



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

# Caracterización y modelización de los fenómenos triboquímicos en la interfaz pastilla/rotor relacionados con el uso de sulfuros sintéticos mixtos en materiales de fricción sin cobre

Jenifer Gabriela Macías Benalcázar

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

# ENGINYERIA I CIÈNCIES APLICADES

Caracterización y modelización de los fenómenos triboquímicos en la interfaz pastilla/rotor relacionados con el uso de sulfuros sintéticos mixtos en materiales de fricción sin cobre

Jenifer Gabriela Macías Benalcázar

Dr. Carlos Lorenzana Agudo  
Rimsa Metal Technology S.A.

Prof. Dr. Javier Fernández González  
Departament de Ciència dels Materials i Química  
Física Universitat de Barcelona

Barcelona, febrero 2022



*Les pors són dubtes sense resoldre*

*(Albert Espinosa)*



# Agradecimientos

Primero de todo me gustaría agradecer a mis tutores de tesis, Dr. Carlos Lorenzana y Prof. Javier Fernández, por su dedicación, paciencia y compartir conmigo su conocimiento. Muchas gracias por depositar vuestra confianza en mí y guiarme a lo largo de estos años, ha sido un camino largo y difícil, ¡pero lo hemos conseguido!

Me gustaría agradecer a Manuel Carbajo, Carol Carbajo, Daniel Carbajo y Neus Murias por darme esta gran oportunidad que me ha permitido crecer tanto a nivel profesional como personal. *Rimsa* ha sido una muy buena empresa donde realizar el doctorado.

Gracias a mis amigos de *Rimsa* por hacer que el lugar de trabajo se convierta en mi segundo hogar, sois unas personas formidables y espero poder compartir más tiempo a vuestro lado como profesional y como amiga. En especial a Miguel, que además de ser un pilar fundamental, para mí es el mejor amigo que me ha podido acompañar en este camino. También a Jonay por todas sus correcciones y apoyo moral.

Muchas gracias al Dr. Miquel Àngel Rodríguez y la Dra. María Canillas por permitirme hacer la estancia en su departamento, acogerme tan bien durante el período que estuve allí y por la amabilidad que me han mostrado desde que nos conocimos.

I would like to thank Fernao Persoon and Dr. Neomy Zaquen, from Lapinus, for all the friction tests that they provided me which have been a key factor of the success of this thesis.

Moltes gràcies a la meves amigues de la carrera, Marina i Eugenia, per el seu suport fundamental i comprensió en el darrer any quan no podia quedar perquè havia d'escriure.

A la família Tena-Vidal per acollir-me a la seva família com un membre més, estimar-me i compartir amb mi la seva passió per la ciència.

A mis amigos de toda la vida (Edu, Carlitos, Sara y Jessy) sois personas formidables con cualidades excepcionales de las cuales he podido aprender mucho. Me gustaría agradecer en especial a Edu por su comprensión en el último año, compartir piso con una estudiante de doctorado en su último año no es fácil.

Gracias a mis amigos del máster (Andrea, Toni y Jakub) por todos los momentos vividos durante el máster y después de él. Aunque aún seguimos esperando que nuestro año llegue, no nos ha ido mal.

Por último, he de agradecer a mi familia ya que todo esto ha sido posible gracias a su apoyo incondicional. Gracias madre por enseñarme desde muy pequeña lo importante que es la disciplina y ayudarme a encontrar el camino cuando estaba perdida. Por último, me gustaría agradecer a la persona más importante de mi vida, mi hermana. Gracias Nany por estar siempre a mi lado, quererme tanto y confiar en mí. Crecer a tu lado ha sido un placer. Ahora ya puedes

sumar a la carrera de química y el máster en materiales un doctorado. It's no better to be safe than sorry.







# Resumen:

Los sulfuros metálicos tienen un papel fundamental en los materiales de fricción, en los que actúan como aditivos que estabilizan el coeficiente de fricción y reducen el desgaste a alta temperatura. Estas propiedades de los sulfuros vienen marcadas por la reactividad de los mismos en el entorno triboquímico de la interfase entre la pastilla y el disco. El rango de temperaturas en que se produce la oxidación de los sulfuros y su mecanismo de reacción son puntos claves para entender el funcionamiento de estas materias primas.

En este estudio se ha podido determinar el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos en la pastilla de freno, así como su influencia en la formación de la capa de transferencia y el comportamiento de fricción. Esto ha permitido definir los fenómenos triboquímicos en la interfaz pastilla/rotor relacionados con el uso de sulfuros sintéticos mixtos en materiales de fricción sin cobre. El estudio del mecanismo de oxidación de los sulfuros metálicos y la estructura de las capas de transferencia implica el uso de muchas técnicas de caracterización complejas como el SEM-EDS, DRX, DSC-TGA, espectroscopía raman y EPMA-WDS. Además, en este trabajo de investigación se han desarrollado novedosas metodologías de caracterización de la triboquímica bajo la superficie de la pastilla, que han permitido documentar y cuantificar por primera vez fenómenos triboquímicos que están sucediendo durante el ensayo de fricción debajo de la superficie de la pastilla.

En general, los sulfuros se oxidan en diferentes rangos de temperatura dependiendo de su composición química. Y lo pueden hacer por un mecanismo directo, sin la formación de especies intermedias, o en un mecanismo de etapas, en el que se forman especies intermedias hasta llegar a la oxidación completa. Los sulfuros metálicos de este estudio han mostrado tanto mecanismos de oxidación directos, como complejos. El FeS tiene un mecanismo de oxidación directo, mientras que el SnS y el compuesto de FeS y SnS muestran un mecanismo complejo debido a que pasan por especies intermedias antes de alcanzar la oxidación completa. La reactividad química de los sulfuros metálicos se puede modificar mediante la modificación de la microestructura. En el caso de los sulfuros compuestos, el mecanismo de oxidación no depende únicamente de la composición química, sino también de la microestructura. La reactividad del compuesto de FeS y SnS es diferente a la del FeS y SnS. La modificación de la microestructura de los sulfuros compuestos es una nueva vía para modificar el rango de temperatura de oxidación, y por tanto su triboquímica en el material de fricción, constituyendo una nueva herramienta para el desarrollo de aditivos más sostenibles tanto medioambientalmente como económicamente.

La degradación de la resina fenólica tiene lugar en un rango de temperatura que se solapa con el de la mayoría de los sulfuros, lo que conduce a la modificación de la reactividad de ambos compuestos cuando se encuentran en el mismo sistema. En el caso de la resina fenólica, se ha observado que los sulfuros catalizan la descomposición del compuesto orgánico reduciendo el peso molecular de los residuos generados durante la descomposición de la matriz.

