiven Eigenschaften halten sie die Kontaktfläche sauber und sorgen für eine entsprechende Passung. Ihre Aufgabe ist zu dem die Verfeinerung des Reibfilmgefüges durch Mahlprozesse, ähnlich dem in einer Kugelmühle. Zu der Gruppe der Abrasivstoffen zählen Metalloxide wie Korund (Al_2O_3)[7], Zirkon (ZrSiO_4)[10, 11], Baddeleyit(ZrO_2) oder Quarz (SiO_2)[12, 13]. Die zuvor aufgezählten Komponenten werden mit Hilfe eines Bindemittel zusammen gehalten. Bei NAO-Belägen findet vorwiegend Phenolharz Verwendung.[14] Bei hohen Temperaturen, kann es jedoch zur Zersetzung der Bindephase kommen. Dieser Effekt wird durch Aufspalten der dreidimensionalen Vernetzung der Polymere hervorgerufen.[15] Um diesen Effekt zu reduzieren finden meist modifizierte Phenolharze Verwendung. Dazu werden die Bindungseigenschaften und damit die Temperaturresistenz mit Hilfe von Hydroxytoluolen, Epoxyden, etc. modifiziert.[16]

1.2.2. Reibfilm-Charakterisierung

Anfang der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts erwachte das Interesse der Tribologen an dem elementaren Ereignis der Reibfilmbildung. Grundlegende Arbeiten zum Mechanismus der mechanischen Reibfilmbildung stammen von Godet und Jacko et al. Darin beschreiben sie die Bildung des Reibfilms als Kombination von Abrasion und Verdichtung der abgetragenen Verschleißpartikel.[17, 18] Die Analysemethoden beschränkten sich am Anfang auf Oberflächenuntersuchungen. Mit Hilfe von Auflichtmikroskopie (AM), Photoemissionsspektroskopie (XPS) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysierten Wirth et. al. die chemische Zusammensetzung des Reibfilms auf Bremsscheibe bzw. Bremsbelag und kamen zum Schluss, dass der Film sich aus zerkleinerten Partikeln

³toxikón; griech. Giftigkeit

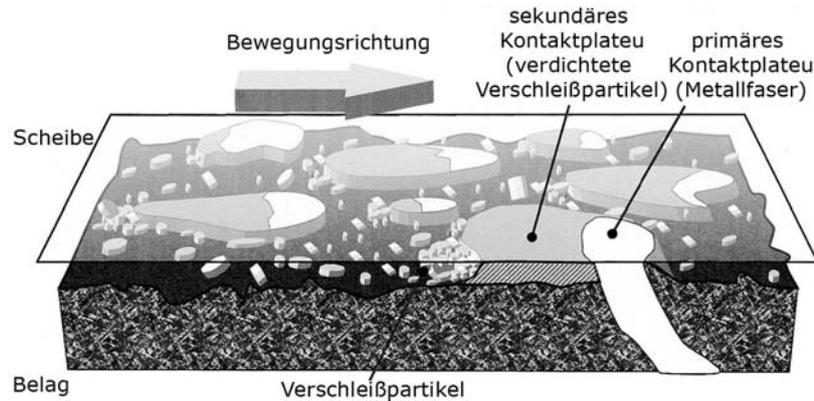


Abbildung 1.1.: Schema des Kontaktbereiches nach Eriksson [22], Zwecks besserer Visualisierung wurde die Bremscheibe durch eine Glasplatte ersetzt.

vom Bremsbelag und Eisenoxiden der oxidierten Bremscheibe zusammensetzt. Dabei wurde die Abhängigkeit der Reibfilmzusammensetzung vom Druck und der thermischen Beanspruchung untersucht. Es zeigte sich, dass der Reibungskoeffizient nicht von der Topographie oder der Dicke, sondern von der Zusammensetzung des Reibfilms beeinflusst wird.[19, 20] Um die Topographie der Kontaktfläche und die Vorgänge beim Bremsen besser verstehen zu können, stellten Eriksson et. al. systematische Untersuchungen der Kontaktbereiche (Plateaus) auf den Bremsbelägen mit Hilfe von konfokaler Laser-Raster-Mikroskopie (CLSM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) an. Diese Untersuchungen führten zu einem allgemein anerkannten Modell der Reibfilmbildung auf den Bremsbelägen, in dem die sekundären Kontaktplateaus durch Kompaktion und Sinterung der Verschleißpartikel an den harten Bestandteilen wie Metallfasern im Bremsbelag entstehen (Abbildung 1.1). Die Autoren beschreiben das Fading⁴, das bei Überbeanspruchung der Bremse auftreten kann, als Abrasion des gesamten Films.[21, 12, 22, 23] Durch den Einsatz höher auflösender Untersuchungsmethoden war es möglich, das Modell der Reibfilmbildung weiter zu verfeinern. Österle et. al. beschäftigen sich deshalb mit der chemischen und mikrostrukturellen Veränderung der Verschleißpartikelfilme auf den Bremsbelägen und stellte Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), REM und Raman-Spektroskopie (RS) an. Um den Einfluss der Bremscheibe, welche immer aus Gusseisen besteht, besser verstehen zu können, fanden Bremsbeläge ohne Eisenspäne Verwendung.[24] Mit Hilfe einer Diamantsäge präparierten Filip et. al. einen Querschnitt des Reibfilms auf dem Bremsbelag und untersuchte diesen mit Hilfe

⁴fading; engl. Abnahme; Als Fading wird die Abnahme des Reibungskoeffizienten bei hohen Temperaturen bezeichnet.

von TEM und REM. Sie kamen zu dem Schluss, dass sich die chemische Zusammensetzung des Films signifikant von der Gesamtzusammensetzung des Belags unterscheidet. Die Zusammensetzung hängt stark von der Oberflächen- und der mechanischen gespeicherten Energie der Verschleißpartikel ab, ebenso spielt die Korngröße eine entscheidende Rolle für die Bildung.[25] Aufgrund einer neuen Präparationsmethode, der fein fokussierenden Ionenstrahltechnologie (FIB) war es möglich, dünne planparallele Querschnittslamellen für die TEM-Untersuchung zu präparieren.[26] Damit lies sich erstmals der Schichtaufbau der Reibfilme darstellen und untersuchen. Des Weiteren war es möglich mit Hilfe der Ionenstrahlinduzierten Sekundärelektronen auch Kontaktplateaus auf der Oberfläche, die topographisch kaum auftauchen, zu untersuchen.[27] Die TEM-Untersuchung erlaubt genauere Messung der Schichtdicke und Identifizierung einzelner Phasen, bei hoher Vergrößerung, anhand von Elektronenbeugung und Energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie (EDX).[28, 26, 29] Durch Computermodellierung der Reibereignisse von verschiedenen Bremsbelag-Bremsscheibe-Paarungen war es möglich, die Erkenntnisse über die Vorgänge der Reibfilmbildung weiter zu vertiefen. Die dabei erzielten Ergebnisse verifizieren die real auftretenden Phänomene relativ gut.[30, 29]

1.3. Fragestellung

Gegenstand der bisherigen Untersuchungen waren die Reibfilme, die sich auf den Oberflächen der beanspruchten Bremsbeläge und Bremsscheiben bilden. Dabei erfolgten die Untersuchungen mit Hilfe von Oberflächenanalysenverfahren wie CLSM, REM oder AM und die chemischen Quantifizierungen der Phasen mittels RFA, RS oder REM mit EDX. Erst durch den Einsatz der FIB war es möglich, Querschnitte vom Reibfilm auf der Scheibe und dem Belag für die TEM-Untersuchung zu präparieren. Dabei ist die Herstellung einer Querschnittslamelle zeitaufwendig und man kann nur einen kleinen Bereich des Films untersuchen. Im ersten Teil der Diplomarbeit wird die Entwicklung eines Verfahrens dargestellt, welches es erlaubt den Reibfilm von der Scheibe schnell lokal abzulösen und auf einen TEM-Netzchen⁵ für die TEM-Untersuchungen zu platzieren. Dadurch war es möglich einen größeren Bereich des Films qualitativ zu untersuchen. Ziel der Arbeit ist, erstens die Entstehung der Reibfilme aus Bestandteilen von Bremsbelag und Bremsscheibe zu verstehen und zweitens einen möglichen Einfluss der Beanspruchungsgeschichte auf den Phasenbestand und das Gefüge der Reibfilme zu untersuchen.

⁵TEM-Netzchen bestehen meist aus Kupfer oder Nickel mit einem Kohlenstofffilm zwischen den Stegen.

2. Methodik

2.1. Bremsversuche

Die Durchführung der Bremsversuche erfolgte in Glinde, bei der Firma HONEYWELL-JURID BREMSBELAG GMBH einer Tochterfirma der HONEYWELL INTERNATIONAL INCOPERATION. Glinde ist die größte Fertigungsstätte für Bremsmaterialien in Europa. Ihre Entwicklungsabteilung hat für die BAM die Versuche an einem Dynamometer ¹ (Abbildung 2.1) durchgeführt. In der Innenansicht (a) des Dynamometers ist in der Mitte die verwendete Scheibe zu sehen, auf der rechten Seite des Bildes der Bremssattel mit dem verwendeten Bremsbelag und der Hydraulikleitung. Im linken Teil ist das Rohr für die Absaugung der emittierten Partikel zu erkennen. Die Außenansicht (b) zeigt den Dynamometer mit montierter Felge. Das Funktionsprinzip des Dynamometers ist das eines Reibungskraftmessers. Durch senkrecht hydraulisches Anpressen F_N der Bremsbeläge an die Scheibe wird diese verzögert. Die Bremsscheibe dreht sich dabei mit definierter Geschwindigkeiten und Drehmoment. Durch die bremsende Kraft der Reibung F_B an den mikroskopisch rauen Kontaktflächen, lässt sich der Reibungskoeffizient für die Gleitreibung μ_R ermitteln. Die Haftreibung kann dabei vernachlässigt werden, da sich die beiden Kontaktflächen während der Berührung bereits in relativer Bewegung zueinander befinden.

$$\mu_R = \frac{F_B}{F_N}$$

Die dabei entstehende thermische Belastung wird am Scheibenring, mit einem Temperatursensor ca. 2 mm unterhalb der Oberfläche, gemessen. Abhängig vom Testprogramm finden unterschiedliche Konfigurationen der Bremsversuche Verwendung. Das Staubprogramm ($T_{\max} = 320 \text{ °C}$) wird mit Felge gefahren (Abbildung 2.1 b), um möglichst reale Bedingungen für die Partikelemission zu simulieren (Abbildung 2.2). Dabei sollen Bedingungen, wie sie im Straßenverkehr alltäglich auftauchen, simuliert werden. Dabei wird

¹dynamis; griech. Kraft

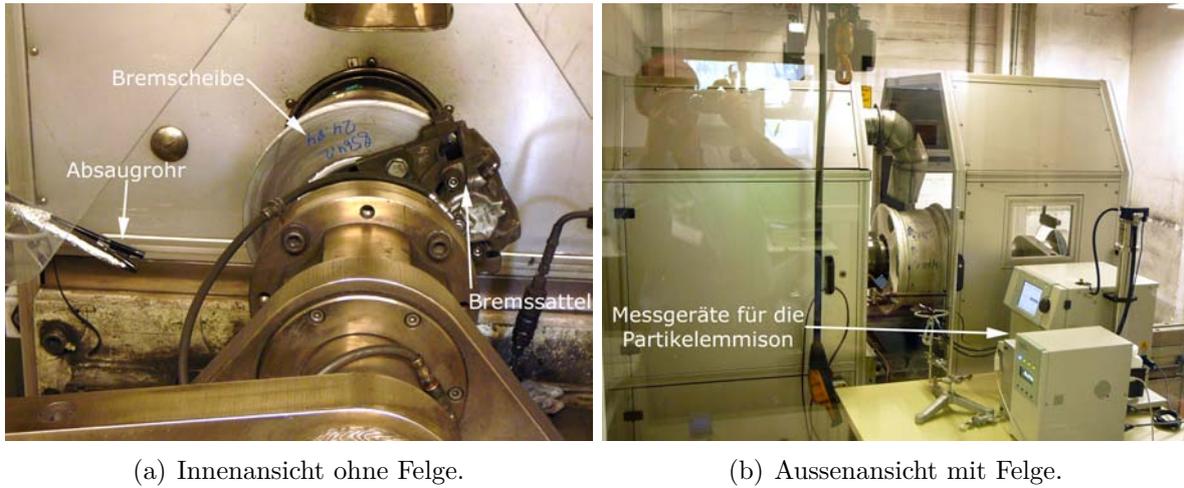


Abbildung 2.1.: Dynamometerstand der Forschungsabteilung von Jurid.

Tabelle 2.1.: Auflistung der Scheibennummern mit jeweiliger Beanspruchung.

Scheibenummer	Testprogramm	T_{\max}
149413	Staubprogramm	320 °C
149856	Extremprogramm	650 °C
152763	Abbruch nach T_{\max}	650 °C

die Temperatur von Bremsung zu Bremsung schrittweise gesteigert. Für das volle Testprogramm mit Extrembeanspruchung ($T_{\max} = 650 \text{ °C}$) wird der Versuch ohne Felge (Abbildung 2.1 a) durchgeführt. In diesem Messprogramm wird die Charakteristik des Bremsbelags untersucht. Dazu werden verschiedene Situationen, die der Bremsbelag verkraften muss, simuliert (Abbildung 2.3). Die Bedingungen reichen dabei von Normal- bis zu Extremsituationen, wie sie bei Vollbremsungen auf Autobahnen oder langen Talfahrten auftreten können und soll durch mehrere Bremszyklen hintereinander das Fading und die Erholung des Reibungskoeffizienten überprüfen. Bei vollständigem Testprogramm wird die angegebene Maximaltemperatur nur zeitweise erreicht. Der untersuchte Endzustand stellt immer eine Mischung aus verschiedenen Bedingungen dar. Um den Reibfilm, der sich während der maximalen Belastung bildet zu charakterisieren, wurde der Bremsversuch für den dritten Zustand nach dem Erreichen der Maximaltemperatur von 650 °C abgebrochen. In Tabelle 2.1 sind zur besseren Übersicht die beanspruchten Scheiben mit jeweiliger Temperatur und Nummer gelistet.

2. Methodik

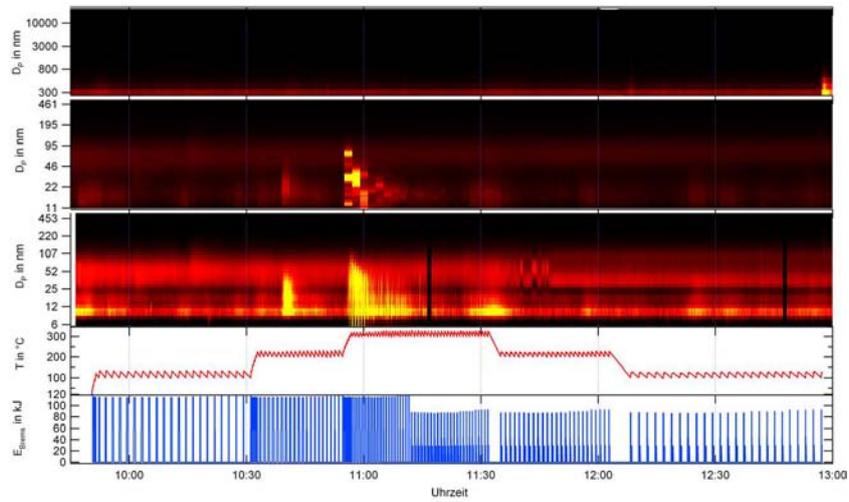


Abbildung 2.2.: Beispiel einer Partikelemission während des Staubprogramms.

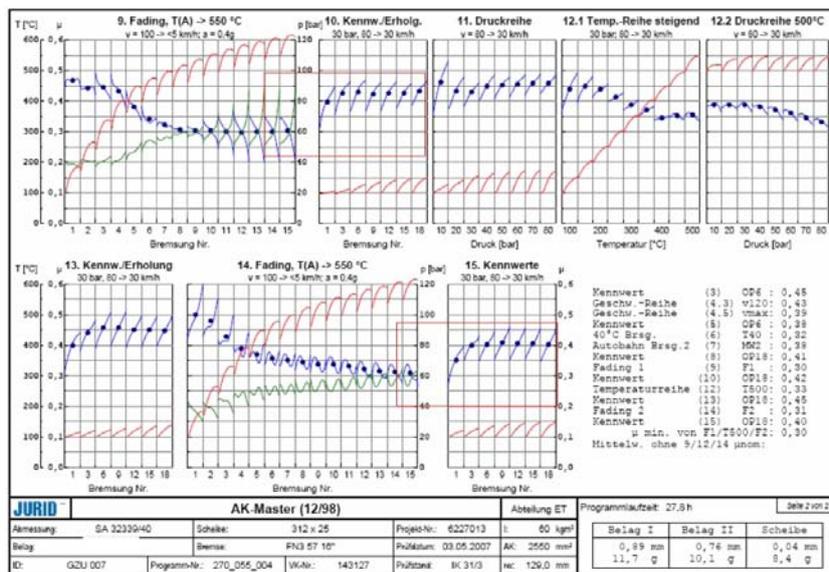
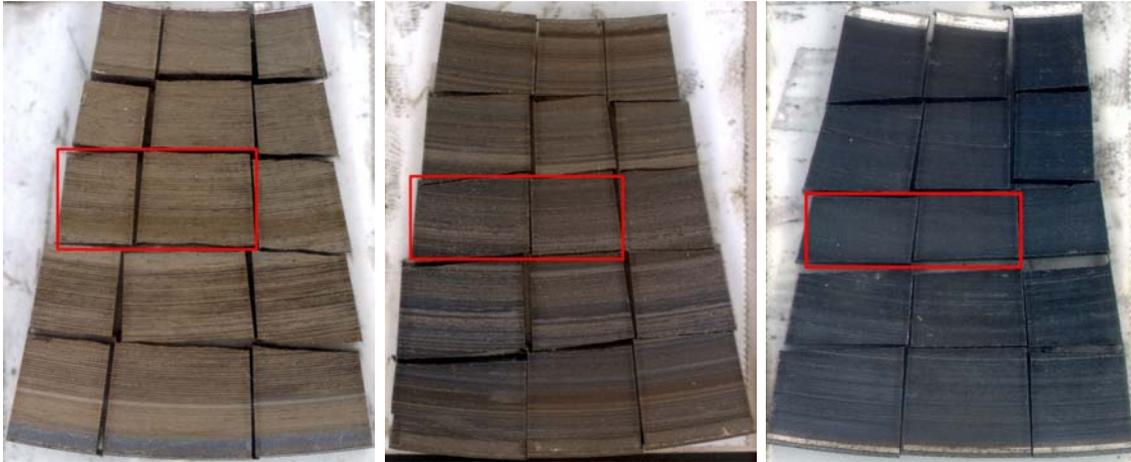


Abbildung 2.3.: Beispiel eines Ausschnittes aus dem Komplettprogramm.



(a) Scheibe 149413, Staubprogramm (b) Scheibe 149856, Extremprogramm (c) Scheibe 152763, Abbruch nach T_{\max}

Abbildung 2.4.: Die für die Untersuchungen verwendeten Probestücke.

2.2. Präparation der Reibfilme

Um den Reibfilm für die weiteren Untersuchungen vorzubereiten, wird aus der Lauffläche der Scheibe ein Segment heraus getrennt, welches im Anschluss in ca. 1,5 x 1,5 x 1 cm große Stücke zerlegt wird. Um Kontaminationen oder zusätzliche thermische Beanspruchung beim Schneiden zu vermeiden, findet eine langsam laufende Bandsäge ohne Bohremulsions-Kühlung Verwendung. Die für die Untersuchungen ausgewählten Stücke sind in Abbildung 2.4 durch ein rotes Rechteck gekennzeichnet. Gut zu erkennen sind die unterschiedlichen Färbungen der Reibfilme.

2.2.1. Ritzversuche

Der Grundaufbau des SCRATCHTESTERS ST3001 ist im Wesentlichen der einer Rockwell-Härteprüfapparatur, mit dem Unterschied das der Auflagetisch horizontal beweglich angeordnet ist und die Zustellung der Kraft von oben erfolgt. So kann man Ritzspuren mittels einer Diamantspitze, auf der Scheibenoberfläche, mit definierter Auflast erzeugen. Normalerweise findet der Scratchtester bei der Untersuchung von Haftung und Schichtversagen von Oberflächenfilmen und Beschichtungen Verwendung. Durch die Steuerung der Auflast ist es möglich sich an den Bereich heranzutasten, in dem der Reibfilm sich

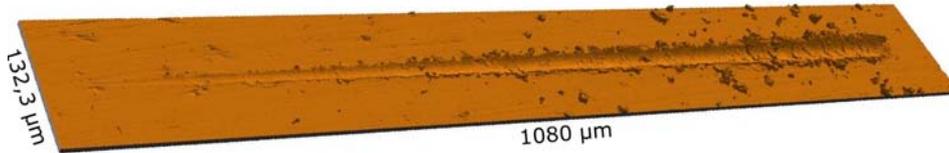


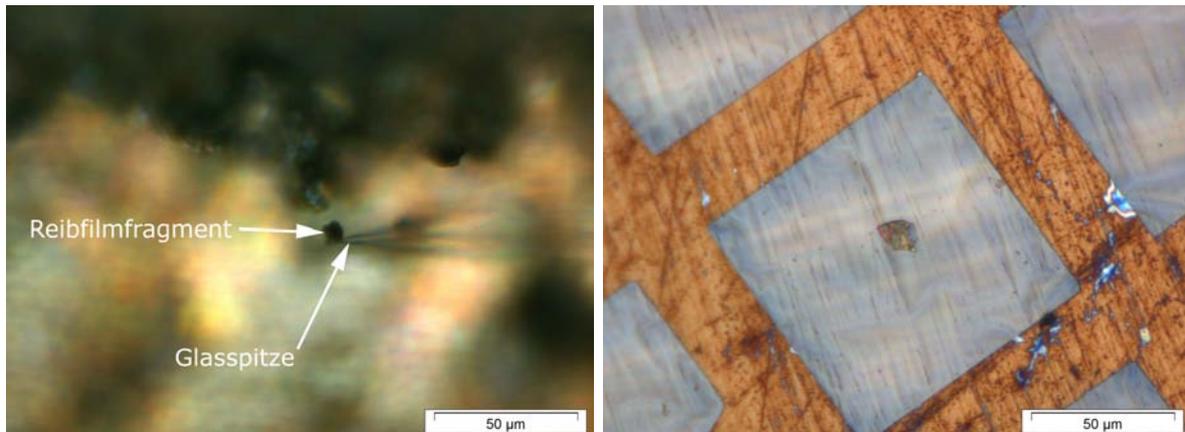
Abbildung 2.5.: 3-D Ritzspur mit steigender Auflast.

ablöst. Aufgrund unterschiedlich dicker Reibfilme auf den Bremscheiben ist der Bereich des Ablösens selten gleich. Deswegen werden die Scratchversuche immer mit steigender Auflast gefahren. Mit dieser Methode kann garantiert werden, dass genau der Bereich, in dem sich der Film von der Bremscheibe löst, getroffen wird. In Abbildung 2.5 ist exemplarisch eine Kratzspur mit steigender Auflast von 3 N bis 60 N gezeigt. Diese 3D-Darstellung wurde mittels Weißlichtinterferenzmikroskopie aufgenommen. Dabei erkennt man in der Mitte des Bildes den Bereich in dem sich der Reibfilm beginnt abzulösen. Nach einigen Vorversuchen erwies sich der Bereich von 30 N bis 60 N als optimal für die Herstellung der Kratzspuren auf den Bremscheiben. Um genügend Fragmente abzulösen, werden pro Scheibenstück drei Kratzer parallel und drei senkrecht zur Laufrichtung mit einem Abstand von 3 mm erzeugt.

2.2.2. Mikromanipulator

Die Präparation der Fragmente erfolgte mit Hilfe des Auflichtmikroskopes MITUTOYO ULTRAPLAN FS 110 und dem daran angeschlossen Mikromanipulator der Firma NARISHIGE. Der Mikromanipulator ermöglicht es, mittels einer feinen Glasspitze², Objekte unter dem Auflichtmikroskop zu bewegen oder aufzunehmen. Die Übertragung der Handbewegungen erfolgt dabei mit Hilfe einer Hydraulik, die feine Bewegungen der Glasspitze in alle drei Raumrichtungen zulässt. Um Fragmente für die TEM-Untersuchung aufzunehmen, untersucht man zunächst die Ritzspuren auf kleine Fragmente, die am Rand der Ritzspur liegen. Da es für die TEM-Untersuchung essentiell ist möglichst dünne Proben zu erhalten, orientiert man sich an der Helligkeit und eventuell an den Interferenzfarben der Reibfilmfragmente (Abbildung 2.6 b). Je dunkler die Fragmente im Auflichtmikroskop erscheinen desto dicker sind sie. Es wird also versucht möglichst dünne und kleine Proben mit dem Mikromanipulator aufzunehmen (Abbildung 2.6 a). Des Weiteren ist anzustreben die Proben möglichst nah am Rand der Ritzspur zu entnehmen, um sicher

²Durchmesser der Spitze ca. 200 nm.



(a) Aufnahme des Partikels.

(b) Partikel auf dem Grid.

Abbildung 2.6.: Präparation des Reibfilms mittels Mikromanipulator.

zu gehen, dass es sich bei der Probe um den Reibfilm handelt. Um die Wahrscheinlichkeit eines durchstrahlbaren Partikels für die Untersuchung zu erhöhen, werden mehrere Partikel auf dem TEM-Netzchen platziert. Da die Proben magnetisch sein können (Magnetit), werden sie für die TEM-Untersuchung mit einem weiteren Netzchen abgedeckt. Dies ist nötig, da die Adhäsion zwischen Partikel und Folie nicht ausreicht, um die Partikel vor der magnetischen Anziehung durch den Polschuh zu bewahren.

2.3. Charakterisierung des Bremsbelags

Um den Bremsbelag mit den beteiligten Bestandteilen vor der Beanspruchung zu charakterisieren, fanden verschiedene Methoden Verwendung. Die Auflistung der verwendeten Methoden erfolgt vom makroskopischen zum mikroskopischen Maßstab. Dazu wurde der Belag zuerst zerteilt und im Anschluss die Oberfläche geschliffen und poliert, um für die weiteren Untersuchungen eine glatte, kontaminationsfreie Oberfläche zu schaffen.

2.3.1. Auflichtscan

Die Oberfläche des Bremsbelags wurde mit einem hochauflösenden Scanner der Firma AGFA eingescannt. Die Oberfläche wird dabei detailgetreu und ohne Verzerrungen dar-

gestellt. Durch eine Abtastrate von bis zu 10.000 dpi, können selbst kleinste Details dargestellt werden.

2.3.2. Auflichtmikroskopie

Die Untersuchung mittels Auflichtmikroskopie erfolgte mit einem MITUTOYO ULTRA-PLAN FS 110. Bei der Auflichtmikroskopie wird anders als bei der Durchlichtmikroskopie nur die Oberfläche dargestellt. Die Beleuchtung der Probe erfolgt dabei durch das Objektiv. Die Ausleuchtung der Oberfläche folgt dem Köhler'schen Prinzip. Des Weiteren besteht die Möglichkeit die Oberfläche mittels Digitalkamera aufzunehmen.

2.3.3. Rasterelektronenmikroskopie

Die Durchführung der REM-Untersuchungen erfolgte mit einem LEO GEMINI 1530 VP (15 kV Beschleunigungsspannung) und daran gekoppelten EDX-Detektor. Mit Hilfe eines fein gebündelten Elektronenstrahls wird die Oberfläche der Probe zeilenweise abgerastert. Trifft der Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probe sind verschiedene Wechselwirkungen möglich. Die dabei emittierten Signale werden zur Charakterisierung der Probenoberfläche genutzt. Zur Darstellung des Materialkontrastes werden die Rückstreuelektronen genutzt, welche die mittlere Ordnungszahl in Graustufen abbilden. Neben den Rückstreuelektronen werden unter anderem auch Röntgenquanten frei, die für jedes Element spezifisch sind und mittels eines EDX-Detektors registriert werden. Das REM bietet die Möglichkeit die Oberfläche gleichzeitig mit großer Tiefenschärfe abzubilden und interessante Bereiche chemisch zu analysieren.[31]

2.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchung der präparierten Reibfilmfragmente wurde mit Hilfe eines TEM der Firma JOEL 4000 FX (400 kV Beschleunigungsspannung) mit gekoppelten EDX-Detektor durchgeführt. Die Abbildungen erfolgen dabei direkt auf einen Leuchtschirm bzw. auf Negative. Dazu wird die Probe mit einem gebündelten Elektronenstrahl durchstrahlt. Dieser wird mit Hilfe einer LaB_6 -Kathode erzeugt. Das Kondensorenliniensystem sorgt dafür dass die Probe gleichmässig ausgeleuchtet wird und die Elektronen parallel einfallen. In der Probe werden die Elektronen abhängig von der Ordnungszahl der Atome unterschiedlich stark gestreut. Die nicht gestreuten Elektronen werden mit der Objektivlinse in einen Punkt fokussiert (Hellfeldabbildung). Mit Hilfe der Objektivblende werden die gestreuten Elektronen ausgeschlossen. Da es sich bei den Proben um kristalline Präparate handelt, hat die Orientierung der Kristallite einen Einfluss auf den Kontrast, dabei handelt es sich um den Beugungskontrast. Je nach Orientierung der Netzebenen im Kristall erscheinen diese heller oder dunkler. Die Projektivlinse vergrößert das erzeugte Zwischenbild nach und projiziert es auf den Leuchtschirm. Um die Bilder auf Negative zu fixieren kann der Leuchtschirm aus dem Strahlengang geklappt werden. Durch Umschalten der Projektivlinse auf einen parallelen Strahlengang wird ein Beugungsbild der Netzebenen erzeugt. Dazu wird eine Selektorblende zwischengeschaltet um nur für einen definierten Bereich die Beugung (SAD) zu erhalten.[32] Besitzt die zu untersuchende Proben ein nanokristallines Gefüge erscheinen die Beugungsbilder nicht als Punktmuster wie beim Einkristall sondern als Ringe. Die Durchmesser der Ringe sind mit Abständen der Netzebenen zu korrelieren, dabei liegen die Messunsicherheiten bei $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Das Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe ruft weitere Effekte, wie die Emission von Röntgenquanten hervor. Diesen Effekt macht man sich zu Nutze um die Chemie der Probe zu klären. Da die Intensität der Röntgenstrahlung im Abbildungsmodus durch einen breiten Elektronenstrahl zu gering ist, wird dieser zu einem feinen Strahl, dessen Durchmesser bekannt ist, fokussiert und auf einen interessanten Bereich gerichtet. Die emittierten Röntgenquanten werden mittels eines EDX-Detektor registriert.[33]

3. Ergebnisse

3.1. Untersuchung des Bremsbelags

Die Untersuchung des präparierten Bremsbelags vor der Beanspruchung erfolgte vom makroskopischen zum mikroskopischen Maßstab. Dazu wurde die Oberfläche zuerst eingescannt und im Anschluss die Vergrößerung schrittweise gesteigert, um alle Bestandteile im Belag darzustellen. Das REM kombiniert mit EDX dient der chemische Analyse der einzelnen Bestandteile.

3.1.1. Auflichtscan des Bremsbelags

Die Aufnahme der Oberfläche (Abbildung 3.1) zeigt durch unterschiedliche Farben und Formen, unterschiedliche Makrobestandteile aus denen sich der Belag zusammensetzt. Gut zu erkennen sind die metallisch glänzenden rötlichen (1) bzw. goldfarbenen (2) Fasern mit einer Länge von bis zu 5 mm. Des Weiteren erscheinen matte graue (3) bzw. schwarze (4) relativ isometrische Körner, mit einem Durchmesser von maximal 4 µm. Neben diesen Bestandteilen fallen weitere hell braune runde Bestandteile (5) mit einem Durchmesser von ca. 4 µm auf. Die bräunlich, graue Matrix in der die größeren Körner bzw. die Metallfasern eingebettet sind, ist zu feinkörnig um sie mit dieser Methode weiter aufzulösen.

3.1.2. Auflichtmikroskopie des Bremsbelags

Die Abbildung 3.2 zeigt einen Ausschnitt der Bremsbelagsoberfläche im Auflicht. Bestandteile wie die rötlichen (1) bzw. goldfarbenen (2) Metallfasern und die gräulich (3) bzw. schwarzen (4) Körner, die bereits im Auflichtscan zu sehen waren sind auch hier zu erkennen. Im Vergleich zum Auflichtscan lassen sich auch kleinere Bestandteile der Matrix besser auflösen. Darin erscheinen weitere ca. 0,2 µm große, hellgraue Körner

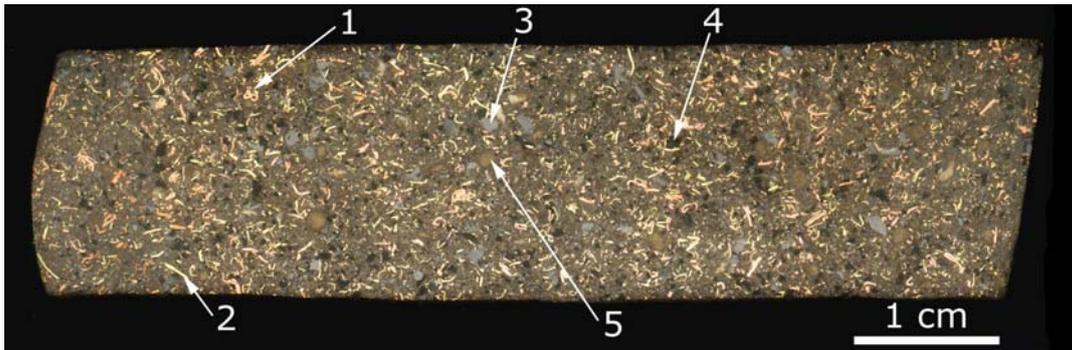


Abbildung 3.1.: Auflichtscan des Bremsbelags.

(5), die wie die Metallfasern ebenfalls Schleifspuren zeigen. Zwischen den Metallfasern erscheinen regelmässig verteilte hellbraune Fasern. Diese kommen teilweise agglomeriert vor. Eines der größeren Agglomerate (6) ist im rechten oberen Teil des Bildes zu sehen. Neben den hellbraunen Fasern erkennt man weiter dunkelgraue längliche Körner (7).