Todos los sulfuros metálicos utilizados en esta investigación hacen que las capas de transferencia de las pastillas sean más homogéneas, y que el coeficiente de fricción sea más estable a altas temperaturas. Al igual que el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, los sulfuros de este estudio muestran menos propensión al stick-slip lo que conduce a un mejor intra-stop (menor variación  $\mu$  en una frenada). Sin embargo,

existen diferencias cuando se comparan sulfuros con diferentes mecanismos y temperaturas de oxidación. Los sulfuros con temperaturas de oxidación bajas y mecanismos directos conducen a coeficientes de fricción más bajos que los sulfuros con mecanismos complejos y temperaturas de oxidación más elevadas. Estas diferencias se han observado tanto en el ensayo SAE J2707 como en las secciones de alta temperatura del ensayo SAE J2522 (Fade). La presencia de sulfuros con mecanismo de oxidación complejo o una temperatura de oxidación elevada en la interfaz (como el SnS), siguen promoviendo la catálisis de la descomposición de la resina, minimizando la formación de residuos de tipo alquitrán, que favorecen la formación de capas de transferencia gruesas e inestables y, por tanto, el desgaste. En cambio, para los sulfuros con mecanismo de oxidación simple y temperatura de oxidación baja la oxidación (como el FeS) se ha producido mucho antes de llegar a la superficie, por lo que su capacidad de catálisis de la descomposición de la resina es más limitada, por lo que no previenen el desgaste de manera tan efectiva.

El esquema de temperatura del test en que se ensayan los materiales de fricción tiene influencia en la profundidad en que se produce la oxidación de los sulfuros, así como en la microestructura y composición de la capa de transferencia. Las pastillas de freno que están expuestas a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo forman capas de transferencia más compactas y contienen un mayor porcentaje de elementos característicos del material de fricción. Asimismo, la oxidación de los sulfuros se detecta a mayores profundidades, lo que confirma que en los materiales de fricción se produce la difusión de oxígeno. En el presente trabajo de investigación se ha documentado gráficamente por primera vez que la oxidación de los sulfuros, en la pastilla de freno, se produce no sólo en la superficie de la pastilla, sino también bajo la misma.

Esta modelización de la formación de las capas de transferencias y los fenómenos triboquímicos que tienen lugar en la interfase a partir de las propiedades de los sulfuros empleados debe contribuir a aumentar el conocimiento de la comunidad de fricción de los fenómenos triboquímicos que tienen lugar en la superficie de la pastilla y a facilitar la adopción de sulfuros sintéticos más sostenibles tanto desde el punto de vista medioambiental como económico.

# Summary:

Metal sulphides play a fundamental role in friction materials, where they act as additives that stabilize the coefficient of friction and reduce wear at high temperatures. These properties of the sulphides are marked by their reactivity in the tribochemical environment of the interface between the brake pad and the disk. The range of temperatures in which the oxidation of sulphides occurs and their reaction mechanism are the key points to understanding the operation of these raw materials.

In this study, the determination of the reaction mechanism of metal sulphides in the brake pad has been possible, as well as their influence on the formation of transfer layers and friction behaviour. This made it possible to define the tribochemical phenomena at the pad/rotor interface related to the use of mixed synthetic sulphides in copper-free friction materials. The study of the oxidation mechanism of metal sulphides and the structure of transfer layers involves the use of many complex characterization techniques such as SEM-EDS, XRD, DSC-TGA, Raman spectroscopy, and EPMA-WDS. In addition, in this research work, novel methodologies for characterizing the tribochemistry under the surface of the brake pad have been developed, which have allowed for the first time to document and quantify tribochemical phenomena below the surface of the pad that take place during friction tests.

In general, sulphides oxidize at different temperature ranges depending on their chemical composition. And they can do it by a direct mechanism, without the formation of intermediate species, or by a staged mechanism, in which intermediate species are formed until complete oxidation is reached. The metal sulphides in this study have shown both direct and complex oxidation mechanisms. FeS has a direct oxidation mechanism, while SnS and compound FeS and SnS show a complex mechanism because they pass through intermediate species before reaching complete oxidation. The chemical reactivity of metal sulphides can be modified by modifying their microstructure. In the case of sulphide compounds, the oxidation mechanism depends not only on the chemical composition but also on the microstructure. The compound reactivity of FeS and SnS is different from that of FeS and SnS. The modification of the microstructure of the sulphide compounds is a new way to modify the oxidation temperature range, and therefore its tribochemistry in the friction material, constituting a new tool for the development of more sustainable additives both environmentally and economically.

The degradation of the phenolic resin takes place in a temperature range that overlaps with most of the sulphides, which leads to the modification of the reactivity of both compounds when they are in the same system. In the case of phenolic resin, it has been observed that the sulphides catalyze the destruction of the organic compound, reducing the molecular weight of the residues generated during the destruction of the matrix.

All the metal sulphides used in this research make the transfer layers of the pads more homogeneous, and the coefficient of friction more stable at high temperatures. The sulphides in this study show less stick-slip propensity which leads to a better intra-stop (lower  $\mu$  variation under braking) as  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  does. However, differences exist when comparing sulphides with different oxidation mechanisms and temperatures. Sulphides with low oxidation temperatures and

direct mechanisms lead to lower coefficients of friction than sulphides with complex mechanisms and higher oxidation temperatures. These differences have been observed in both SAE J2707 and SAE J2522 (Fade) tests. The presence of sulphides with a complex oxidation mechanism or a higher oxidation temperature at the interface (such as SnS), continues to promote the catalysis of the destruction of the resin, minimizing the formation of tar-type residues, which favours the formation of thick and unstable transfer layers and thus wear. On the other hand, for sulphides with a simple oxidation mechanism and a low oxidation temperature (such as FeS), the oxidation has occurred long before reaching the surface, so their catalytic capacity due to the limited use of the resin is greater. This way, they do not prevent wear as effectively.

The temperature scheme of the test in which friction materials influence the depth at which sulphide oxidation takes place, as well as the microstructure and composition of the transfer layer. Brake pads that are exposed to high temperatures for long periods form more compact transfer layers and contain higher percentages of characteristic elements from the friction material. Likewise, the oxidation of sulphides is detected at greater depths, which confirms that oxygen diffusion occurs in friction materials. In this research work, it has been graphically documented for the first time that the oxidation of sulphides, in the brake pad, takes place not only on the surface of the pad but also beneath it.

This modelling of the formation of the transfer layers and the tribochemical phenomena that take place in the interface from the properties of the sulphides used should contribute to increasing the knowledge of the friction community of the tribochemical phenomena that take place on the surface of the brake pad and to facilitate the transition to more sustainable synthetic sulphides both from an environmental and economic point of view.