3.1.3. REM-Untersuchung des Bremsbelags

In Abbildung 3.3 ist ein Ausschnitt der Oberfläche zu sehen, der im Auflicht als hellbrauner rundlicher Bestandteil zu erkennen ist. Im REM erscheinen diese Bestandteile als agglomerierte Fasern. Das dazu gehörige EDX-Spektrum an Stelle 1 (Abbildung 3.4) zeigt Elemente wie Sauerstoff (O), Aluminium (Al), Silizium (Si), Kalzium (Ca), Magnesium (Mg) und relativ wenig Eisen (Fe), Natrium (Na) und Kohlenstoff (C). Die weißen Schlieren auf den Fasern sind auf Aufladungen der Oberfläche durch den Elektronenstrahl zurückzuführen. Laut HONEYWELL-JURID handelt es sich dabei um Steinwolle aus Basalt. Das große massige Korn, das im Kontrast schwarz erscheint, zeigt im EDX-Spektrum an Stelle 2 (Abbildung 3.5) hauptsächlich C und wenig O. Ob es sich dabei um Graphit oder Koks handelt, lässt sich mittels EDX-Analyse nicht bestimmen. Neben den beiden größeren Bereichen erkennt man Fasern mit Schleifspuren, welche bereits im Auflichtscan zu erkennen sind. Die beiden beprobten Fasern zeigen im Kontrast nur unwesentlich Unterschiede im Grauwert. Die EDX-Analyse offenbart aber eine unterschiedlich Zusammensetzung. Die Faser an Stelle 3 (Abbildung 3.6) besteht aus Kupfer (Cu), während an Stelle 4 (Abbildung 3.7) etwas Zink (Zn) hinzukommt, diese Zusammensetzung entspricht Messing. Beide Spektren zeigen geringe Gehalte von Ca, S, O und C. Um weitere Bestandteile, die die Matrix aufbauen, abzubilden, wurde eine weitere

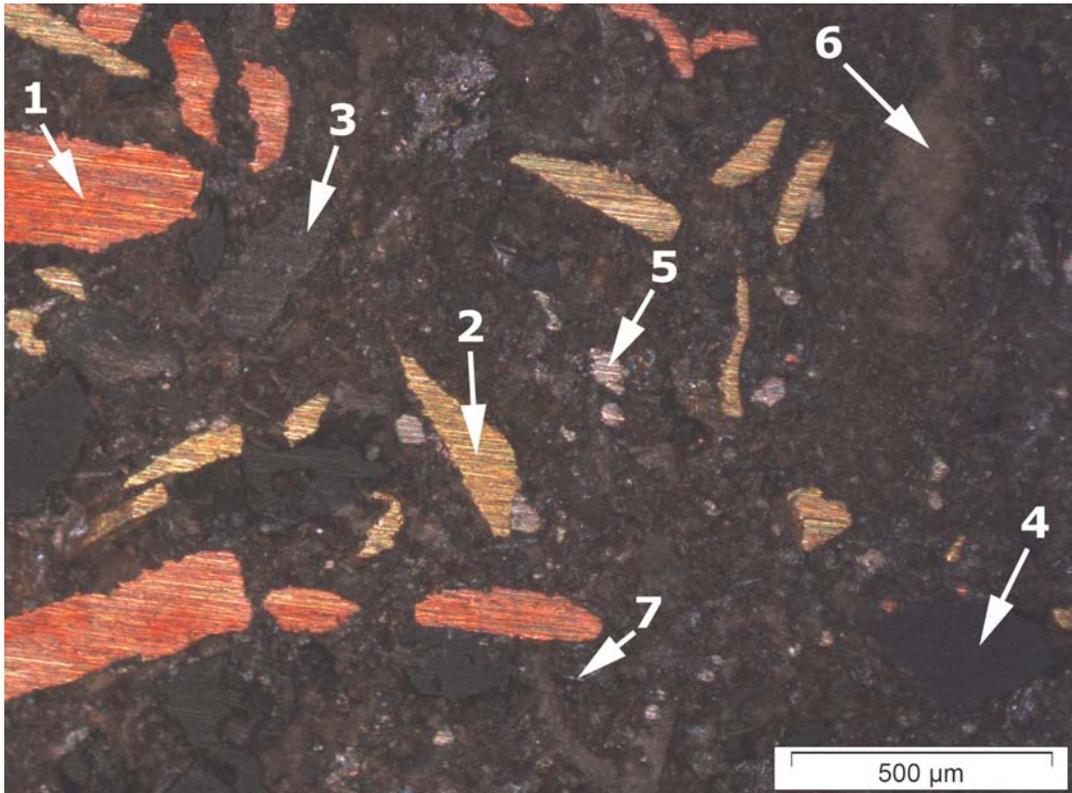


Abbildung 3.2.: Auflichtaufnahme des Bremsbelags.

Stelle bei höherer Vergrößerung untersucht. Abbildung 3.8 bildet eine typische Stelle der Matrix ab. Man erkennt ein relativ homogenes Gemisch aus verschiedenen Bestandteilen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (Grauwerten) und Morphologien. Das Korn in Stelle 1 (Abbildung 3.9) das im Kontrast weiß erscheint, zeigt im EDX-Spektrum Zinn (Sn) und Schwefel(S) sowie wenig C und O, es handelt sich hierbei um den Berndtit. Die plattigen Bestandteile die an Stelle 2 (Abbildung 3.10) untersucht wurden, offenbaren im EDX-Spektrum ein komplexe Zusammensetzung aus Elementen wie O, Si, Al, Kalium (K), Mg. Außerdem taucht wenig Na, Ca, Fluor (F) und S auf, dabei handelt es sich um Glimmer, welcher nicht weiter charakterisiert wurde. Eine weiterer massiger Bestandteil der relativ zerbröselt in der Abbildung erscheint, wurde an Stelle 3 (Abbildung 3.11) untersucht. Im Spektrum erscheinen die Elemente Barium (Ba), S, O und wenig Strontium (Sr) und C, welche der Zusammensetzung des Barits entsprechen. An Stelle 4 (Abbildung 3.12) erkennt man kleine agglomerierte Körner die im Kontrast fast schwarz erscheinen und immer wieder als Agglomerate auftauchen. Im EDX-Spektrum tauchen hauptsächlich die Elemente Mg und O auf, was dem Periklas entspricht, in geringer Konzentration erscheint Ca, S und C. Um die kleinsten Bestandteile der Matrix abzubilden, wurde die Vergrößerung nochmals gesteigert. In Abbildung 3.13 erkennt man an Stelle 1 hellgraue plattenförmige Bestandteile die im EDX-Spektrum (Abbildung 3.14) die Elemente Ca, S, O und C zeigen, was der Zusammensetzung von Gips entspricht. Dazwischen erscheinen isometrische Körner(Abbildung 3.15), Stelle 2 die im EDX-Spektrum die Elemente Zirkonium (Zr), O und wenig C zeigen. Dabei handelt es sich um Baddeleyit.

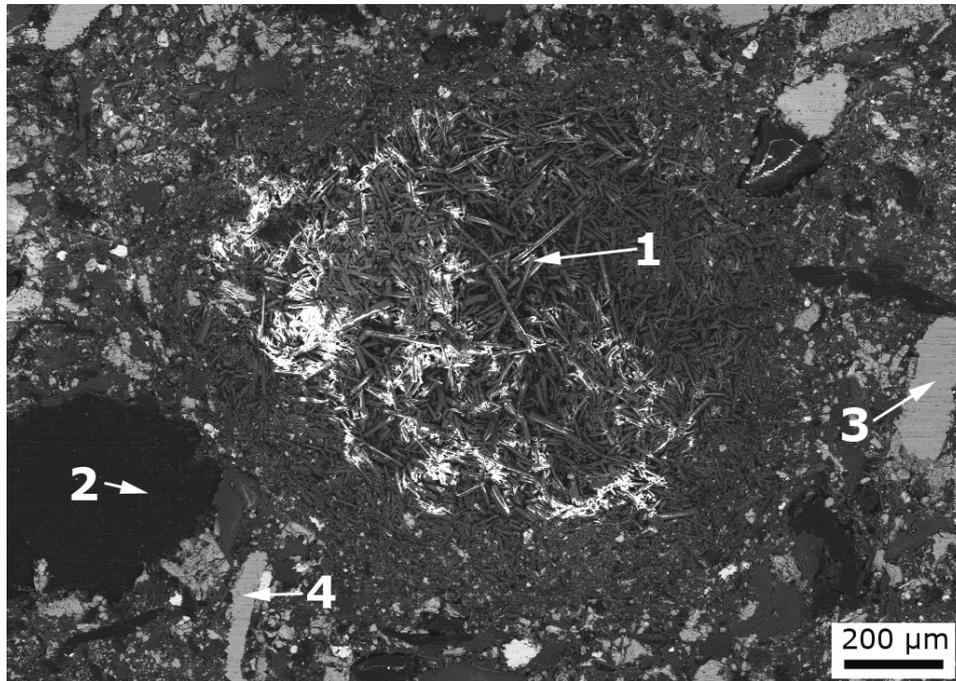


Abbildung 3.3.: Übersichtsaufnahme des ersten Bereichs.

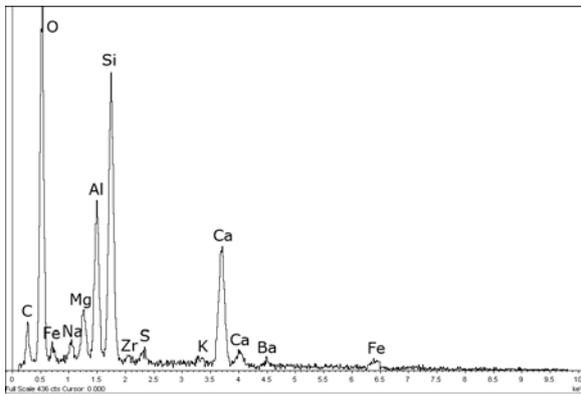


Abbildung 3.4.: Bereich 1, Stelle 1.

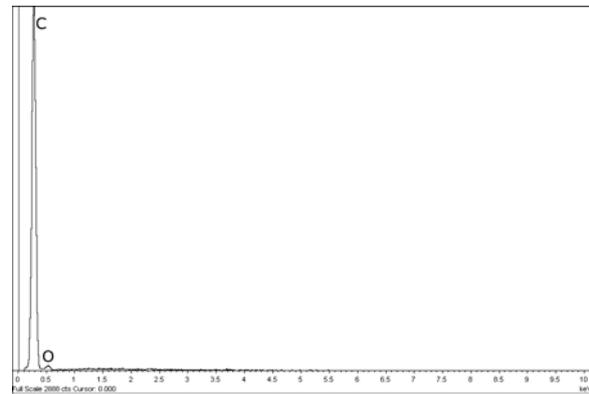


Abbildung 3.5.: Bereich 1, Stelle 2.

3. Ergebnisse

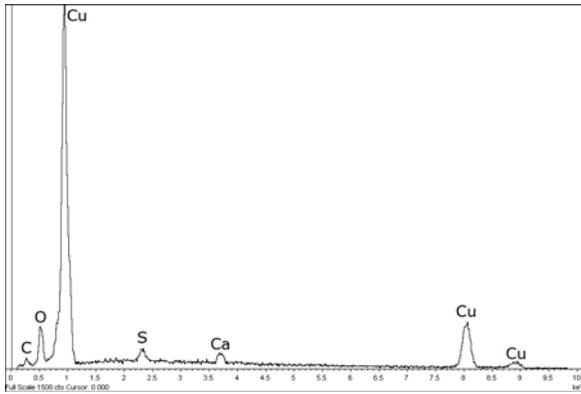


Abbildung 3.6.: Bereich 1, Stelle 3.

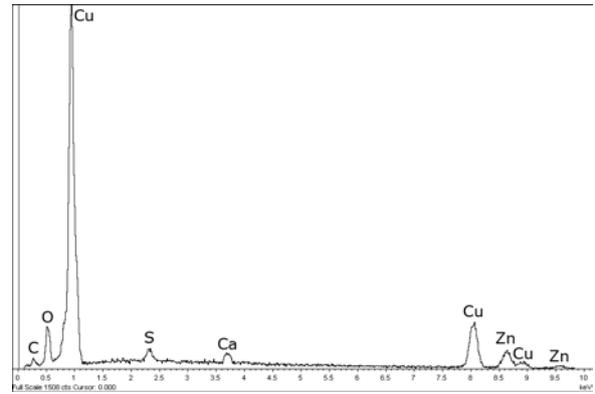


Abbildung 3.7.: Bereich 1, Stelle 4.

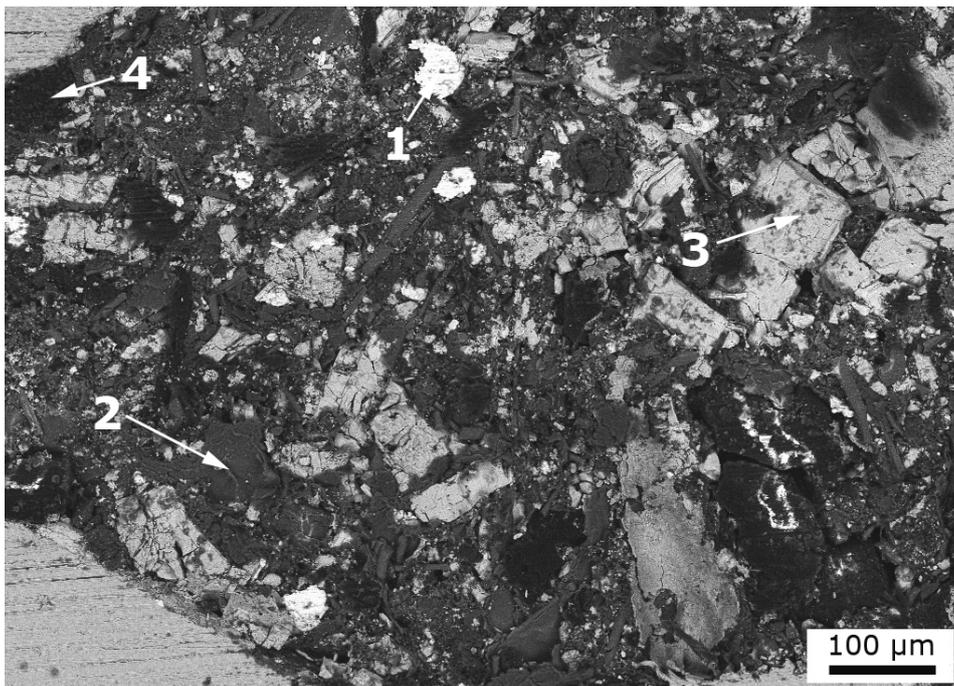


Abbildung 3.8.: Übersichtsaufnahme des zweiten Bereichs.

3. Ergebnisse

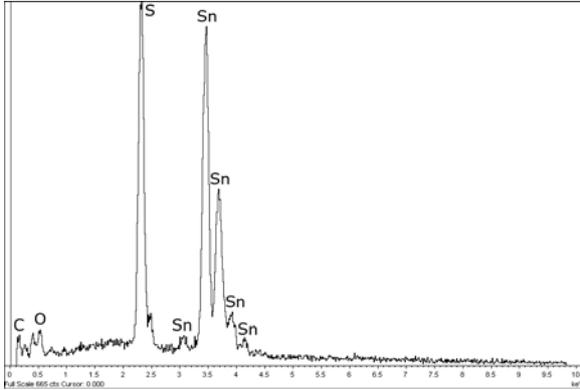


Abbildung 3.9.: Bereich 2, Stelle 1.

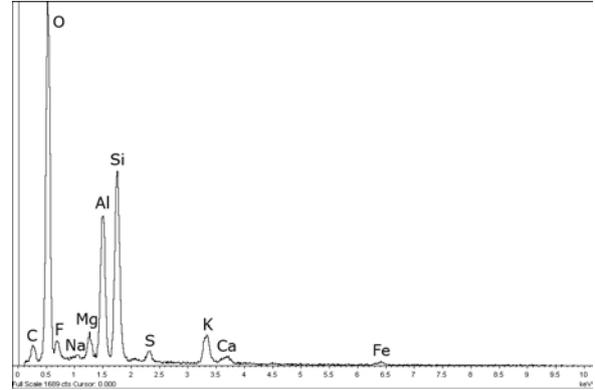


Abbildung 3.10.: Bereich 2, Stelle 2.

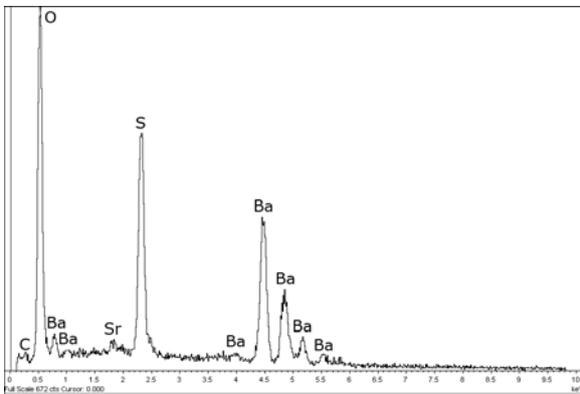


Abbildung 3.11.: Bereich 2, Stelle 3.

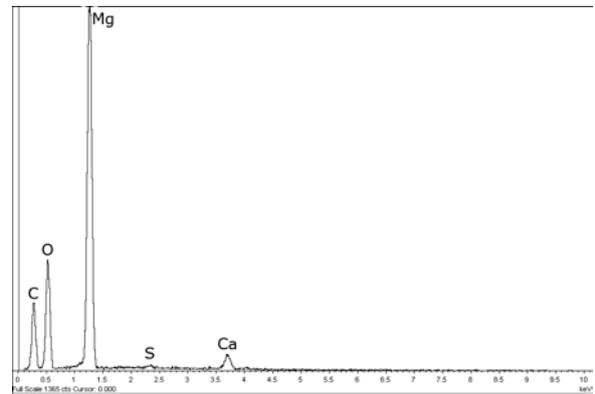


Abbildung 3.12.: Bereich 2, Stelle 4.

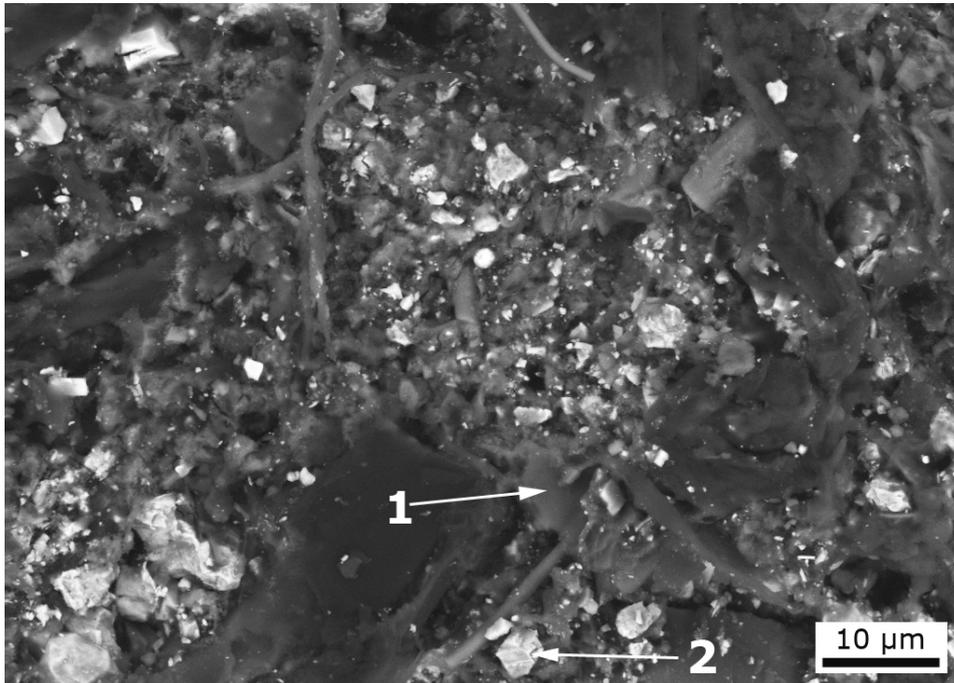


Abbildung 3.13.: Übersichtsaufnahme des dritten Bereichs.

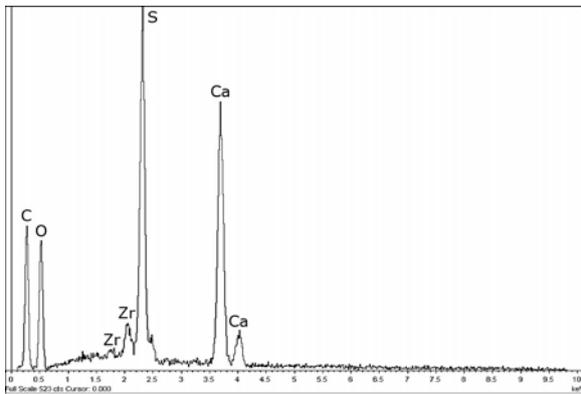


Abbildung 3.14.: Bereich 3, Stelle 1.

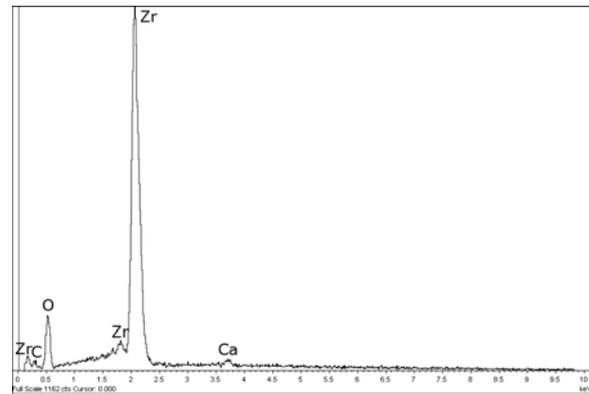


Abbildung 3.15.: Bereich 3, Stelle 2.

3.2. Untersuchung des Reibfilms

Die Untersuchung der präparierten Reibfilme erfolgte mittels Hellfeldabbildungen, SAD-Elektronenbeugung und EDX-Analysen. Im Folgenden sind die Untersuchungen zu den unterschiedlich beanspruchenden Scheiben aufgeführt. Dabei werden nur exemplarische Abbildungen von Bereichen gezeigt, welche die untersuchten Fragmente des Reibfilms gut repräsentieren. Bei der Auswertung der SAD-Beugungsbilder werden nur möglichst durchgehende Ringe berücksichtigt. Falls sich die EDX-Spektren in einem Bereich nur minimal unterscheiden, wird nur ein Spektrum gezeigt.

3.2.1. Reibfilm der Scheibe 149413 – $T_{\max} = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 3.16 ist eine Übersichtsaufnahme eines untersuchten Reibfilmfragments dargestellt. Zu erkennen ist eine strukturlose Matrix mit bis zu $1 \text{ }\mu\text{m}$ großen eingebetteten Körnern. Alle vier untersuchten Fragmente besitzen ein ähnliches Gefüge. Im Folgenden werden die Untersuchungen einzelner Bereiche der Fragmente bei höheren Vergrößerungen gezeigt. In Abbildung 3.17 ist ein Ausschnitt eines Reibfilmfragmentes dargestellt. Es zeigt sich ein nanokristallines Gefüge, mit einer Korngröße von ca. 10 nm , wobei die Korngrenzen nur bei einigen Körnern, die in dunklem Kontrast erscheinen, zu erkennen sind. Dazwischen sind einzelne größere Körner mit bis zu 50 nm Durchmesser und scharfen Korngrenzen eingebettet. Aufgrund unterschiedlicher Dicke oder leichter Biegung der Folie, erscheinen einige Bereiche dunkler. Dieses Gefüge repräsentiert gut die Matrix des Reibfilms und wiederholt sich bei der Untersuchung der eingesammelten Fragmente. Im EDX-Spektrum der Matrix (Abbildung 3.19) erscheinen die Elemente C, O, Mg, Al, Si, Zr, S, Sn, Ca, Ba, Fe, Nickel (Ni), Cu und Zn. Wobei Ni und C vom verwendeten TEM-Netzchen stammen. Um die Kristallographie der Matrix zu charakterisieren, bedient man sich der SAD-Elektronenbeugung (Abbildung 3.20) die als Information die Netzebenenabstände aller Kristalle des Bereichs in Abbildung 3.17 enthält. Aufgrund der Vielzahl von Ringen, die teilweise aufgeweitet erscheinen, sind mehrere Phasen möglich, die in Tabelle 3.1 mit den ermittelten Abständen verglichen werden. Das ca. 50 nm große Korn das an Stelle 1 mittels EDX-Analyse untersucht wurde, zeigt eine ähnliche Zusammensetzung wie die Matrix, wobei das Cu-Signal stärker ausgeprägt ist. Da die Matrix nicht immer so homogen erscheint, ist in Abbildung 3.21 ein weiterer Bereich des Reibfilms bei höherer Vergrößerung dargestellt. Man erkennt zwei ca. 50 nm große Körner, die in eine nanokristallinen Matrix eingebettet sind. Die Matrix ist zu

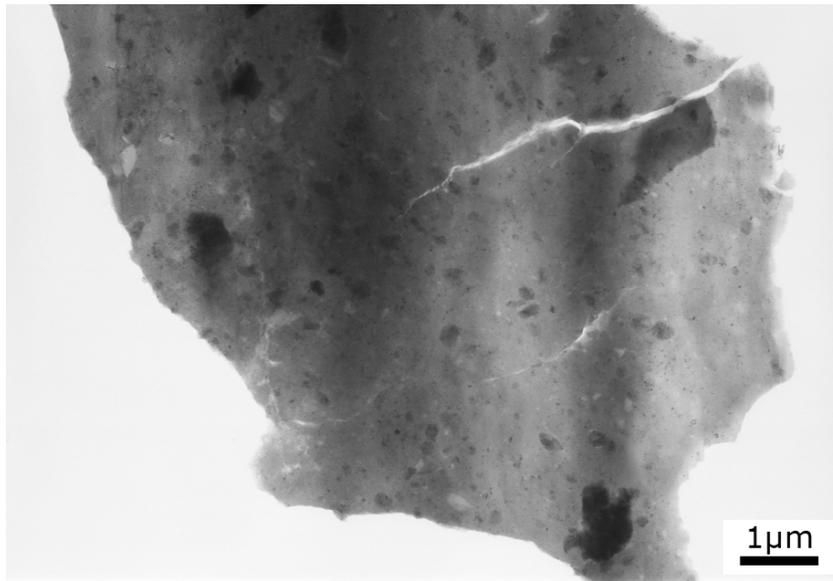


Abbildung 3.16.: Hellfeldabbildung eines Reibfilmfragmentes.

feinkörnig um sie weiter aufzulösen. Beide untersuchten Körner zeigen Moiré-Effekte¹. Das EDX-Spektrum des Kornes an Stelle 1 (Abbildung 3.22) besitzt eine ähnliche Zusammensetzung wie die Matrix, allerdings ist das Mg-Signal stärker ausgeprägt. Das Korn an Stelle 2, zeigt im Spektrum (Abbildung 3.23) die gleichen Elemente wie die Matrix, aber einen höheren Zr-Gehalt. Ein weiterer Bereich des Reibfilms ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Man erkennt ein nanokristallines Gefüge mit einer Korngröße bis zu 30 nm. Einige Körner besitzen scharfe Korngrenzen. Das EDX-Spektrum (Abbildung 3.25) das an Stelle 1 aufgenommen wurde, zeigt hauptsächlich Elemente wie Fe und O untergeordnet erscheinen Cu, Ba, S, Ca, Sn, Zr, Si, Al, Mg und wiederum Ni und C vom TEM-Netzchen. Abbildung 3.26 zeigt die SAD-Beugung des zugehörigen Bereichs. Die Auswertung der relativ scharfen Ringe sind in Tabelle 3.2 den Netzebenenabständen von Magnetit gegenübergestellt.

¹moirer, franz. marmorieren; Der Moiré-Effekte entsteht durch die Überlagerung von mehreren Netzebenen.

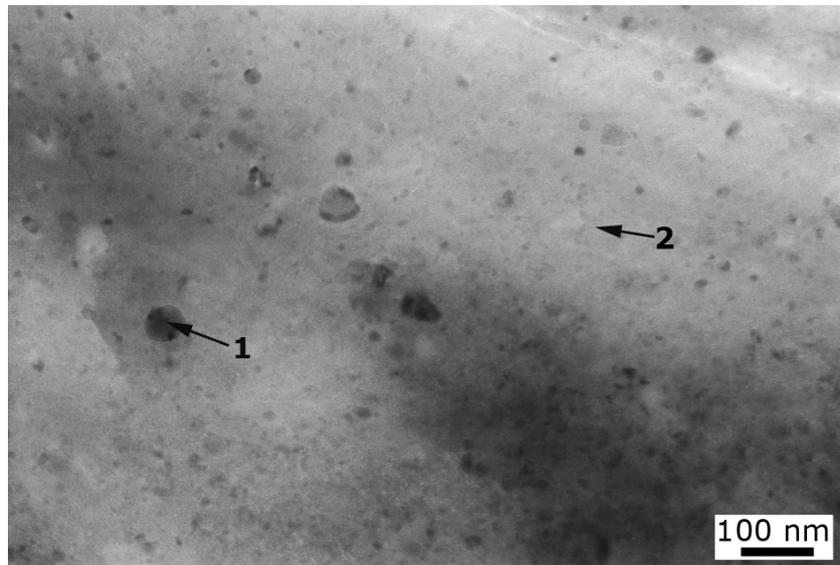


Abbildung 3.17.: Hellfeldabbildung des ersten Bereichs.

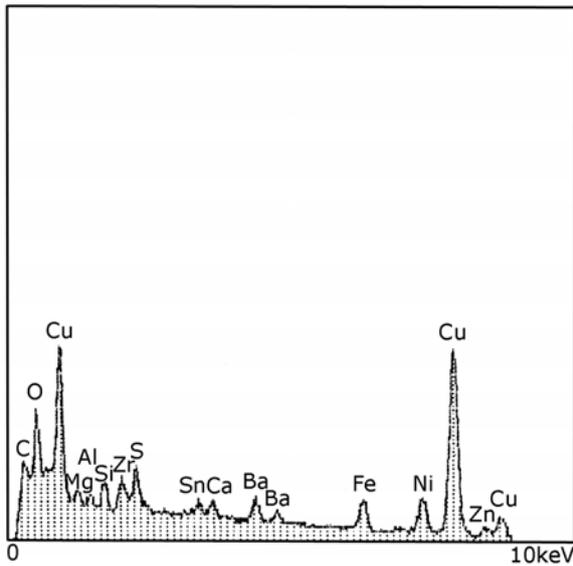


Abbildung 3.18.: Bereich 1, Stelle 1.

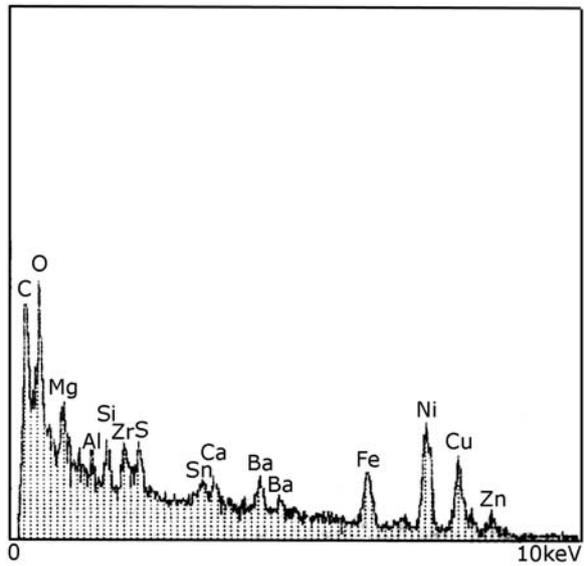


Abbildung 3.19.: Bereich 1, Stelle 2.

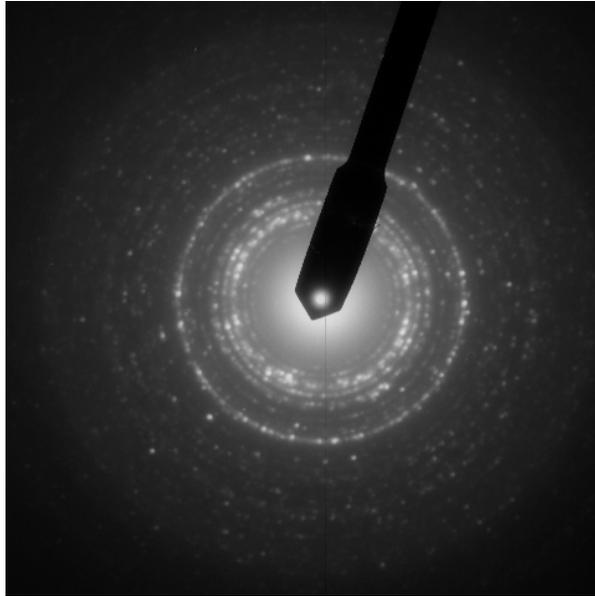


Abbildung 3.20.: SAD-Beugung.

Tabelle 3.1.: Vergleich der gemessene Netzebenenabstände mit denen möglicher Phasen.[A.2, A.3, A.4, A.5, A.6]

D [mm]	d [Å]	Barit [Å] (BaSO ₄)	Kupfer [Å] (Cu)	Messing [Å] (CuZn)	Periklas [Å] (MgO)	Berndtit [Å] (SnS ₂)
10,49	3,87	3,89				
11,80	3,44	3,44				
13,10	3,10	3,10				3,15
14,86	2,73	2,73				2,77
16,77	2,42	2,44			2,43	
19,46	2,10	2,10	2,09	2,08	2,11	2,15

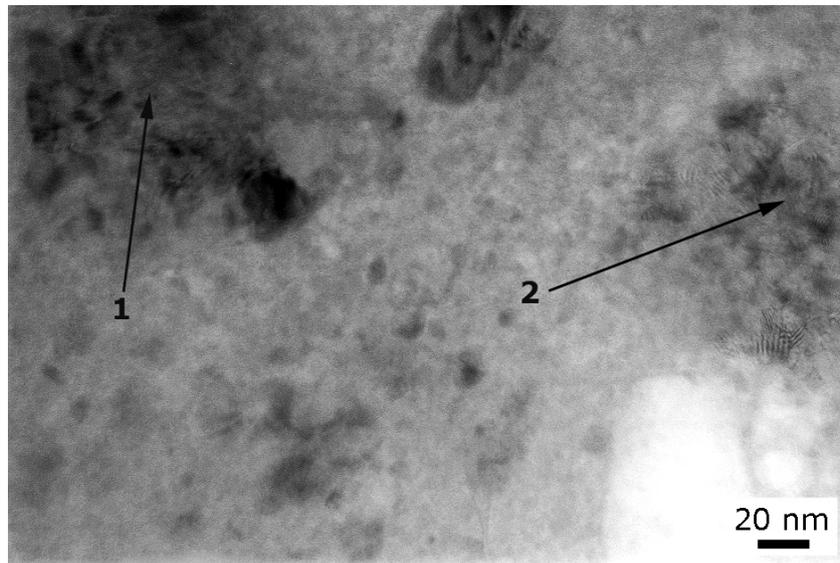


Abbildung 3.21.: Hellfeldabbildung des zweiten Bereichs.

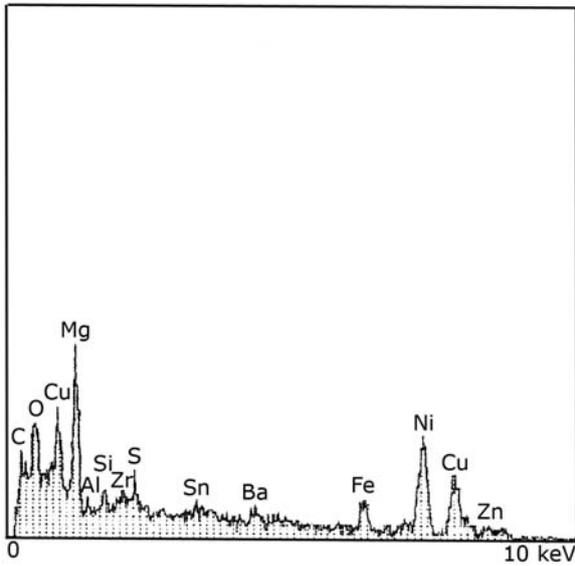


Abbildung 3.22.: Bereich 2, Stelle 1.

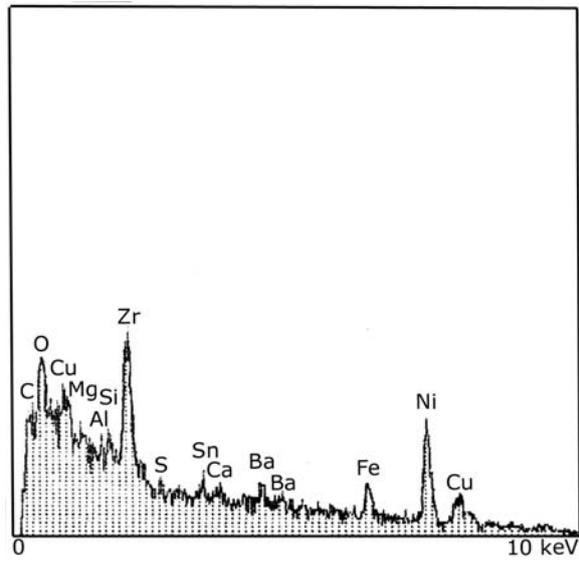


Abbildung 3.23.: Bereich 2, Stelle 2.