## INDICE

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Estado del arte .....	5
2.1. Fundamentos de la tribología .....	5
2.1.2. Fricción .....	5
2.1.3. Desgaste .....	7
2.2. Tipos de sistemas de frenado .....	9
2.2.1. El Disco de freno.....	10
2.2.2. La pastilla de freno y material de Fricción.....	12
2.2.2.1. Fabricación de pastillas de freno.....	14
2.2.2.2. Las materias primas.....	16
2.2.3. Evaluación del sistema de frenos .....	20
2.2.4. Mecanismos de fricción en un disco de freno .....	22
2.2.5. Sulfuros metálicos .....	26
3. Método experimental.....	31
3.1. Materiales .....	31
3.1.1. Sulfuros metálicos y resina .....	31
3.1.2. Formulación de las pastillas de freno .....	32
3.1.3. Disco de freno .....	34
3.2. Ensayos .....	35
3.2.1. Prestaciones SAE J2522.....	35
3.2.2. Desgaste SAE J2707 .....	38
3.3. Termogravimetrías .....	40
3.3.1. ATD-TG.....	40
3.3.2. Tratamientos térmicos .....	40
3.4. Difracción de rayos X .....	41
3.4.1. Caracterización estructural.....	41
3.4.1.1. Preparación metalográfica .....	41
3.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	43
3.4.1.3. Microsonda electrónica.....	43
3.5. Espectroscopia Raman .....	44
4. Resultados .....	45
4.1. Termogravimetrías .....	45
4.1.1. Sulfuros metálicos .....	45
4.1.2. Mezclas de sulfuros metálicos y resina .....	48
4.2. Difracción de rayos X .....	52



4.2.1. Caracterización de los sulfuros metálicos .....	52
4.2.2. Caracterización de los sistemas binarios .....	62
4.3. Caracterización del residuo de la resina fenólica .....	70
4.4. Ensayos dinamométricos .....	71
4.4.1. Prestaciones SAE J2522 .....	71
4.4.2. Desgaste SAE J2707 .....	79
4.5. Caracterización estructural .....	86
4.5.1. Caracterización estructural sulfuros metálicos .....	86
4.5.1.1. Materias primas .....	86
4.5.1.2. Tratamientos térmicos .....	86
4.5.2. Pastillas de freno .....	89
4.5.2.1. Sección transversal de las pastillas de freno .....	89
4.5.2.2. Pastillas de freno SAE J2522 superficie de trabajo .....	93
4.5.2.3. Pastillas de freno SAE J2707 .....	101
4.5.3. Disco de freno .....	108
4.5.3.1. Discos de freno SAE J2522 .....	108
4.5.3.2. Discos de freno SAE J2707 .....	116
4.5.4. Microsonda electrónica .....	123
4.5.4.1. Pastillas de freno SAE J2522 .....	123
4.5.4.2. Pastillas de freno SAE J2707 .....	125
4.6. Estados de oxidación del sulfuro de hierro .....	127
5. Discusión de resultados .....	129
5.1. Mecanismos de oxidación de los sulfuros metálicos .....	129
5.2. Interacción entre la resina fenólica y los sulfuros metálicos .....	134
5.3. Influencia de los sulfuros en las propiedades de fricción .....	135
5.4. La formación de las capas de transferencia en las superficies de fricción .....	141
5.5. Mecanismos de oxidación y triboquímica .....	147
6. Conclusiones .....	155
7. Referencias .....	161





# 1. Introducción y objetivos

Desde la introducción de equipos con partes móviles y en especial con el desarrollo de los vehículos de propulsión mecánica, se ha desarrollado la necesidad de sistemas de freno mecánico. Con la generalización del uso de vehículos de combustión para el transporte de pasajeros o mercancías en el siglo XX, se ha popularizado y generalizado también el uso de los llamados materiales de fricción. Con el avance de la tecnología y las leyes medioambientales los requisitos referentes a estos sistemas han ido evolucionando, especialmente en lo referente a la seguridad y a la limitación del uso de ciertas sustancias químicas. Esto ha llevado a un gran incremento de la investigación en el desarrollo de sistemas de fricción más seguros, estables y con un mejor confort en unas condiciones de frenado muy diversas [1, 2].

Como parte fundamental de los sistemas de freno mecánico, las pastillas de freno deben tener un coeficiente estable en un rango de P, T y velocidades muy amplio, buena conductividad térmica y elevada resistencia al calor y el desgaste [1, 3]. Actualmente, gran parte de los materiales de fricción utilizan una resina fenólica como matriz, estos tipos de materiales se utilizan generalmente en vehículos convencionales. Para conseguir las propiedades demandadas, el material de fricción está formado por combinaciones de más de 10 materias primas, lo que las convierte en composites de matriz polimérica muy complejos. Los materiales que se utilizan en las formulaciones de las pastillas de freno se clasifican como fibras, modificadores de fricción (lubricantes sólidos y abrasivos), fillers y binders [1, 2].

Los sistemas de freno mecánico convierten la energía cinética en calor, a través de la fricción generada entre sus dos contrapartes. En el caso de los sistemas de freno de disco, la pastilla de freno y el disco, que en general está formado por fundición gris, la respuesta de fricción viene determinada en gran parte por las reacciones triboquímicas que tienen lugar en las superficies del disco y la pastilla, que son el origen de la capa de transferencia que se forma durante el proceso de frenado [3, 4]. La capa de transferencia generada durante este proceso se forma a partir de las partículas residuales, que debido a la presión ejercida durante el frenado y la temperatura, se compactan en la interfaz, tanto en la pastilla como en el disco.

La teoría más consolidada sobre la formación de las capas de transferencia en las pastillas se basa en que los residuos se compactan en torno a materiales duros, tales como fibras metálicas, formando mesetas o “plateaus” [2, 4]. Dentro de las plateaus se pueden distinguir dos tipos, las primarias que están formadas por materiales tenaces presentes en la composición de la propia pastilla, y las secundarias, formadas por la acumulación de materiales de desgaste de la pastilla y el disco sobre la superficie de la pastilla. En general estos materiales tenaces suelen ser los materiales metálicos (ferrícos, como el acero, o no ferrícos, como el cobre o el latón) que se suelen usar en los materiales de fricción.

Son estos plateaus las zonas de contacto real entre las dos contrapartes y donde la energía cinética se transforma en energía térmica, basándose en la ley de la conservación de la energía. Consecuentemente la temperatura de la pastilla y el disco aumentan provocando la degradación de la resina fenólica, que comienza a partir de los 300°C [5,6], lo que en general se traduce en

una disminución del coeficiente de fricción a alta temperatura (decaimiento o “fade”) y un incremento del desgaste de la pastilla.

Uno de los métodos tradicionales para minimizar este efecto es la incorporación de cobre en la composición del material de fricción. El aumento de las restricciones medioambientales ha limitado el uso de cobre en las pastillas de freno [9], por lo que desde 2010 toda una nueva generación de materiales de fricción sin cobre se ha ido desarrollando.

Desde entonces la incorporación de sulfuros metálicos en la composición del material de fricción ha ido en aumento, siendo los más populares los sulfuros metálicos de antimonio, de estaño o de molibdeno [5, 6, 9]. El uso del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es todavía bastante generalizado en algunos mercados, aunque en Europa se está reemplazado por combinaciones basadas en sulfuros de estaño, por las restricciones al uso de antimonio promovidas por los fabricantes OE. El  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  al oxidarse forma trióxido de antimonio, que es un compuesto clasificado como cancerígeno, lo que empuja a su eliminación en el resto de mercados, y a la demanda de nuevos sulfuros metálicos [5, 9]. Sin embargo, las excelentes propiedades de resistencia al fade y al desgaste [7], especialmente del disco, que el sulfuro de antimonio provee al sistema de frenado, hacen difícil su completa eliminación. Además, no existe un consenso sobre las causas de estas buenas propiedades ni la influencia en la triboquímica, ya que los diferentes estudios realizados muestran reactividades distintas del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [7, 8].