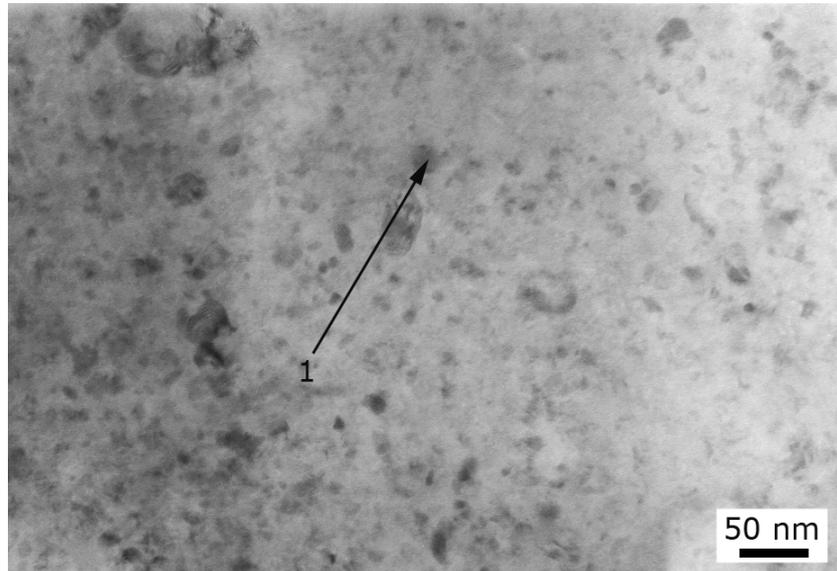


Abbildung 3.24.: Hellfeldabbildung des dritten Bereichs.

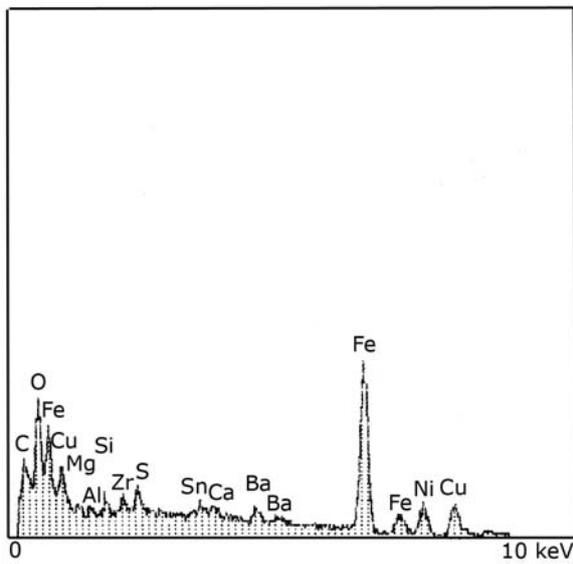


Abbildung 3.25.: Bereich 3, Stelle 1.

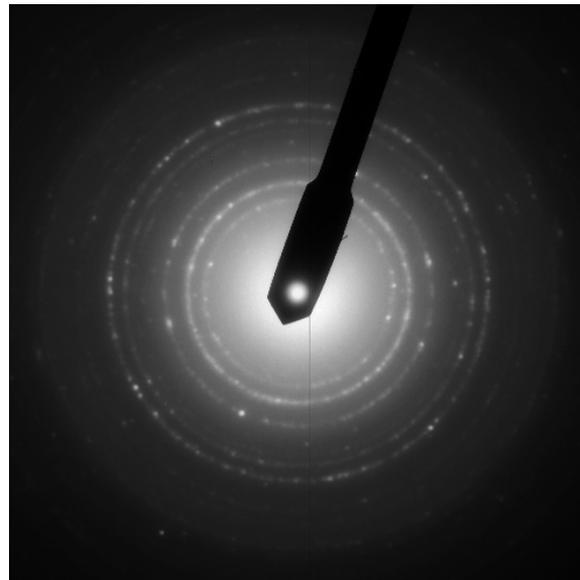


Abbildung 3.26.: SAD-Beugung.

Tabelle 3.2.: Ermittelte Netzebenenabstände im Vergleich mit denen von Magnetit[A.1] und Kupfer[A.3].

D [mm]	d [Å]	Magnetit [Å] (Fe ₃ O ₄)	Kupfer [Å] (Cu)
13,69	2,97	2,97	
16,01	2,53	2,53	
19,42	2,09	2,10	2,09
25,21	1,61	1,62	
27,42	1,48	1,48	

3.2.2. Reibfilm der Scheibe 149856 – T_{max} = 650 °C

In Abbildung 3.27 ist eine Übersichtsaufnahme eines untersuchten Reibfilmfragmentes dargestellt. Zu erkennen ist eine strukturlose Matrix mit bis zu 0,8 μm großen, eingebetteten, idiomorphen Körnern. Alle vier untersuchten Fragmente zeigen ein ähnliches Gefüge. Aufgrund der Dicke des Reibfilms sind einige Fragmente nur am Rand durchstrahlbar. Im Folgenden sind einige Bereiche der Fragmente bei höherer Vergrößerung gezeigt. Abbildung 3.28 zeigt eine Hellfeldabbildung eines typischen Bereichs des Reibfilms. Man erkennt ein nanokristallines Gefüge mit ca. 40 nm Korngröße. Teilweise zeigen die Körner Moiré-Effekte. Im EDX-Spektrum (Abbildung 3.29), das an Stelle 1 aufgenommen wurde, erscheinen im Wesentlichen die Elemente O und Fe, sowie Mg, Si, Al, Zr, S, Sn, Ca, Ba und Cu die untergeordnet vorkommen. Wobei Ni und C vom TEM-Netzchen stammen. Abbildung 3.30 zeigt das zugehörige SAD-Beugungsbild mit relativ scharfen Ringen. In Tabelle 3.3 sind die ermittelten Netzebenenabstände mit denen vom Magnetit verglichen. Der Reibfilm ist aber nicht immer so homogen wie in Abbildung 3.28. Es tauchen auch Bereiche wie in Abbildung 3.31 auf, in denen größere Körner in einer nanokristallinen Matrix eingebettet sind. Die Korngröße der Matrix ist hier etwas kleiner, ca. 20 nm. Das etwa 100 nm große Korn an Stelle 1 zeigt im Spektrum (Abbildung 3.32) vorwiegend Cu. Stelle 2 (Abbildung 3.33) in der Matrix ist komplexer aus Elementen wie Al, Si, Zr, S, Sn, Ca, Ba und Cu zusammengesetzt, Ni und C stammen wiederum vom TEM-Netzchen. Dominant sind aber die Elemente Fe und O. Ein weiterer Bereich mit sehr guter Kristallinität erscheint öfter bei der Untersuchung der Fragmente. Abbildung 3.34 zeigt eine Hellfeldabbildung eines solchen Bereichs. Die Kristalle sind bis zu 70 nm groß und besitzen gut auflösbare Korngrenzen. Einige Körner zeigen Moiré-Effekte. An Stelle 1 wurde ein EDX-Spektrum aufgenommen, das Elemente wie Fe, O und etwas Ni, Cu, Si und C zeigt, wobei Ni und C wiederum vom TEM-Netzchen stammen. Aufgrund

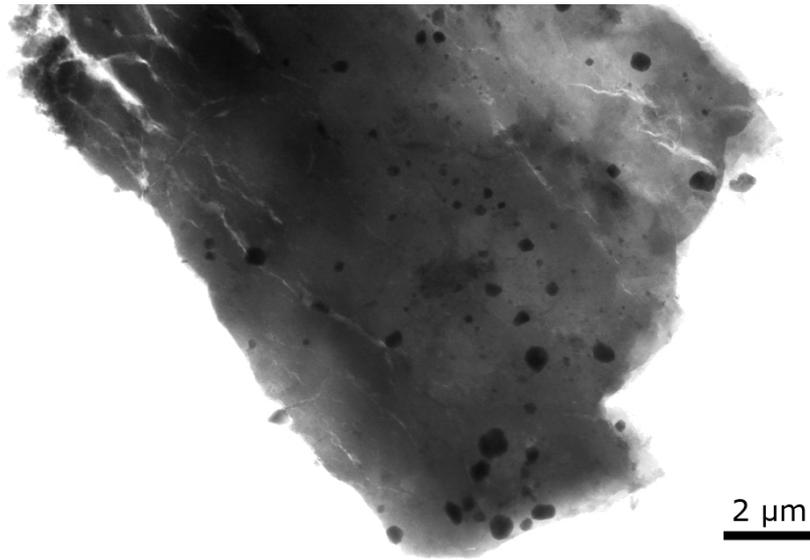


Abbildung 3.27.: Hellfeldabbildung eines Reibfilmfragmentes.

der Korngröße erscheinen in der zugehörige SAD-Elektronenbeugung (Abbildung 3.36 neben durchgängigen Ringen teilweise einzelne stärkere Reflexe. Die aus den Ringen ermittelten Netzebenenabstände sind in Tabelle 3.4 den Netzebenenabständen von Magnetit gegenüber gestellt.

Tabelle 3.3.: Ermittelte Netzebenenabstände im Vergleich mit denen von Magnetit[A.1] und Kupfer[A.3].

D [mm]	d [Å]	Magnetit [Å] (Fe ₃ O ₄)	Kupfer [Å] (Cu)
8,38	4,85	4,85	
13,70	2,97	2,97	
16,04	2,53	2,53	
19,36	2,10	2,10	2,09
24,99	1,62	1,62	
27,42	1,48	1,48	

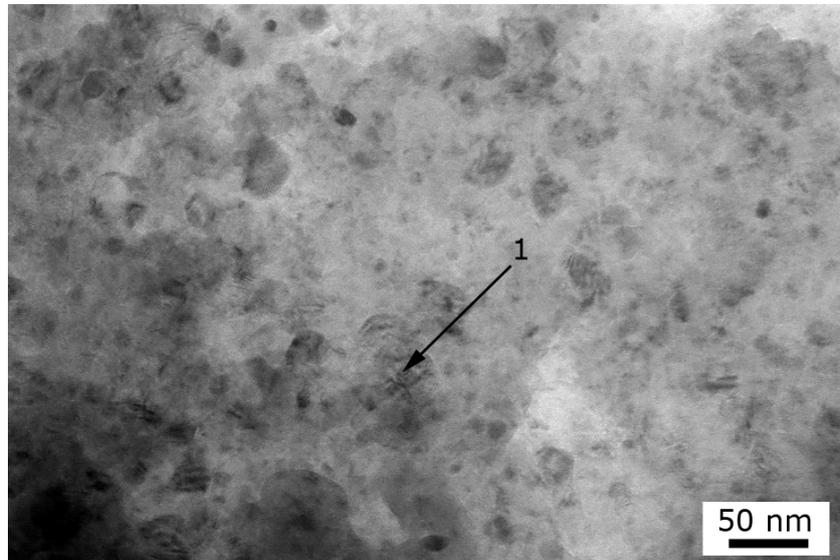


Abbildung 3.28.: Hellfeldabbildung des ersten Bereichs.

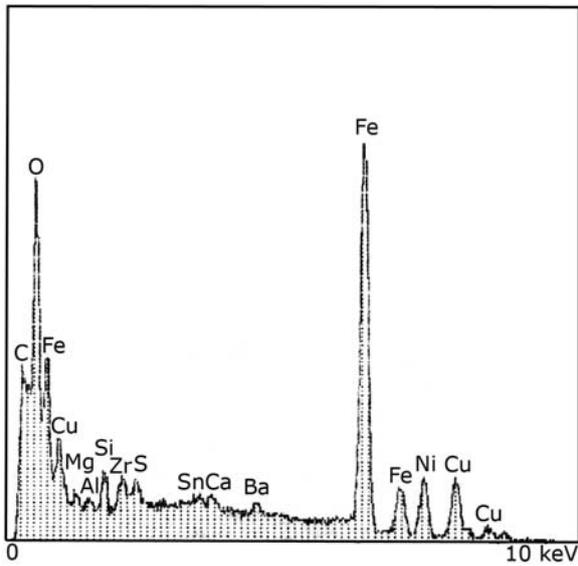


Abbildung 3.29.: Bereich 1, Stelle 1.

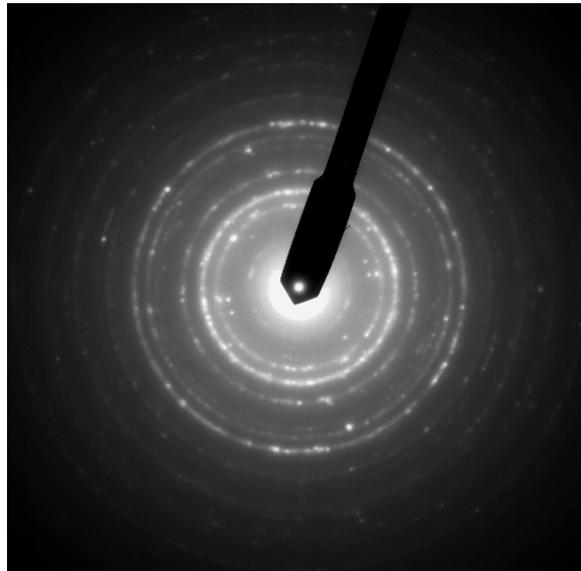


Abbildung 3.30.: SAD-Beugung.

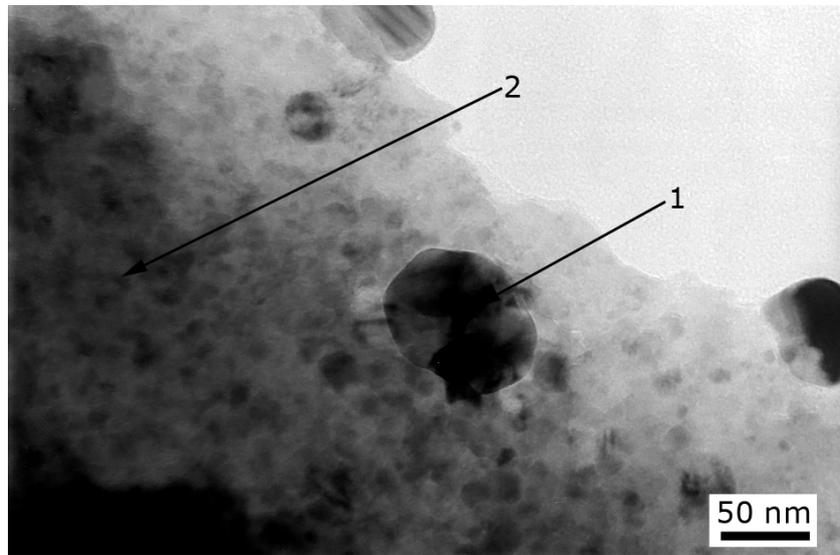


Abbildung 3.31.: Hellfeldabbildung des zweiten Bereichs.

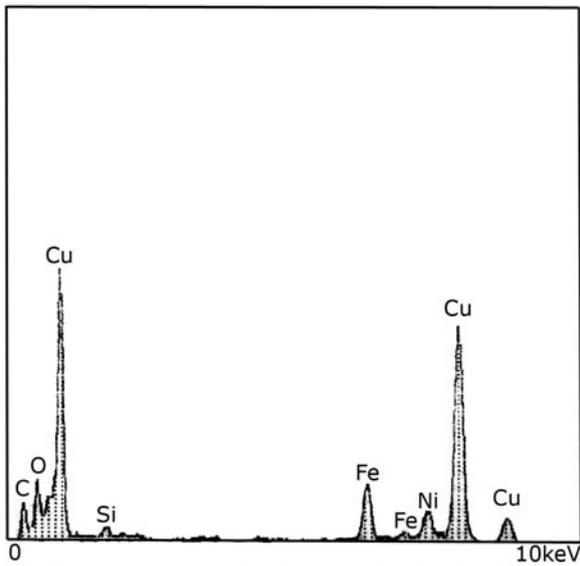


Abbildung 3.32.: Bereich 2, Stelle 1.

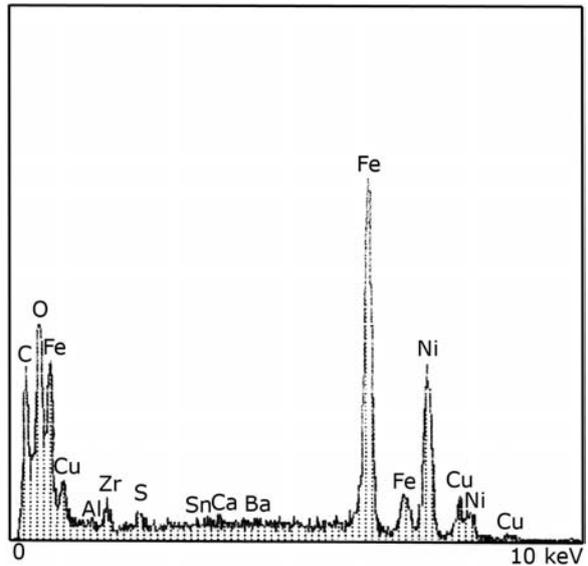


Abbildung 3.33.: Bereich 2, Stelle 2.

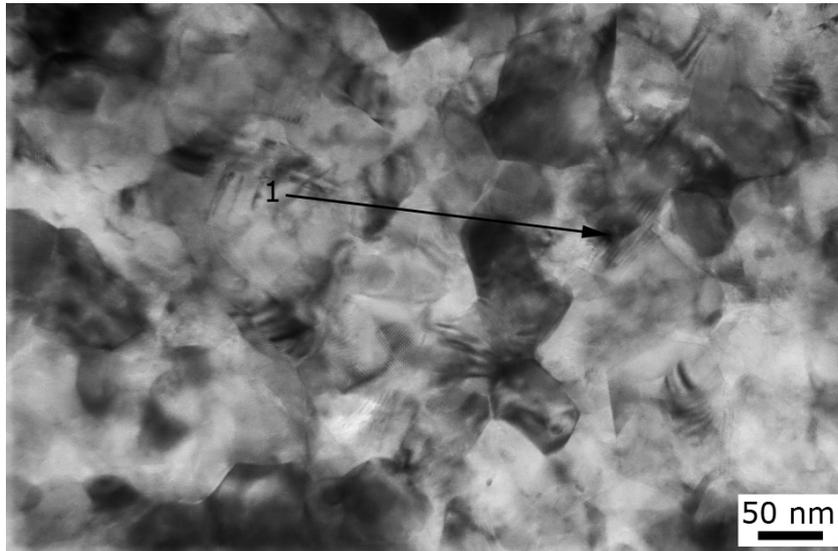


Abbildung 3.34.: Hellfeldabbildung des dritten Bereichs.