Por un lado, el buen comportamiento proporcionado por el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se relaciona con la presencia del óxido antimonio, formado a partir del sulfuro metálico, durante el proceso de fricción a elevadas temperaturas. Además, también se ha observado que este óxido metálico puede hacer de precursor para la formación de antimonio metálico, que parece aportar una mejora en el comportamiento del sistema de fricción, especialmente la reducción de desgaste del disco [7]. Por otra parte, hay estudios donde no se ha observado la formación de este óxido metálico y que por tanto no relacionan estas propiedades a la formación de estos compuestos [8].

Los sulfuros metálicos son especies reactivas con el oxígeno a elevada temperatura. Cada sulfuro tiene un rango de temperatura de reacción diferente. Durante el frenado, la temperatura induce el proceso triboquímico, que provoca cambios en las propiedades químicas y físicas de los sulfuros metálicos y, por tanto, la formación de nuevos compuestos con propiedades distintas. Se asocian estos procesos con la propiedad de que los sulfuros promueven la formación de una capa de transferencia estable, que permite mantener estable el coeficiente de fricción a elevadas temperaturas. Es habitual el uso de combinaciones de varios sulfuros en una misma formulación, con propiedades químicas diferentes, con el objetivo de proporcionar una estabilización del coeficiente de fricción en el mayor rango de condiciones posible.

Estudiar de manera sistemática la relación entre las propiedades de los sulfuros y cómo estas afectan a la triboquímica y contribuyen a la estabilización del coeficiente de fricción es el principal objetivo del presente trabajo de investigación. Esta investigación plantea el estudio sistemático de las propiedades de reactividad de varios sulfuros metálicos con el oxígeno y con la resina fenólica, cuya degradación en el material de fricción es responsable de los fenómenos de Fade y de desgaste. Asimismo, plantea la caracterización sistemática de la estructura de las capas de transferencia generadas en una formulación de tipo NAO sin cobre, con los diferentes tipos de sulfuros.

Esta modelización de la formación de las capas de transferencias y los fenómenos triboquímicos que tienen lugar en la interfase a partir de las propiedades de los sulfuros empleados debe contribuir a aumentar el conocimiento de la comunidad de fricción de los fenómenos triboquímicos que tienen lugar en la superficie de la pastilla y a facilitar la adopción de sulfuros sintéticos más sostenibles tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. El estudio del mecanismo de oxidación de los sulfuros metálicos y la estructura de las capas de transferencia implica el uso de muchas técnicas de caracterización complejas como el SEM-EDS, DRX, DSC-TGA, espectroscopía raman y EPMA-WDS. En este trabajo de investigación se han desarrollado novedosas metodologías de caracterización de la triboquímica bajo la superficie de la pastilla, que han permitido documentar y cuantificar por primera vez fenómenos triboquímicos que están sucediendo durante el ensayo de fricción debajo de la superficie de la pastilla.



## 2. Estado del arte

### 2.1. Fundamentos de la tribología

La tribología es la ciencia que estudia la interacción entre dos superficies en movimiento mediante la fricción, el desgaste y la lubricación [10, 11].

La tribología es una ciencia que abarca mucho más que la fricción y juega un papel fundamental en muchos sistemas mecánicos. Dependiendo de la aplicación las condiciones de fricción requeridas pueden variar. En algunos casos, como articulaciones de la cadera humana o soportes de puentes, se exige una fuerza de fricción baja. Sin embargo, la baja fricción no es necesariamente beneficiosa en todos los casos, como por ejemplo en los frenos y embragues, donde es fundamental un coeficiente de fricción relativamente elevado y estable para disipar la energía cinética y transferir el torque [12].

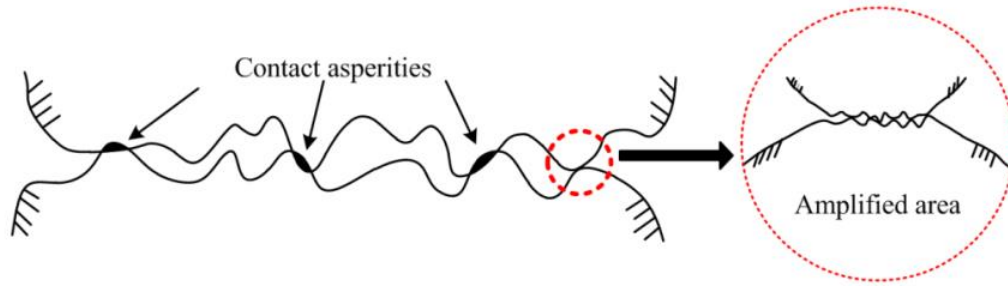
Las interacciones superficiales entre un par friccionante son principalmente mecánicas y químicas. Las interacciones mecánicas generan modificaciones físicas irreversibles, como la deformación plástica, en ambos lados de las superficies de deslizamiento. Las interacciones químicas tienen lugar debido al calor generado durante el deslizamiento. El calor junto con el ambiente, induce la reacción química del material cerca de la superficie de trabajo, fenómeno también conocido como triboquímica [10]. Las interacciones tribológicas pueden ser muy complejas cuando los materiales utilizados en las superficies de deslizamiento son diferentes. En el caso de los sistemas de disco de freno, las pastillas son composites de matriz polimérica muy complejos en su composición, que deslizan generalmente contra una contraparte de fundición gris, lo que hace muy compleja la caracterización e interpretación de las interacciones mecánicas y químicas [13].

En los pares de fricción utilizados en los discos de freno los aspectos ingenieriles más importantes a estudiar son la evolución del coeficiente de fricción y el desgaste. La fricción induce el par en el eje de la rueda, esta fuerza que se transfiere a los neumáticos es la responsable de frenar o detener el vehículo [13]. En el caso de los materiales de fricción, el desgaste es un proceso inevitable diseñado intencionalmente para que tenga lugar de forma progresiva y predecible y así satisfacer los requerimientos marcados a la aplicación. Es en el estudio de los fenómenos triboquímicos responsables de estos en los que se centra el tema de esta tesis.

#### 2.1.2. Fricción

Todas las superficies, incluso las perfectamente pulidas están compuestas de picos (asperezas) y depresiones [14]. Cuando dos superficies entran en contacto, las asperezas forman el área de contacto real por donde se transfiere la carga (Figura 2.1), esta área es mucho más pequeña que el área de contacto aparente entre las superficies. El área de contacto real depende de la rugosidad de la superficie del material, las propiedades del material y de la carga normal que hay entre las superficies. Por lo tanto, esta área se puede incrementar aumentando la carga normal ya que el área de contacto es proporcional a la carga normal.





**Figura 2.1.** Esquema que ilustra de forma simplificada el contacto de asperezas entre superficies de fricción [15].

Para que dos superficies puedan deslizarse entre sí y permanecer en movimiento, deben superarse las fuerzas de adhesión y deformación que tienen lugar en los sistemas de fricción pastilla de freno rotor [16, 17, 18]:

$$F_{\text{fricción}} = F_{\text{adh}} + F_{\text{det}} \quad \text{Ec. 2.1}$$

La fuerza adhesiva ( $F_{\text{adh}}$ ) es la fuerza de atracción y deformación plástica del material que hay en los puntos de contacto (asperezas). La fuerza de deformación ( $F_{\text{det}}$ ) es la fuerza necesaria encargada de suministrar la energía necesaria para que las asperezas del material más duro ejerzan una acción de arado sobre el material más blando mediante la deformación plástica.

En los materiales con superficies relativamente homogéneas las uniones en la interfaz tienen lugar por adhesión, las cuales se rompen posteriormente por la fuerza de cizalladura. Por lo tanto, en este caso, la fuerza de fricción es igual a la de adhesión y se define como el producto de la resistencia al corte y el área real de contacto ( $n^\circ$  de uniones de aspereza):

$$F_{\text{adh}} = \tau \cdot A_r \quad \text{Ec. 2.2}$$

La carga ( $L$ ) soportada por las asperezas se puede relacionar con la dureza del material blando ( $D$ ) y el área  $A_r$  dando:

$$L = D \cdot A_r \quad \text{Ec. 2.3}$$

Teniendo en cuenta que las leyes de Amontons, que definen las leyes de fricción para el deslizamiento en seco, se puede definir la fuerza como:

$$F = \mu \cdot L \quad \text{Ec. 2.4}$$

El coeficiente de fricción para un deslizamiento en seco se puede definir como:

$$\mu_{\text{adh}} = F_{\text{adh}}/L = \tau/D \quad \text{Ec. 2.5}$$

Los materiales poliméricos introducen una complejidad adicional en la fricción de las superficies, ya que las asperezas pueden sufrir grandes deformaciones elásticas y exhibir un comportamiento viscoelástico. En este caso, teniendo en cuenta que la fuerza de deformación es proporcional al área de penetración de los puntos de contacto, el  $F_{\text{det}}$  se puede definir como:

$$F_{def} = r \cdot \tan\theta \cdot D \quad \text{Ec.2.6}$$

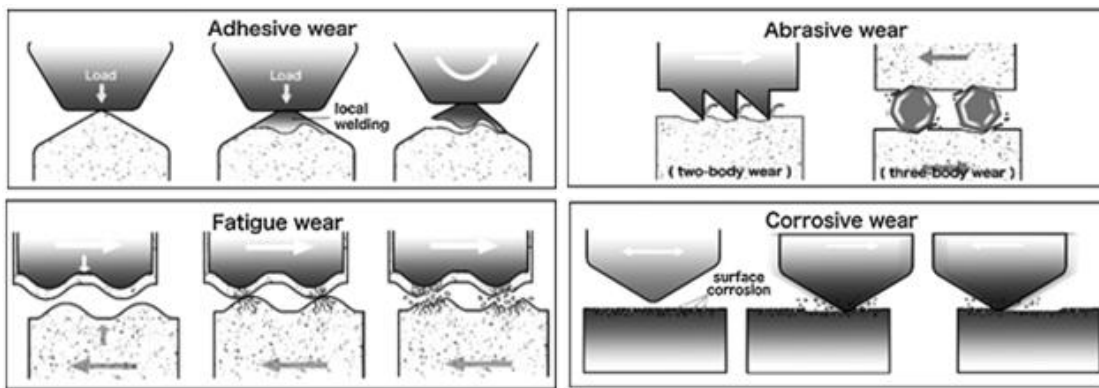
$$\mu_{def} = F_{def}/L = r \cdot \tan\theta \cdot D / \pi \cdot r \cdot D = \tan\theta/\pi \quad \text{Ec. 2.7}$$

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente el coeficiente de fricción queda definido como:

$$\mu = \mu_{adh} + \mu_{def} = \tau/D + \tan\theta/\pi \quad \text{Ec. 2.8}$$

### 2.1.3. Desgaste

Dos superficies en contacto y movimiento relativo entre sí pueden producir una variedad de procesos físicos y químicos que resultan en desgaste. En estos procesos el material que se desprende de la superficie puede ser expulsado, transferido a la otra superficie o quedarse retenido en la interfaz del sistema [19, 20]. El desgaste por deslizamiento está determinado por la presión de contacto, la velocidad y el tiempo de contacto entre las superficies, cualquier variación en estos parámetros puede cambiar el mecanismo de desgaste. Los diferentes mecanismos de desgaste que hay son adhesivo, abrasivo, corrosivo y de fatiga (Figura 2.2). Sin embargo, el desgaste abrasivo y adhesivo son los principales mecanismos asociados a las pastillas de freno.



**Figura 2.2.** Mecanismos generales de desgaste: adhesivo, abrasivo, por fatiga y corrosivo [21].

El desgaste por adhesión tiene lugar en las asperezas, las cuales debido a la presión y la temperatura experimentan deformación plástica y forman microsoldaduras entre las superficies del sistema. El área de estas microsoldaduras es proporcional al volumen de material desgastado. El volumen de desgaste viene dado por la ecuación de desgaste de Archard que relaciona el volumen de desgaste por unidad de distancia ( $V_{ad}$ ) con el límite elástico del material ( $\sigma_y$ ) [18];

$$V_{ad} = k_{ad} \cdot H / 3 \cdot \sigma_y \quad \text{Ec.2.9}$$

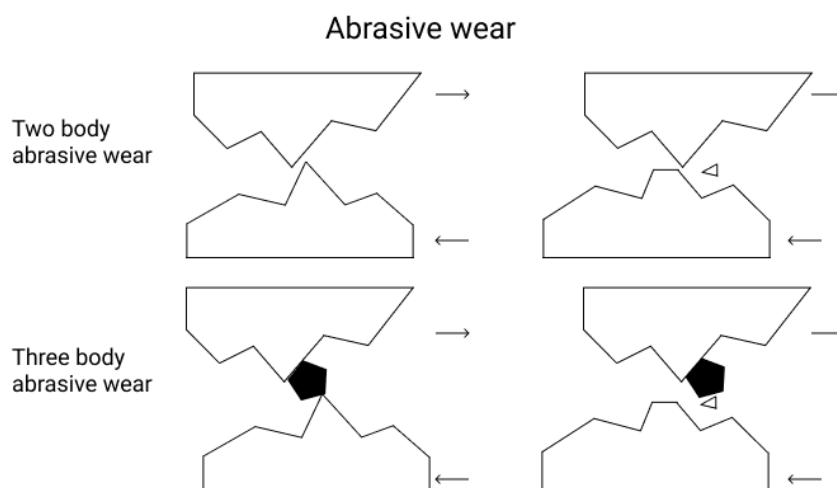
K es el coeficiente adimensional de desgaste y H la distancia de desplazamiento. La ecuación de Archard representa una forma de comparar la magnitud del desgaste de los materiales en función de la carga aplicada y el recíproco del límite elástico del material más blando. En la práctica, los materiales probados experimentalmente muestran una buena correspondencia con la ecuación de

desgaste de Archard demostrando un desgaste proporcional a la distancia de deslizamiento, pero esto no es así para la relación con la carga normal aplicada.