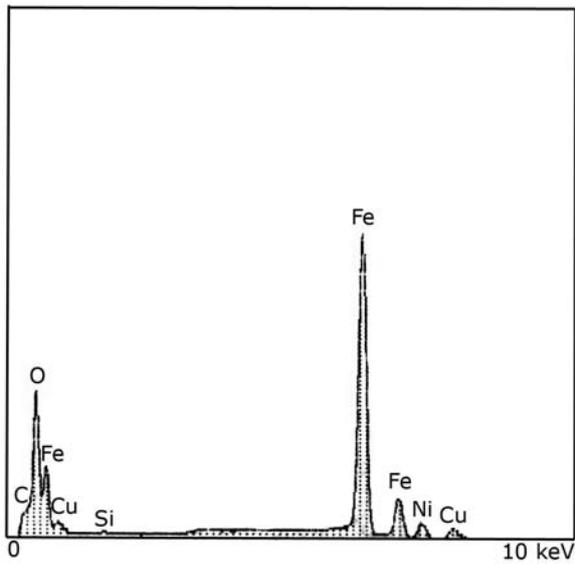


Abbildung 3.35.: Bereich 3, Stelle 1.

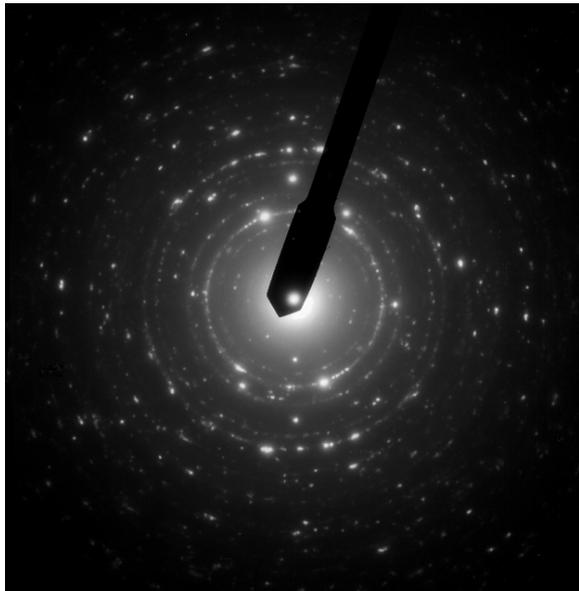


Abbildung 3.36.: SAD-Beugung.

Tabelle 3.4.: Ermittelte Netzebenenabstände im Vergleich mit denen von Magnetit. [A.1]

D [nm]	d [Å]	Magnetit (Fe ₃ O ₄)
13,68	2,97	2,97
16,03	2,53	2,53
19,35	2,10	2,10
25,19	1,61	1,62
27,25	1,49	1,48

3.2.3. Reibfilm der Scheibe 152763 – Abbruch nach $T_{\max} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$

Aufgrund der Dicke der Fragmente war es nicht möglich, eine kontrastreiche Übersichtsaufnahme eines Reibfilmfragments zu zeigen. Im Folgenden werden nur einzelne Bereiche am Rand, die durchstrahlbar waren, gezeigt. In Abbildung 3.37 ist eine Hellfeldabbildung des Reibfilms dargestellt. Man erkennt ein nanokristallines Gefüge mit einer Korngröße von bis zu 100 nm. Einige Körner zeigen Moiré-Effekte. Die Korngrenzen sind schlecht aufzulösen. Dieses Gefüge wiederholt sich bei der Untersuchung der vier Fragmente immer wieder. Das EDX-Spektrum (Abbildung 3.38) das an Stelle 1 aufgenommen wurde, zeigt hauptsächlich Elemente wie Fe, O und untergeordnet Ni, C, Ca, Sn, Si, wobei Ni und C vom TEM-Netzchen stammen. Das zugehörige SAD-Beugungsbild (Abbildung 3.39) zeigt nur teilweise durchgängige Ringe. Aufgrund der relativ großen Körner erscheinen meist scharfe Reflexe. Die Auswertung der Netzebenen ist in Tabelle 3.5 denen von Magnetit gegenübergestellt. Ein zweiter Bereich eines Fragmentes ist in Abbildung 3.37 gezeigt. Aufgrund dessen Dicke ist es nicht möglich, bei solch einer hohen Vergrößerung den dargestellten Bereich richtig scharf abzubilden. In Abbildung 3.40 erkennt man ein nanokristallines Gefüge mit einer Korngröße von bis zu 50 nm. Das an Stelle 1 aufgenommene EDX-Spektrum (Abbildung 3.41) zeigt vordergründig Elemente wie O, Fe und untergeordnet Mg, Si, Al, Zr, S, Sn, Ca, Ba, Zn, Ni, Cu und C, wobei Ni und C vom TEM-Netzchen stammen. Zur Bestimmung der Kristallographie in diesem Bereich wurde ein SAD-Beugungsbild (Abbildung 3.42) aufgenommen. Die ermittelten Netzebenenabstände der relativ scharfen Ringe werden in Tabelle 3.6 denen von Magnetit gegenübergestellt.

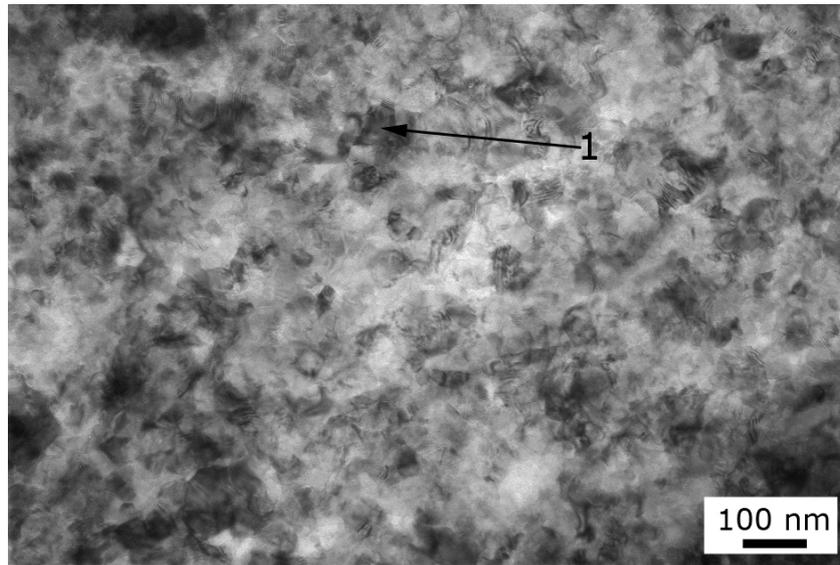


Abbildung 3.37.: Hellfeldabbildung des ersten Bereichs.

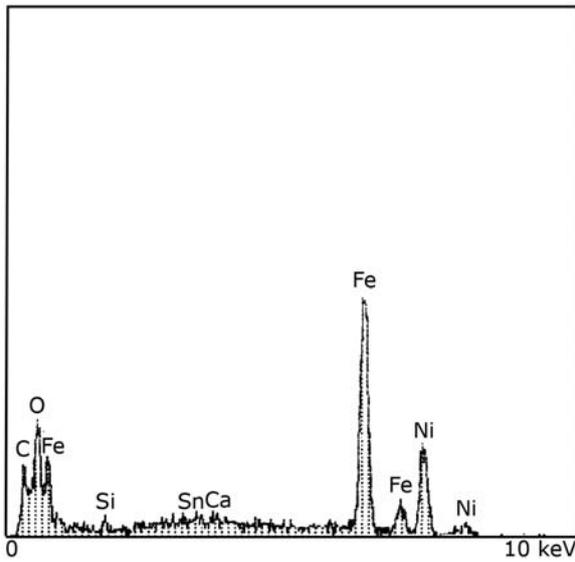


Abbildung 3.38.: Bereich 1, Stelle 1.

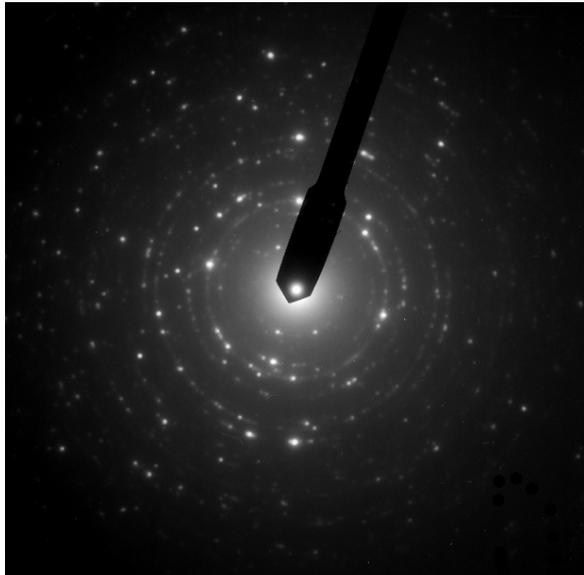


Abbildung 3.39.: SAD-Beugung.

Tabelle 3.5.: Ermittelte Netzebenenabstände im Vergleich mit denen von Magnetit [A.1]

D [mm]	d [Å]	Magnetit [Å] (Fe ₃ O ₄)
13,72	2,96	2,97
16,02	2,53	2,53
19,39	2,09	2,10
25,07	1,62	1,62
27,46	1,48	1,48

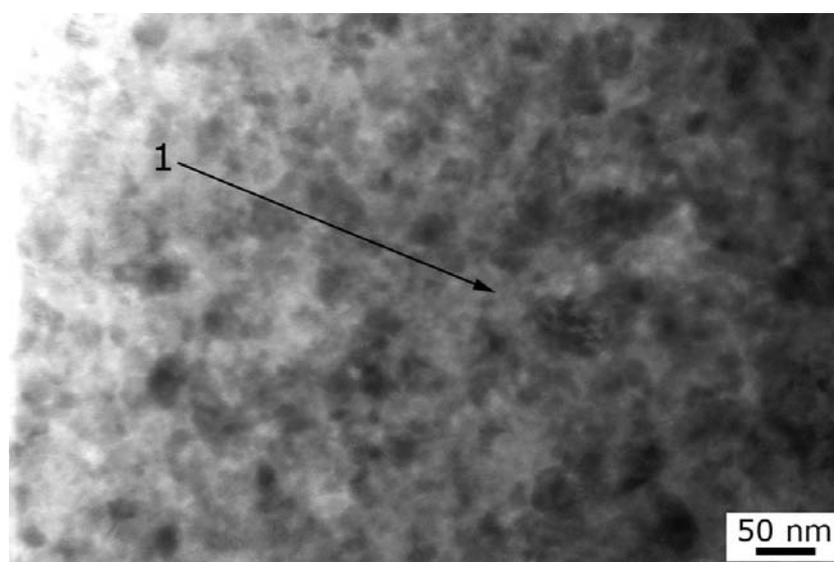


Abbildung 3.40.: Hellfeldabbildung des ersten Bereichs.

Tabelle 3.6.: Ermittelte Netzebenenabstände im Vergleich mit denen von Magnetit [A.1]

D [mm]	d [Å]	Magnetit [Å] (Fe ₃ O ₄)
16,03	2,53	2,53
19,23	2,11	2,10
30,32	1,34	1,33
32,14	1,27	1,27

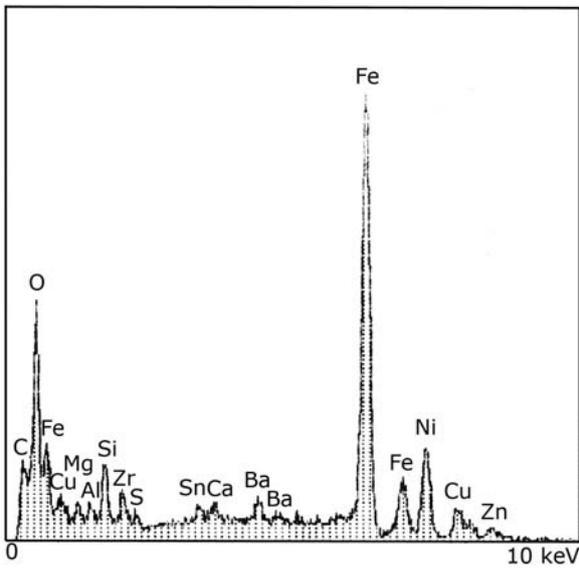


Abbildung 3.41.: Bereich 1, Stelle 1.

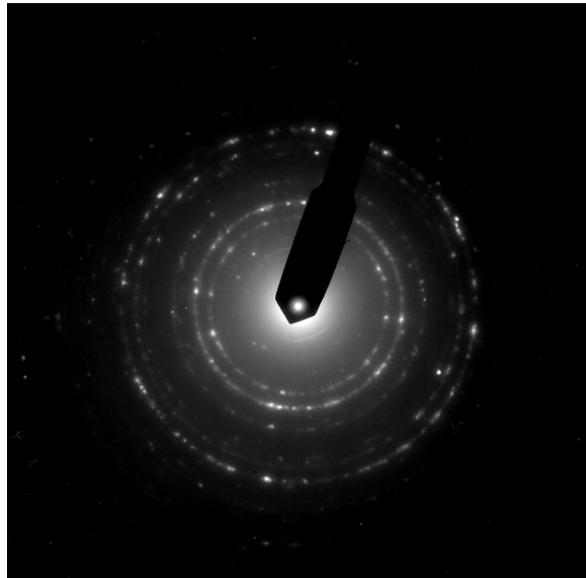


Abbildung 3.42.: SAD-Beugung.

4. Diskussion

4.1. Charakterisierung des Bremsbelags

In Kapitel 3.1 wurde durch unterschiedliche Methoden die Zusammensetzung des Bremsbelags vor der Bremsbeanspruchung untersucht. Um die Verteilung der einzelnen Bestandteile im Belag darzustellen, erfolgte zuerst eine lichtoptische Untersuchung des Bremsbelags (Kapitel 3.1.1, 3.1.2). Anhand der verschiedenen Farben und Morphologien lassen sich die makroskopischen Bestandteile (Kupfer, Messing, Mineralfaser-Agglomerate, Graphit, Koks) gut auflösen und von einander unterscheiden. Es zeigt sich, dass diese Bestandteile relativ homogen in einer fein kristallinen Matrix verteilt sind. Die homogene Verteilung aller Bestandteile ist wichtig für die Funktion im Belag bzw. während der Bremsung. Aufgrund der Korngröße der Matrix ist diese lichtoptisch nicht ausreichend aufzulösen. Mit Hilfe vom REM war es möglich, die Matrix besser darzustellen und zu untersuchen. Die chemische Charakterisierung der einzelnen Bestandteile erfolgte mittels EDX-Analyse. Die identifizierten Phasen sind im Kapitel 3.1.3 exemplarisch dargestellt. Teilweise erscheinen Elemente im EDX-Spektrum, welche nicht zu den eigentlichen untersuchten Phasen gehören. Dies lässt sich auf die relativ große Streubirne des Elektronenstrahls im REM zurückführen.[31] Der Elektronenstrahl regt Körner in der näheren Umgebung bzw. im Untergrund an, welche zusätzlich mit analysiert werden. Die identifizierten Phasen sind in der Tabelle 4.1 mit jeweiliger chemischer Zusammensetzung, Mohs' er Härte, Spaltbarkeit und Funktion(en) (siehe dazu Kapitel 1.2.1) während der Bremsung bzw. im Belag aufgelistet. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung aus leichten Elementen wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, war es nicht möglich die Aramidfasern zu detektieren, welche aber laut Angabe des Herstellers HONEYWELL-JURID enthalten sein sollen. Da das Phenolharz als Bindemittel alle Bestandteile benetzt, taucht es im EDX-Spektrum jeder Analyse als ein Teil vom Kohlenstoffsignal und ein Teil vom Sauerstoffsignal auf. Die Schleifspuren auf den Metallfasern und auf Graphit bzw. Kokskörnern deuten auf die primären Kontaktbereiche des Bremsbelags bei der Bremsung hin. Die Matrix zeigt keine Spuren vom Schleifmittel, da sie überwiegend aus feinen Bestandteilen besteht, die leicht aus ihrer

Bindung gelöst werden. Durch den Schleifvorgang entsteht eine raue Oberfläche, auf der die Bestandteile teilweise zerbröseln erscheinen. In Tabelle 4.2 sind die Angaben von HONEYWELL-JURID zu dem untersuchten Bremsbelag dargestellt. Sie machen allerdings nur allgemeine Angaben zu den verwendeten Bestandteilen, um die Firmengeheimnisse zu wahren.

4.2. Charakterisierung des Reibfilms

Die Untersuchung des Reibfilms ist in Kapitel 3.2 dargestellt. Dazu wurden je Beanspruchung vier Fragmente des Reibfilms untersucht. Im Gegensatz zum REM bildet sich im TEM keine Streubirne beim Eindringen des Elektronenstrahls in die Probe aus, da das untersuchte Volumen viel geringer ist. Im TEM trifft der fein fokussierte Elektronenstrahl auf die Probe und durchstrahlt diese. Aufgrund der Dicke der Reibfilme (\varnothing ca. 200 nm) und der Größe der Partikel (\varnothing ca. 10 nm) liegen immer mehrere Partikel übereinander. Das heißt, dass der Elektronenstrahl, bei einem Durchmesser von ca. 20 nm, immer mehrere Partikel während des Durchstrahlens erfasst und anregt. Die dabei emittierenden Röntgenquanten werden mittels des EDX-Detektors erfasst. Infolge dieser Tatsache erscheinen meist alle Elemente, die im Belag enthalten sind, auch im EDX-Spektrum. Die Elemente, die am häufigsten im untersuchten Bereich enthalten sind, erscheinen auch am stärksten im EDX-Spektrum. Ähnlich verhält es sich bei der SAD-Elektronenbeugung. Die Partikel, die im untersuchten Bereich am meisten vertreten sind, dominieren mit ihren Netzebenen das Beugungsbild und überstrahlen eventuell auftauchende andere Netzebenen.

Bei relativ moderaten Temperaturen, die im Mittel maximal 320 °C erreichen, baut sich der Reibfilm vordergründig aus Belagsbestandteilen auf. In der Regel, dominiert Barit als Hauptkomponente das Reibmaterial. Dies lässt sich mittels EDX-Analyse und der SAD-Elektronenbeugung eindeutig nachweisen. Daneben taucht Berndtit, Kupfer, Messing, Mineralfasern, Glimmer, Gips, Baddeleyit und Periklas als homogen verteilte, nicht mehr aufzulösende, Nanopartikel in der Matrix der Reibfilme auf. Diese lassen sich zwar in den EDX-Spektren qualitativ nachweisen, jedoch nur teilweise, durch die Überlagerung einzelner Netzebenen, in den SAD-Beugungen. Einige Elemente der Mineralfasern (O, Al, Si, Ca, Mg, Fe) erscheinen ebenfalls im EDX-Spektrum, Elemente wie Na und K gehen aber aufgrund ihrer geringen Konzentration im Untergrund der Spektren unter. Daneben erscheinen bei den Untersuchungen immer wieder bis zu 100 nm große Körner, die in die Matrix eingebettet sind. Es handelt sich dabei um Bestandteile wie Kupfer,

Tabelle 4.1.: Auflistung der Bestandteile mit chemischer Zusammensetzung, Mohs'er Härte, Spaltbarkeit und Funktion im Belag bzw. während der Bremsung.