Los polímeros muestran un mecanismo de desgaste adhesivo donde la fuerza de unión que se genera entre la contraparte y los residuos de desgaste promueve la formación de capas de transferencia cuando la otra superficie de deslizamiento del sistema es lisa. La formación de las capas de transferencia es un proceso de desgaste adhesivo que tiene lugar en diferentes fases. En la primera fase, tiene lugar la adhesión del material (polímero) a la superficie, en la segunda, se produce la formación de la capa de transferencia y en la última, tiene lugar la renovación de la capa mediante procesos dinámicos de separación y adhesión de los residuos. Aunque, una fuerte adhesión del polímero con la contraparte puede generar un elevado desgaste al inicio, esta fuerte adhesión puede favorecer la formación de la capa de transferencia y, por lo tanto, reducir el desgaste considerablemente siempre y cuando la capa tenga una buena adhesión a la superficie [22].

El efecto de la temperatura sobre el desgaste adhesivo es de gran importancia para los materiales cuyas propiedades mecánicas dependen de la temperatura, como es el caso de los polímeros, ya que esta determinará el mecanismo de desgaste. El ablandamiento térmico de los polímeros aumenta drásticamente el desgaste, por lo que las temperaturas interfaciales se intentan mantener bajas limitando la velocidad de deslizamiento o aumentando la conductividad térmica del sistema para evitar el incremento de la temperatura en la interfaz.

El desgaste abrasivo es el desgaste generado por partículas duras que eliminan el material de una superficie más blanda mediante un mecanismo de arado o una acción abrasiva. El desgaste abrasivo se ve afectado por la relación de dureza de los materiales en contacto y también por la localización de las partículas duras. Esto lleva a dos tipos de desgaste conocidos como desgaste abrasivo de dos cuerpos y desgaste abrasivo de tres cuerpos (Figura 2.3). El primer tipo, que es de dos cuerpos, es debido a las partículas duras incrustadas dentro de una superficie o también las protuberancias de una contraparte dura. El segundo tipo de desgaste, que es de tres cuerpos, tiene lugar cuando en el interfaz hay partículas duras libres.



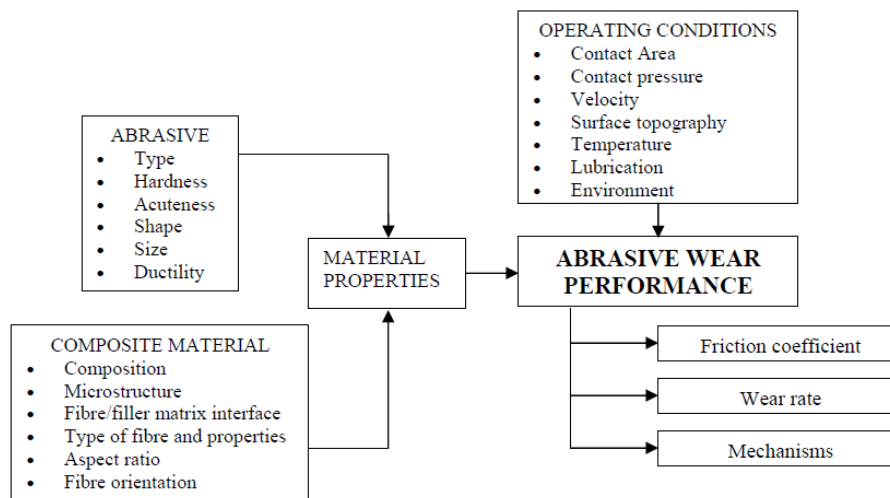
**Figura 2.3.** Desgaste abrasivo de dos y tres cuerpos [23].

El volumen desgaste abrasivo entre dos cuerpos en deslizamiento donde las asperezas generan hendiduras en el material blando viene dado por [19]:

$$V_{ab} = L \cdot \tan\theta \cdot D / \pi \cdot H = k_{ab} \cdot L \cdot D / H \quad \text{Ec.2.10}$$

Como se puede observar  $k_{ab}$  depende del ángulo  $\theta$  de la rugosidad y, por lo tanto, el desgaste por abrasión se incrementará cuanto mayor sea el  $\theta$ .

El desgaste abrasivo de un material de fricción en movimiento está determinado por muchos parámetros y complejos como se muestra en la Figura 2.4. Por lo tanto, una simple modificación en el material de una formulación es una cuestión muy delicada porque puede cambiar las condiciones de contacto del material y en consecuencia los mecanismos de desgaste.



**Figura 2.4.** Parámetros que afectan el comportamiento de fricción y el desgaste abrasivo del material de fricción en deslizamiento [24].

## 2.2. Tipos de sistemas de frenado

El sistema de freno es uno de los elementos de seguridad más importantes en un vehículo. La función de este sistema es reducir la velocidad del vehículo o detenerlo cuando está en movimiento [25, 26]. Durante el proceso de frenado, el sistema transforma la energía cinética en calor basándose en la ley de conservación de la energía [27, 28].

Actualmente existen diferentes tipos de sistemas de freno para los vehículos motorizados: de tambor y de disco. Aunque ambos se basan en la fuerza de fricción producida por el contacto de dos superficies, su mecanismo de funcionamiento es diferente.

Los frenos de tambor consisten en un cilindro que gira con el eje de la rueda dentro del cual hay el material de fricción (Figura 2.5). Cuando se presiona el pedal del freno, el pistón, que está dentro del cilindro, empuja el material de fricción hacia el interior del tambor mediante un sistema

hidráulico creando fricción necesaria para disminuir la velocidad o detener el vehículo [26, 27, 28]. Este sistema es efectivo y tiene un ciclo de vida largo, sin embargo, en condiciones de frenado extremo su eficiencia disminuye debido a que el calor generado no se puede disipar ya que es un sistema cerrado. Por este motivo, los frenos de tambor se usan comúnmente en la parte trasera de los vehículos modestos ya que gran parte del frenado proviene de las ruedas delanteras.

Los frenos de disco, que son los más utilizados por su alta eficiencia, constan de dos partes: la pinza, parte estática, y el disco, parte giratoria (Figura 2.5). Cuando el líquido de frenos ejerce presión sobre los pistones de la pinza, las pastillas de freno entran en contacto con el disco, generando fricción para reducir la velocidad o detener el vehículo [1, 27, 28]. Estos tipos de freno están expuestos al aire lo que favorece la disipación del calor generado durante el frenado evitando la pérdida de eficiencia, por esta razón, los frenos de disco se utilizan en los vehículos de altas prestaciones o en las ruedas delanteras de los vehículos pequeños.

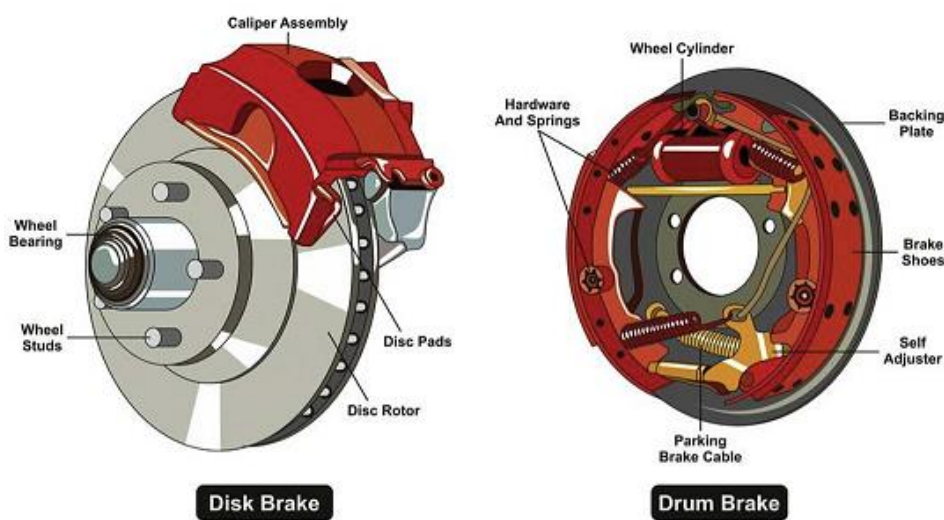


Figura 2.5. Esquema de frenos de disco y tambor [26].

### 2.2.1. El Disco de freno

Aunque hay muchos tipos de discos de freno, los más utilizados son los de fundición gris con grafito laminar debido a las buenas propiedades mecánicas y térmicas y su bajo coste fabricación. Las buenas propiedades mecánicas y térmicas se deben en gran parte al grafito porque este material ayuda a mejorar la conductividad térmica y disminuir la vibraciones y ruido.

Además de los discos de fundición gris también existen rotores compuestos, como los cerámicos [29]. Los discos cerámicos están compuestos por una matriz de carburo de silicio reforzada con fibras de carbono que absorben la tensión que se crea durante el frenado. Este tipo de rotores se utiliza en vehículos de alta gama y deportivos donde el sistema de frenado está expuesto a condiciones de temperatura extremas.

La preocupación social por las emisiones de residuos junto al incremento del uso de vehículos eléctricos está impulsado el desarrollo de nuevos materiales para los discos de freno, entre ellos los discos recubiertos resistentes al desgaste y a la corrosión. Pese a que los discos recubiertos

reducen el desgaste del rotor, y por lo tanto las emisiones, los recubrimientos de tipo cermet (compuesto con refuerzo cerámico de matriz metálica) tradicionalmente utilizados suelen contener metales pesados o estratégicos, como el Cr, el Ni, el Co o el W [1, 30, 31], que limitan actualmente su aplicabilidad generalizada.

Los discos pueden presentar diferentes tipos de construcción, destinadas normalmente a mejorar la disipación térmica y/o la evacuación de los residuos de desgaste. La figura 2.3 muestra los tipos más utilizados.



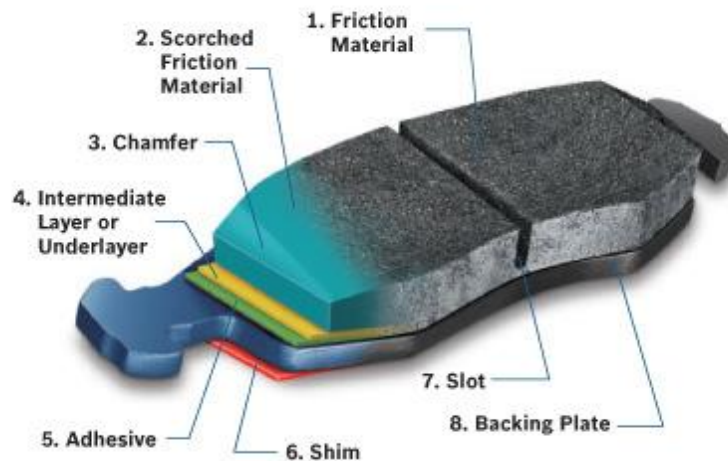
**Figura 2.6.** Tipos de frenos de disco [32].

- Discos sólidos: Son los convencionales y tienen superficie plana o sólida sin perforaciones. Estos discos disipan el calor lentamente por lo que suelen usarse en las ruedas traseras o vehículos ligeros.
- Discos ventilados: Constan de dos discos separados entre ellos por canales radiales que permiten que el aire fluya y se cree un sistema de refrigeración que permite disipar eficazmente el calor generado durante el frenado. Los discos ventilados se suelen usar en vehículos pesados o potentes y en las ruedas delanteras que es donde se ejerce la mayor fuerza de frenado.
- Discos perforados: Tienen una superficie perforada que le permite evacuar mejor el calor y los gases que provienen de la pastilla de freno. Sin embargo, tienen algunos inconvenientes que son la propensión al agrietamiento a altas temperaturas inducida por los orificios y la evacuación del calor no es tan buena como los discos ventilados. Para reducir el fenómeno de agrietamiento, estos discos suelen contener un alto contenido de carbono. Estos discos se suelen usar principalmente en vehículos donde el diseño juega un papel importante, como por ejemplo los vehículos de alto rendimiento.
- Discos rayados: Tienen una superficie ranurada que evacua los gases de la pastilla y elimina el exceso de calor y escombros de la superficie (limpia la superficie de la pastilla). Además, estos discos agarran mejor a la pastilla y mejora la fricción, sin embargo, el desgaste es mayor. Pese a que los discos rayados no experimentan agrietamiento, la disipación de calor no es tan buena como en los discos perforados debido a que el sistema de ventilación es menos eficaz.

- Discos de mixtos: Combina algunos de los sistemas mostrados anteriormente perforados y ranurados. Estos discos tienen la estructura intacta ya que solo se perforan parcialmente. Esta sinergia permite equilibrar las cualidades y reducir los inconvenientes de cada tipo.

## 2.2.2. La pastilla de freno y material de Fricción

La figura 2.7 ilustra un diagrama de la pastilla de freno que muestra sus componentes.



**Figura 2.7.** Estructura de la pastilla de freno [33].

El material de fricción es la sección de trabajo de la pastilla de freno que contribuye al proceso de desaceleración del vehículo. Esta sección consta de todas las materias primas explicadas anteriormente.

El chamfer son las superficies inclinadas de los lados que funcionan para reducir el ruido y las vibraciones generadas durante el proceso de frenado.

La capa inferior es una capa que asegura la conexión entre el material de fricción y la placa posterior. La capa contiene principalmente resina y fibras y, por lo tanto, no puede proporcionar un buen comportamiento de fricción. Por lo general, un sensor chirriante indica que la pastilla de freno debe cambiarse una vez que llega a la capa inferior.