Bestandteil	Mohs'er Härte	Spaltbarkeit	Funktion
Messing (CuZn)	5 - 6	keine	Wärmeverteilung, Verstärkung[5]
Kupfer (Cu)	2 - 3	keine	Wärmeverteilung, Verstärkung[5], Schmiermittel[6]
Berndtit (SnS ₂)	4 - 5	sehr vollkommen (0001)	Schmiermittel[6, 10]
Mineralfasern (O, Al, Si, Ca, Mg, Fe, Na, K)	6	keine	Stabilisation, Füllstoff[7]
Aramidfasern (C, O, H, N)	7	keine	Stabilisation, Füllstoff[8, 9]
Graphit, Koks (C)	2	sehr vollkommen (0001)	Schmiermittel[6]
Periklas (MgO)	6	sehr vollkommen (100), (010), (001)	Abrasion[13]
Baddeleyit (ZrO ₂)	8	undeutlich (110)	Abrasion[13]
Barit (BaSO ₄)	3 - 4	sehr vollkommen (010), (210) unvollkommen (010)	Füllstoff[7]
Glimmer (K, Mg, Al, Si, O)	2 - 3	sehr vollkommen (001)	Geräuschreduktion, Füllstoff[7]
Gips (CaSO ₄)	2	sehr vollkommen (010) deutlich (111)	Füllstoff[7]
Phenolharz (C, O, H, N)	2 - 3	keine	Bindemittel[14, 15, 16]

Tabelle 4.2.: Angaben von HONEYWELL-JURID in w%

Kautschuk	Harz	Fasern	Metalle	Füllstoffe	Gleitstoffe	Kohlenstoff
0 - 3	3 - 7	2 - 10	15 - 20	40 - 50	2 - 6	4 - 7

Periklas und Baddeleyit, welche sich mit Hilfe der EDX-Analyse qualitativ nachweisen lassen. Neben diesen Bereichen tauchen aber auch Bereiche auf in denen Magnetit den Reibfilm dominiert. Dies lässt sich eindeutig mittels SAD-Beugung und EDX-Analyse nachweisen. Allerdings erscheinen, wenn auch in geringer Konzentration, die Elemente der Belagsbestandteile auch hier. Durch Steigerung der Belastung und somit der Temperatur im Extremprogramm, die bis maximal 650 °C reicht, ändert sich signifikant die Zusammensetzung des Reibfilms und dessen Dicke nimmt zu. In den untersuchten Fragmenten dominiert teilweise gut kristallisierter Magnetit. Dieser lässt sich mittels der SAD-Elektronenbeugung und der EDX-Analyse nachweisen. Untergeordnet tauchen Elemente der Bremsbelagsbestandteile auf. Daneben findet man immer wieder größere eingebettete Kupfer-Körner. Ähnlich verhält es sich beim Abbruch des Bremsprogramms nach Erreichen der Extremtemperatur von 650 °C. Die Dicke des Reibfilms hat weiterhin zugenommen, was sich an der schlechten Durchstrahlbarkeit einzelner Fragmente zeigt. Der Reibfilm besteht nur noch aus gut kristallisiertem Magnetit. Dies lässt sich mittels SAD-Beugung und EDX Analyse belegen. Nur vereinzelt findet man im EDX-Spektrum noch Elemente aus dem Belag. Dies bedeutet nicht, dass sie nicht mehr vorhanden sind, sondern dass sie im Untergrund der EDX-Spektren aufgrund der geringen Konzentration untergehen.

Die Bildung des Reibfilms lässt sich durch mehrere zum Teil miteinander kombinierte Vorgänge erklären. Diese sind abhängig von der Beanspruchung während der Bremsung. Am Anfang der Bremsung dockt der Bremsbelag an die Scheibe an, dabei wirken die großen, gut verankerten Bestandteile (Graphit, Koks, Kupfer, Messing) als primäre Kontaktflächen, die an der mikroskopisch rauen Scheibe abgerieben und teilweise zerkleinert werden.[23] Gleichzeitig dazu werden die Bestandteile der Matrix beim Kontakt mit der Scheibe abgelöst und weiter zerkleinert. Die harten Bestandteile wie Baddeleyit und Periklas deformieren und schleifen die Oberfläche der Bremsscheibe und brechen sehr feine Eisenpartikel heraus. Aufgrund der extremen mechanische Beanspruchung besitzen diese Nanopartikel ein gestörtes Gitter und werden leicht oxidiert. Durch die Vermischung mit den zerkleinerten Belagsbestandteilen werden die Partikel mechanisch legiert und es bilden sich eisenhaltige Mischoxide mit der Kristallstruktur des Magnetits.[34, 35] Aufgrund der Größe der Partikel, kann nicht eindeutig bestimmt werden welche Mischoxidphasen sich bilden. Im Verlauf der Bremsung werden die harten Bestandteile freigesetzt. Diese wirken wie die Kugeln in einer Kugelmühle und zerkleinern die Bremsbelagsbestandteile, sowie den Magnetit weiter an der Kontaktfläche. Aufgrund des Anpressdrucks des Belags an die Scheibe werden die zerkleinerten Partikel verfestigt und verschweißt, es bildet sich ein stabiler Reibfilm auf der Bremsscheibe aus.[24, 12] Da der Bremsbelag zu einem großen Teil aus Barit besteht, überwiegt dieser auch im Reib-

film bei moderaten Temperaturen und die anderen Bestandteile kommen untergeordnet vor. Ein weiterer Effekt der Auftreten kann wurde von Zdujic et al. beschrieben. Durch mechanisch-chemische Reaktionen während der Kollision von Partikel in der Kugelmühle, kann es zu kurzzeitigen (0,05 ms) lokalen Blitztemperaturen von bis zu 1600 °C auf der Scheibe kommen.[36] Dies führt dann zum partiellen Anschmelzen der Oberfläche. Lim and Ashby führten ähnliche Experimente mit einem Stahlbolzen auf einer Stahlscheibe durch, um den Verschleiß zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass die Bildung von Magnetit nahezu unabhängig von dem normierten Druck an der Kontaktfläche ist. Die Rotationsgeschwindigkeit dagegen übt einen deutlichen Einfluss aus. Da die Wärmeleitfähigkeit von Baddeleyitd ($2.5 \frac{W}{m \cdot K}$) wesentlich kleiner als die von Stahl ($48 \frac{W}{m \cdot K}$) ist, wird partiell eine viel höhere Temperatur an der Scheibe erzeugt. Dies kann auch zum partiellen Anschmelzen kleiner Bereiche, schon bei einer Geschwindigkeit von $1 \frac{m}{s}$, führen.[37] Dabei bildet sich ein einige Nanometer dicker Oxidfilm, der gleich wieder durch den Kugelmühleneffekt abgetragen und in den Reibfilm eingebaut wird. Aufgrund der Tatsache, dass der Reibfilm nur einige Nanometer dick ist, liegt die Korngröße auch in diesem Bereich. Durch diesen Vorgang lässt sich die Zunahme des Magnetitanteils bei höheren Temperaturen, aufgrund des geringen gebildeten Volumens, nicht hinreichend klären. Der hauptsächliche Vorgang, der bei höherer Beanspruchung die Reibfilmbildung dominiert, ist die natürliche Oxidation der Scheibe an der Kontaktfläche verstärkt durch mechanische Aktivierung.[38, 39] Der dabei gebildete Oxidfilm bewegt sich im Bereich von mehreren hundert Nanometern Dicke, damit wächst auch die Korngröße des Magnetits an. Durch den Kugelmühleneffekt, der weiterhin anhält, wird dieser zerkleinert und in den Reibfilm eingebaut. Geht man von einem Gehalt von 23,6 w% in der Atmosphäre aus[40] dann läuft die Oxidation im Phasendiagramm entlang der roten Linie im Eisen-Sauerstoff-Phasendiagramm (Abbildung 4.1). Bis 570 °C bildet sich der Magnetit, darüber entsteht Wüstit. Wüstit lässt sich in den Untersuchungen der Reibfilme ($T_{max} = 650 \text{ °C}$) aber nicht nachweisen. Dies liegt daran dass der metastabilen Wüstits beim Abkühlen unterhalb von 570 °C zerfällt.[41] Aufgrund der Volumina an gebildetem Magnetit, geht der Anteil der Belagsbestandteile im Reibfilm zurück, so dass der Magnetit den Reibfilm dominiert.

Bedingt durch die Anordnung des Temperatursensors der Bremsscheibe ca. 2mm unterhalb der Oberfläche, werden immer zu niedrige Temperaturen während der Bremsung registriert. Um die tatsächliche Temperatur an der Kontaktfläche zu bestimmen, existieren einige mathematische Modelle zur Berechnung.[42, 43] Durch fehlende Parameter war es jedoch nicht möglich die Temperatur an der Oberfläche mit Hilfe dieser Modelle zu bestimmen. Siroux et al. haben Experimente mit einem Brems-Tribometer durchgeführt, bei dem der Temperatursensor ebenfalls 2 mm unterhalb der Oberfläche angebracht ist

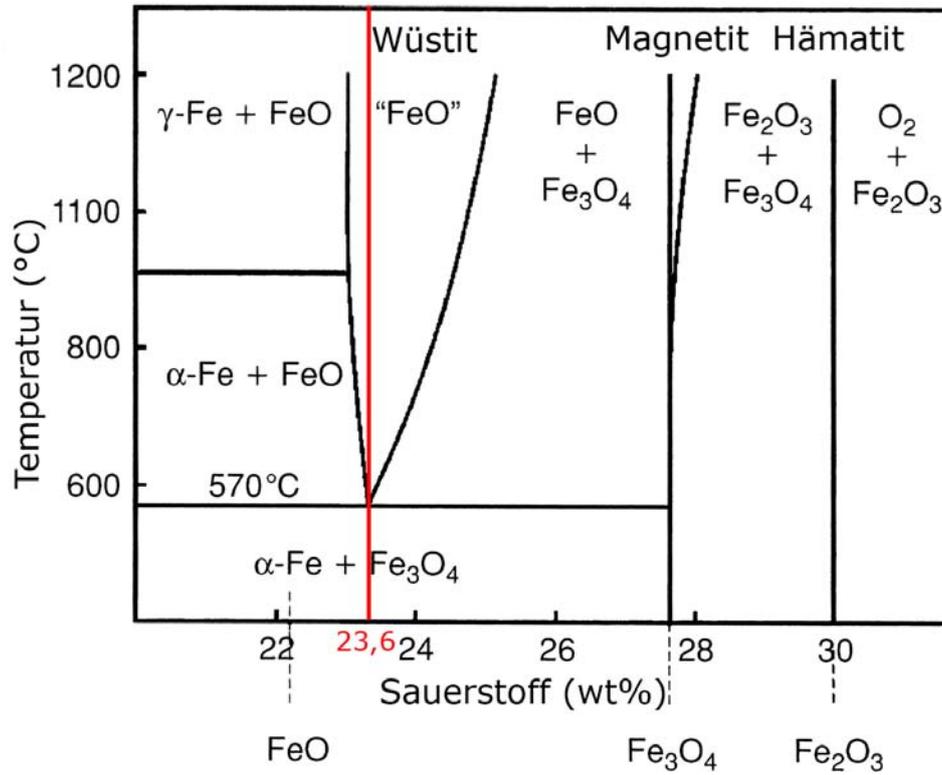


Abbildung 4.1.: Eisen-Sauerstoff-Phasendiagramm geändert nach Birks et al.[45]. Die rote Linie markiert den Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre.

und gleichzeitig dazu die Temperatur mit einem Pyrometer auf der Oberfläche gemessen, sowie die auftretenden Temperaturen theoretisch berechnet. Es zeigte sich, dass die Temperatur auf der Oberfläche im Durchschnitt 50 °C höher ist als 2 mm unterhalb der Oberfläche.[44] Dieses Ergebnis lässt sich gut auf die Versuche in dieser Arbeit anwenden. Dadurch ist eine relativ genaue Abschätzung der Temperaturen an der Kontaktfläche möglich.

5. Zusammenfassung

Ziel der Diplomarbeit war einerseits die Entwicklung einer schnellen und effektiven Präparationsmethode von Reibfilmen auf Bremscheiben für die TEM-Untersuchung. Und andererseits die Anwendung der neu entwickelten Methode auf die Untersuchung des Phasenbestandes und der Mikrostruktur der Reibfilme in Abhängigkeit von der thermischen Beanspruchung. Aufgrund unzureichender Angabe der Bremsbelagsbestandteile durch den Hersteller HONEYWELL-JURID, erfolgte als erstes eine licht- und elektronenmikroskopische Charakterisierung des Bremsbelags vor der Beanspruchung. Mit Hilfe eines Dynamometers führte ein Mitarbeiter von HONEYWELL-JURID die Bremsversuche durch. Dazu wurden drei verschiedene Testprogramme gefahren, und zwar zwei bei denen mehrmals im Verlauf des Versuchs 320 °C und 650 °C erreicht wurden, und zum anderen ein drittes, das nach Erreichen der Maximaltemperatur von 650 °C abgebrochen wurde. Die Präparation der dabei entstandenen Reibfilme, erfolgte mit Hilfe eines Scratchtesters, der durch eine definierte Auflast eine Kratzspur auf der Oberfläche der beanspruchten Bremscheibe erzeugt und damit Reibfilmfragmente von der Scheibe ablöst. Im Anschluss positionierte man einige abgelösten Fragmente mit dem Mikromanipulator am Auflichtmikroskop auf ein TEM-Netzchen. Diese Methode stellt ein schnelles und effektives Verfahren zur Präparation der Reibfilme für die TEM-Untersuchung dar. Es zeigt sich durch die Untersuchungen im TEM mittels EDX-Analyse und SAD-Elektronenbeugung, dass eine Abhängigkeit der Reibfilmzusammensetzung von der thermischen Beanspruchung besteht. Bei moderaten Bedingungen ($T_{\max}=320\text{ °C}$) setzt sich der Reibfilm hauptsächlich aus zerkleinerten Belagsbestandteilen und wenig durch Reibung entstandenen Magnetit zusammen. Steigert man die Beanspruchungen ($T_{\max}=650\text{ °C}$) setzt sich der Reibfilm hauptsächlich aus Magnetit, der durch natürliche Oxidation entsteht, zusammen. Des Weiteren zeigt sich, dass mit Zunahme der Beanspruchung die Korngröße der Matrix und damit die Dicke des Reibfilms zunimmt. Aufgrund der Präparationsart bei der die Fragmente zwischen zwei Kohlefilmen fixiert wird, war es nicht möglich die Verteilung der kohlenstoffhaltigen Phasen darzustellen. Dazu wird für die nächsten Untersuchungen eine Lamelle, mittels in-situ lift-out, direkt in der FIB an einen speziellen TEM-Halter angeschweißt und im Analytischen TEM mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht, um die Verteilung des Kohlenstoffs im Reibfilm darzustellen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] S. K. Rhee, M. G. Jacko, and P. H. S. Tsang. The role of friction film in friction, wear and noise of automotive brakes. *Wear*, 146(1):89–97, May 1991.
- [2] M. G. Jacko, P. H. S. Tsang, and S. K. Rhee. Automotive friction materials evolution during the past decade. *Wear*, 100(1-3):503–515, December 1984.
- [3] J. Bijwe. Composites as friction materials: Recent developments in non-asbestos fiber reinforced friction materials - a review. *Polymer Composites*, 18(3):378–396, 1997.
- [4] P. J. Blau. Compositions, functions, and testing of friction brake materials and their additives. Technical Report 64, Oak Ridge National Lab., TN (US), September 2001.
- [5] J. Bijwe and M. Kumar. Optimization of steel wool contents in non-asbestos organic (nao) friction composites for best combination of thermal conductivity and tribo-performance. *Wear*, 263(7-12):1243–1248, September 2007.
- [6] S. J. Kim, Hyung C. M. and Hyung C. K., and H. Jang. Complementary effects of solid lubricants in the automotive brake lining. *Tribology International*, 40(1):15–20, January 2007.
- [7] G. Nicholson. Facts about friction, p&w price enterprises. *Inc., Croydon, PA*, 1995.
- [8] K. Friedrich, Z. Zhang, and A. K. Schlarb. Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 65(15-16):2329 – 2343, 2005. 20th Anniversary Special Issue.
- [9] B.K. Satapathy and Bijwe J. Composite friction materials based on organic fibres: Sensitivity of friction and wear to operating variables. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(10):1557 – 1567, 2006.

- [10] H. Jang and S.J. Kim. The effects of antimony trisulfide (Sb_2S_3) and zirconium silicate (ZrSiO_4) in the automotive brake friction material on friction characteristics. *Wear*, 239(2):229–236, 2000.
- [11] Y. Ma, S. Martynková, G., M. Valásková, V. Matejka, and Y. Lu. Effects of ZrSiO_4 in non-metallic brake friction materials on friction performance. *Tribology International*, 41(3):166–174, March 2008.
- [12] M. Eriksson and S. Jacobson. Tribological surfaces of organic brake pads. *Tribology International*, 33(12):817–827, December 2000.
- [13] N. A. Hooton. Metal-ceramic composites in high-energy friction applications. *Bendix Technical Journal*, pages 55–61, 1969.
- [14] Y. C. Kim, M. H. Cho, S. J. Kim, and H. Jang. The effect of phenolic resin, potassium titanate, and cnsl on the tribological properties of brake friction materials. *Wear*, 264(3-4):204–210, February 2008.
- [15] R. T. Spurr. Fillers in friction materials. *Wear*, 22:367–409, 1972.
- [16] N. Nidhi and J. Bijwe. Nbr-modified resin in fade and recovery module in non-asbestos organic (nao) friction materials. *Tribology Letters*, 27(2):189–196, August 2007.
- [17] M. Godet. The third-body approach: A mechanical view of wear. *Wear*, 100(1-3):437–452, December 1984.
- [18] M.G. Jacko, P. H. S. Tsang, and S. K. Rhee. Wear debris compaction and friction film formation of polymer composites. *Wear*, 133(1):23–38, 1989.
- [19] Eggleston D. Wirth, A . and R. Whitaker. A fundamental tribochemical study of the third body layer formed during automotive friction braking. *Wear*, 179(1-2):75–81, 1994.
- [20] M. H. Cho, K. H. Cho, S. J. Kim, D. H. Kim, and H. Jang. The role of transfer layers on friction characteristics in the sliding interface between friction materials against gray iron brake disks. *Tribology Letters*, 20(2):101–108, 2005.
- [21] M. Eriksson, F. Bergman, and S. Jacobson. Surface characterisation of brake pads after running under silent and squealing conditions. *Wear*, 232(2):163–167, October 1999.
- [22] M. Eriksson, J. Lord, and S.N Jacobson. Wear and contact conditions of brake pads: dynamical in situ studies of pad on glass. *Wear*, 249(3-4):272–278, May 2001.

- [23] M. Eriksson, F. Bergman, and S. Jacobson. On the nature of tribological contact in automotive brakes. *Wear*, 252(1-2):26–36, January 2002.
- [24] W. Österle, M. Griepentrog, T. Gross, and I. Urban. Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. *Wear*, 251(1-12):1469–1476, October 2001.
- [25] P. Filip, Z.k Weiss, and D. Rafaja. On friction layer formation in polymer matrix composite materials for brake applications. *Wear*, 252(3-4):189–198, February 2002.
- [26] W. Österle and I. Urban. Third body formation on brake pads and rotors. *Tribology International*, 39(5):401–408, May 2006.
- [27] W. Österle and D. Bettge. Vergleich von methoden zur charakterisierung von bremsbelag-oberflächen. *Praktische Metallographie*, 41(10):494–505, 2004.
- [28] W. Österle and I. Urban. Friction layers and friction films on pmc brake pads. *Wear*, 257(1-2):215–226, July 2004.
- [29] W. Österle, H. Kloss, I. Urban, and A.I. Dmitriev. Towards a better understanding of brake friction materials. *Wear*, 263(7-12):1189–1201, September 2007.
- [30] A.. I. Dmitriev, W. Österle, and H. Kloss. Numerical simulation of typical contact situations of brake friction materials. *Tribology International*, 41(1):1–8, January 2008.
- [31] J Goldstein. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [32] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum Publishing Corporation, 1996.
- [33] D. B. Williams. *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, Philips Electronic Instruments, Inc.* Electron Optics Publishing Group, Mahwah, New Jersey, 1984.
- [34] D. Maurice and T. Courtney. Modeling of mechanical alloying: Part i. deformation, coalescence, bband fragmentation mechanisms. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25(1):147–158, December 1994.
- [35] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2):1–184, January 2001.

- [36] M. Zdujic, C. Jovalekic, Lj. Karanovic, M. Mitric, D. Poleti, and D. Skala. Mechanochemical treatment of Fe_2O_3 powder in air atmosphere. *Materials Science and Engineering A*, 245(1):109–117, April 1998.
- [37] S. C. Lim and M. F. Ashby. Wear mechanism maps. *Acta Metall*, 35(1):1–24, 1987.
- [38] W. M. Rainforth, A. J. Leonard, C. Perrin, Y. Bedolla-Jacuinde, A. and Wang, H. Jones, and Q. Luo. High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface. *Tribology International*, 35(11):731–748, 2002.
- [39] H. So, D. S. Yu, and C. Y. Chuang. Formation and wear mechanism of tribo-oxides and the regime of oxidational wear of steel. *Wear*, 253(9-10):1004–1015, November 2002.
- [40] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1995.
- [41] L. Castelliz, W. Sutter, and F. Halla. Über den zerfall der wüstit-phase. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 85(3):487–490, May 1954.
- [42] D. Majcherczak, P. Dufrenoy, and Y. Berthier. Tribological, thermal and mechanical coupling aspects of the dry sliding contact. *Tribology International*, 40(5):834–843, May 2007.
- [43] D. G. Bansal and J. L. Streater. A method for obtaining the temperature distribution at the interface of sliding bodies. *Wear*, 266(7-8):721–732, March 2009.
- [44] M. Siroux, A. L. Cristol-Bulthé, Y. Desplanques, B. Desmet, and G. Degallaix. Thermal analysis of periodic sliding contact on a braking tribometer. *Applied Thermal Engineering*, 28(17-18):2194–2202, December 2008.
- [45] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit. *Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, 2006.
- [46] R.T. Downs and M. Hall-Wallace. The american mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 88(1):247–250, 2003.

A. Verwendete Strukturdaten

Für die Auswertung wurden Röntgenbeugungsdaten aus der American Mineralogist Crystal Structure Database verwendet.[46] Im folgenden sind die für die Auswertung verwendeten Strukturdaten aufgelistet.

Listing A.1: Strukturdaten von Magnetit (Fe_3O_4).

```
Magnetite
Wechsler B A, Lindsley D H, Prewitt C T
American Mineralogist 69 (1984) 754-770
Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites
(Fe3-xTixO4)
MT100-1350

CELL PARAMETERS: 8.3958 8.3958 8.3958 90.000 90.000 90.000
ALTERNATE SETTING FOR SPACE GROUP: Fd3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
  2-THETA      INTENSITY      D-SPACING      H      K      L
  18.30         7.93         4.8473         1      1      1
  30.11        28.10        2.9684         2      2      0
  35.46       100.00        2.5314         3      1      1
  37.09         8.27        2.4237         2      2      2
  43.10        20.13        2.0989         4      0      0
  53.47         9.59        1.7138         4      2      2
  57.00        24.94        1.6158         5      1      1
  57.00         6.40        1.6158         3      3      3
  62.59        41.80        1.4842         4      4      0
  71.00         3.54        1.3275         6      2      0
  74.04         8.82        1.2803         5      3      3
  75.05         3.94        1.2657         6      2      2
  79.01         2.64        1.2118         4      4      4
  86.81         3.92        1.1219         6      4      2
  89.71         8.92        1.0930         7      3      1
  89.71         5.54        1.0930         5      5      3
```

Listing A.2: Strukturdaten von Barit (BaSO_4).

```
Barite
Colville A A, Staudhammer K
American Mineralogist 52 (1967) 1877-1880
A refinement of the structure of barite
from Cow Green mine

CELL PARAMETERS: 8.8840 5.4580 7.1530 90.000 90.000 90.000
SPACE GROUP: Pnma
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
  2-THETA      INTENSITY      D-SPACING      H      K      L
  15.91         2.15         5.5715         1      0      1
  19.99        14.04        4.4420         2      0      0
  20.47        32.02        4.3391         0      1      1
  22.81        51.07        3.8989         1      1      1
  23.58         9.61        3.7736         2      0      1
  24.90        24.75        3.5765         0      0      2
  25.86        98.44        3.4452         2      1      0
  26.87        65.42        3.3177         1      0      2
  28.76       100.00        3.1039         2      1      1
```

A. Verwendete Strukturdaten

31.56	51.59	2.8351	1	1	2
32.73	10.49	2.7361	3	0	1
32.82	46.83	2.7290	0	2	0
36.20	14.58	2.4813	2	1	2
36.74	1.24	2.4460	3	1	1
38.73	15.22	2.3252	2	2	0
39.12	5.09	2.3028	1	0	3
39.51	7.43	2.2809	3	0	2
40.62	1.18	2.2210	4	0	0
40.81	26.97	2.2113	2	2	1
41.63	3.11	2.1695	0	2	2
42.61	46.59	2.1217	1	1	3
42.62	36.95	2.1211	4	0	1
42.91	52.19	2.1076	1	2	2
42.98	40.95	2.1045	3	1	2
43.06	1.94	2.1008	2	0	3
44.02	20.62	2.0572	4	1	0
46.59	1.28	1.9495	2	2	2
47.03	8.00	1.9322	3	2	1
49.05	19.71	1.8572	3	0	3
51.08	4.34	1.7882	0	0	4
51.85	5.69	1.7632	0	3	1
52.01	6.22	1.7582	3	1	3
52.18	5.25	1.7531	1	0	4
52.94	4.39	1.7295	1	3	1
53.11	2.62	1.7244	5	0	1
54.50	7.93	1.6836	2	3	0
54.82	16.69	1.6747	4	2	1
55.02	4.00	1.6691	1	1	4
55.38	1.92	1.6589	2	0	4
55.92	1.37	1.6443	5	1	1
56.12	10.64	1.6388	2	3	1
57.80	9.82	1.5952	1	3	2
57.96	1.89	1.5913	5	0	2
58.12	3.04	1.5872	2	1	4
60.28	20.41	1.5354	3	2	3
60.62	9.46	1.5277	5	1	2
60.81	1.89	1.5233	2	3	2
62.05	3.74	1.4957	0	2	4
63.02	9.98	1.4750	1	2	4
63.07	4.25	1.4739	3	1	4
63.85	4.95	1.4578	5	2	1
65.30	5.05	1.4290	6	1	0
65.37	9.67	1.4276	1	3	3
65.52	5.31	1.4247	5	0	3
65.64	9.99	1.4223	3	3	2
65.89	2.61	1.4175	2	2	4
66.43	6.52	1.4074	4	3	0
66.75	9.90	1.4013	6	1	1
67.71	5.57	1.3839	0	1	5
68.01	5.17	1.3785	5	1	3
68.80	6.96	1.3645	0	4	0
68.96	2.47	1.3617	2	0	5
69.67	5.95	1.3496	4	1	4
71.03	1.24	1.3270	6	1	2
71.39	6.21	1.3212	2	1	5
72.46	1.04	1.3043	2	4	0
72.65	2.84	1.3014	6	2	0
72.77	3.51	1.2996	3	3	3
73.85	1.33	1.2832	2	4	1
74.04	1.18	1.2804	6	2	1
74.42	1.58	1.2749	0	4	2
75.24	11.83	1.2630	5	2	3
75.28	2.55	1.2624	1	3	4
75.31	6.47	1.2619	1	4	2
75.89	1.06	1.2537	3	1	5
77.77	2.48	1.2281	5	1	4
77.94	1.20	1.2258	2	3	4
78.30	1.76	1.2211	3	4	1
78.50	5.10	1.2185	2	2	5
78.53	1.12	1.2181	7	1	1
79.73	5.16	1.2027	4	0	5
80.13	3.18	1.1978	5	3	2
80.26	4.34	1.1961	7	0	2
80.58	2.45	1.1922	0	0	6
82.32	1.94	1.1713	3	3	4
82.58	1.25	1.1683	7	1	2

A. Verwendete Strukturdaten

84.33	2.26	1.1484	6	3	0
84.41	7.83	1.1476	4	4	1
85.67	3.62	1.1339	6	3	1
86.36	4.31	1.1266	2	1	6
86.55	3.05	1.1246	0	3	5
86.83	3.09	1.1217	5	3	3
87.93	2.91	1.1105	8	0	0
88.38	3.14	1.1060	4	3	4
88.93	5.82	1.1006	4	2	5
89.03	6.17	1.0996	3	4	3
89.25	4.34	1.0974	7	1	3
89.45	5.37	1.0955	7	2	2
89.77	2.26	1.0925	0	2	6

Listing A.3: Strukturdaten von Kupfer (Cu).

```
Copper
Wyckoff R W G
Crystal Structures 1 (1963) 7-83
Second edition. Interscience Publishers, New York, New York
Cubic closest packed, ccp, structure

CELL PARAMETERS: 3.6150 3.6150 3.6150 90.000 90.000 90.000
SPACE GROUP: Fm3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
  2-THETA   INTENSITY   D-SPACING   H   K   L
43.35      100.00        2.0871      1   1   1
50.49      45.56         1.8075      2   0   0
74.20      23.28         1.2781      2   2   0
```

Listing A.4: Strukturdaten von Messing (CuZn).

```
CuZn
Wyckoff R W G
Crystal Structures 1 (1963) 85-237
Second edition. Interscience Publishers, New York, New York
Note: CsCl structure, cesium chloride structure

CELL PARAMETERS: 2.9450 2.9450 2.9450 90.000 90.000 90.000
SPACE GROUP: Pm3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
  2-THETA   INTENSITY   D-SPACING   H   K   L
43.46      100.00        2.0824      1   1   0
63.14      14.12         1.4725      2   0   0
79.76      24.99         1.2023      2   1   1
```

Listing A.5: Strukturdaten von Periklas (MgO).

```
Periclase
Hazen R M
American Mineralogist 61 (1976) 266-271
Effects of temperature and pressure on the cell dimension
and X-ray temperature
factors of periclase
T = 24 C, P = 1 atm, standard mount

CELL PARAMETERS: 4.2110 4.2110 4.2110 90.000 90.000 90.000
SPACE GROUP: Fm3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
  2-THETA   INTENSITY   D-SPACING   H   K   L
36.97      10.52        2.4312      1   1   1
42.96      100.00        2.1055      2   0   0
62.37      53.43        1.4888      2   2   0
74.77      6.56         1.2697      3   1   1
78.72      15.30        1.2156      2   2   2
```

A. Verwendete Strukturdaten

Listing A.6: Strukturdaten von Berndtit (SnS_2).

```
Berndtite-2T
Hazen R M, Finger L W
American Mineralogist 63 (1978) 289-292
The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high
pressure. I.  $\text{SnS}_2$ , berndtite
P = 1 atm

CELL PARAMETERS: 3.6380 3.6380 5.8800 90.000 90.000 120.000
SPACE GROUP: P-3m1
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
2-THETA INTENSITY D-SPACING H K L
15.07 92.12 5.8800 0 0 1
28.33 29.72 3.1506 1 0 0
30.40 3.06 2.9400 0 0 2
32.23 89.05 2.7771 0 1 1
32.23 10.95 2.7771 1 0 1
42.03 29.15 2.1495 0 1 2
42.03 29.15 2.1495 1 0 2
46.32 4.45 1.9600 0 0 3
50.15 23.20 1.8190 1 1 0
52.67 17.22 1.7377 1 1 1
55.19 2.34 1.6642 0 1 3
55.19 15.01 1.6642 1 0 3
58.60 3.32 1.5753 2 0 0
59.78 2.77 1.5469 1 1 2
60.88 1.67 1.5216 0 2 1
60.88 10.47 1.5216 2 0 1
63.26 3.31 1.4700 0 0 4
67.45 5.46 1.3885 0 2 2
67.45 5.46 1.3885 2 0 2
70.65 5.93 1.3333 1 1 3
70.72 1.68 1.3321 0 1 4
70.72 1.68 1.3321 1 0 4
77.78 4.28 1.2279 0 2 3
82.68 2.32 1.1671 1 2 1
84.80 7.05 1.1433 1 1 4
88.61 1.44 1.1037 1 2 2
88.61 1.44 1.1037 2 1 2
88.81 2.81 1.1018 0 1 5
```

Listing A.7: Strukturdaten von Baddeleyit (ZrO_2).

```
Baddeleyite
McCullough J D, Trueblood K N
Acta Crystallographica 12 (1959) 507-511
The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $\text{ZrO}_2$ )

CELL PARAMETERS: 5.1690 5.2320 5.3410 90.000 99.250 90.000
SPACE GROUP: P21/c
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
2-THETA INTENSITY D-SPACING H K L
17.38 5.95 5.1018 1 0 0
23.96 16.08 3.7135 0 1 1
24.37 11.54 3.6527 1 1 0
28.07 100.00 3.1785 -1 1 1
31.36 67.78 2.8526 1 1 1
34.01 20.60 2.6358 0 0 2
34.28 13.60 2.6160 0 2 0
35.18 15.40 2.5509 2 0 0
35.74 3.28 2.5122 -1 0 2
38.41 5.80 2.3433 0 2 1
40.58 13.46 2.2234 -2 1 1
40.99 4.71 2.2018 1 0 2
41.23 4.89 2.1896 -1 2 1
44.65 6.47 2.0294 1 1 2
45.33 6.76 2.0008 -2 0 2
48.73 1.87 1.8688 -2 1 2
49.06 18.25 1.8567 0 2 2
49.94 21.52 1.8263 2 2 0
50.36 11.76 1.8120 -1 2 2
51.00 5.66 1.7906 -2 2 1
53.89 11.06 1.7014 2 0 2
53.91 1.47 1.7006 3 0 0
```

A. Verwendete Strukturdaten

55.08	4.07	1.6674	2	2	1
55.14	9.01	1.6657	0	1	3
55.35	6.34	1.6599	-1	1	3
55.70	8.16	1.6502	1	3	0
56.95	8.00	1.6170	-3	1	1
57.66	5.15	1.5988	-1	3	1
58.04	3.32	1.5892	-2	2	2
59.57	8.70	1.5520	1	3	1
59.79	6.96	1.5467	-3	0	2
61.10	6.06	1.5168	1	1	3
61.69	6.82	1.5035	-2	1	3
62.60	10.37	1.4839	3	1	1
63.81	1.35	1.4587	0	2	3
64.00	1.63	1.4547	-1	2	3
65.11	2.37	1.4326	-1	3	2
65.44	4.91	1.4263	2	2	2
65.46	1.95	1.4258	3	2	0
65.66	1.04	1.4220	-2	3	1
68.65	2.64	1.3671	1	3	2
70.76	2.33	1.3314	-3	2	2
70.93	3.96	1.3288	-1	0	4
71.80	1.45	1.3147	-2	3	2
72.23	1.02	1.3080	0	4	0
74.38	1.89	1.2754	4	0	0
74.78	4.41	1.2695	0	4	1
76.12	2.61	1.2506	-4	1	1
78.57	1.19	1.2176	3	3	0
78.58	1.08	1.2174	-3	3	1
81.19	2.02	1.1847	-1	2	4
82.19	1.80	1.1729	1	3	3
82.71	2.24	1.1667	-2	3	3
83.52	1.44	1.1575	3	3	1
83.79	1.65	1.1545	-2	4	1
84.51	1.70	1.1464	4	2	0
85.69	1.64	1.1337	-3	0	4
87.05	2.41	1.1194	2	4	1
87.74	2.11	1.1124	1	2	4
88.12	2.97	1.1085	3	1	3
88.89	1.10	1.1009	2	0	4
89.34	3.09	1.0965	-4	1	3