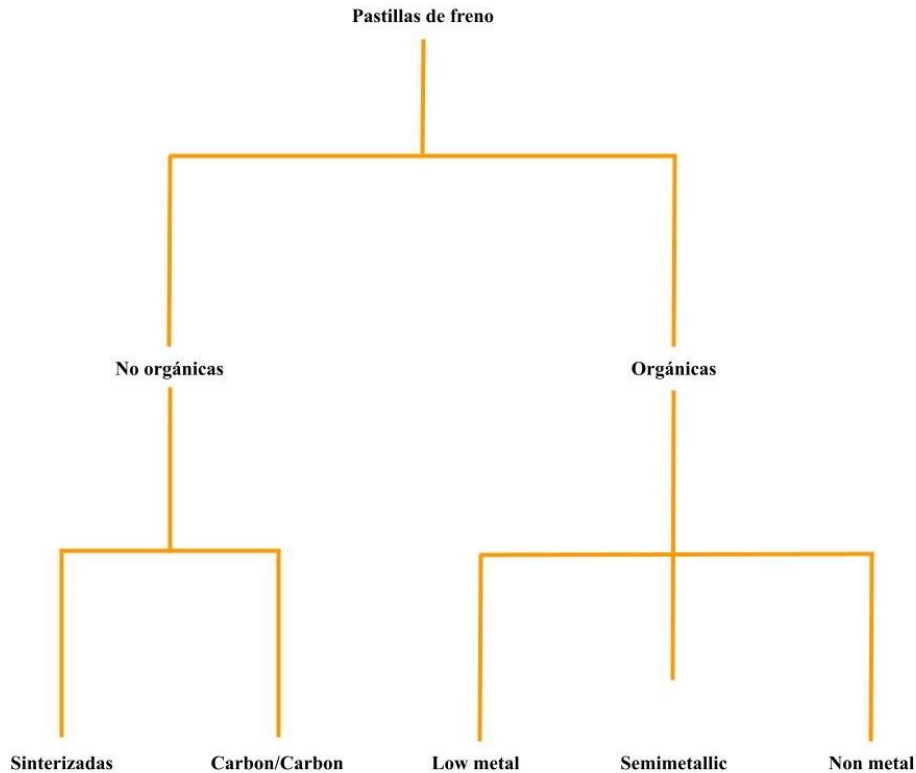
La función del adhesivo es mantener el bloque de fricción unido al backplate. Consiste en un pegamento con una formulación muy específica que debe ser estable ante cualquier circunstancia como la variación de temperatura que puede inducir la contracción y dilatación de las diferentes partes de la pastilla de freno.

La placa antirruído, también conocida como shim, es una pieza que amortigua la vibración y el ruido que proviene del backplate.

Las ranuras son secciones que ayudan a reducir la propagación de la vibración a través de la pastilla de freno. De hecho, también contribuyen a la disipación de calor y la liberación de gas generada durante el frenado.

El backplate es una placa donde se deposita todo el material de fricción. Además, esta parte también contribuye a la disipación de calor. Generalmente está hecho de acero y tiene que ser resistente a la corrosión.

En función de las materias primas principales que constituyen el material de fricción, las pastillas se clasifican en diferentes categorías, Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Esquema de los diferentes tipos de formulación de pastillas de freno [17, 19, 24].

Como se puede apreciar en el esquema de la Figura 2.4 existen formulaciones orgánicas y no orgánicas, esta clasificación se basa en el material utilizado como aglutinante (matriz) de la pastilla de freno.

La formulación orgánica consiste en una matriz de resina polimérica (en general resina fenólica) en la que se dispersan el resto de cargas y aditivos. Dependiendo del contenido de acero, se puede clasificar en semimetálica, “Low-met o Low-steel” y cerámica [1, 17, 28].

- **Semi-metálico:** Contiene más del 30% de metal como fibras de acero. Esta formulación muestra una alta resistencia a la temperatura y CoF (alrededor de 0,4) pero incluye un alto desgaste del disco, mayor variación de CoF y problemas de ruido. Estas prestaciones hacen que este tipo de pastillas sean aptas para vehículos donde el sistema de frenado está expuesto a altas temperaturas.



- **Cerámico:** También llamado NAO (orgánico sin asbesto) no contiene compuestos ferroso-metálicos y suele contener un 20% como máximo de metales no ferrosos. Estas formulaciones muestran un CoF más bajo que los otros tipos de orgánicos y una peor resistencia a altas temperaturas debido a que la disipación de calor y la resistencia mecánica a altas temperaturas no es buena. Sin embargo, los problemas de ruido y vibraciones se reducen haciendo que su uso sea más confortable. En mercados como el de Estados Unidos, donde los límites de velocidad son moderados, este tipo de formulaciones son más apreciadas.
- **Low-met o Low-steel:** Esta formulación acostumbra a contener menos del 20% de fibra de acero, que proporciona una mayor resistencia, tanto mecánica como térmica, a alta temperatura, a costa de un menor nivel de confort que las NAO. Este tipo de pastillas son muy usadas en Europa, donde los límites de velocidad son más elevados.

La formulación no-orgánica prescinde de la matriz de resina fenólica, lo que implica que el proceso de fabricación sea diferente a las formulaciones orgánicas [1, 17, 28].

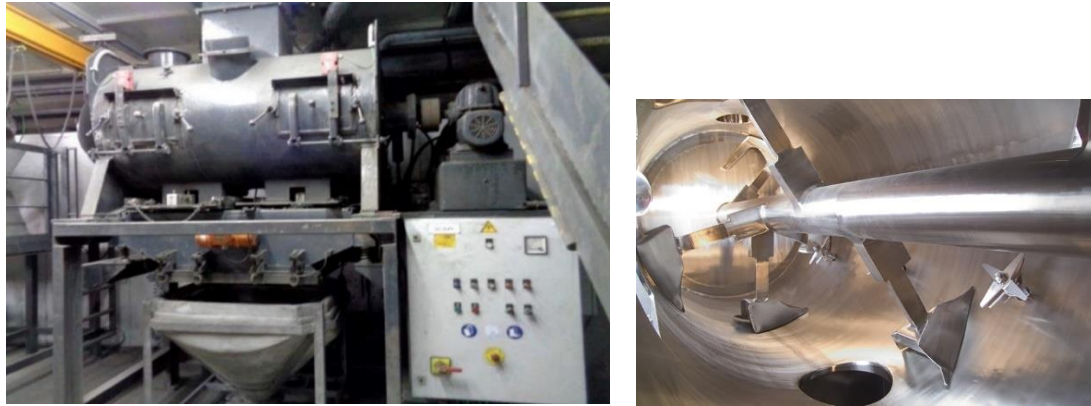
- **Sinterizado:** Consiste en una matriz de metal sinterizado que contiene aditivos. Existen varias opciones de metales o aleaciones para la matriz, pero las más utilizadas son la base cobre y la base hierro. Los vehículos objetivo para este tipo de formulaciones, son vehículos que necesitan estabilidad y resistencia a altas temperaturas, como vehículos acorazados o motocicletas. Suelen provocar un desgaste elevado de la contraparte.
- **Compuestos de carbono/carbono:** Esta formulación consta de una matriz de carbono ligera que se construye a partir de fibras de carbono y carbono amorfo. Se utiliza en sistemas que experimentan condiciones muy extremas donde el peso y la estabilidad térmica juegan un papel crucial como por ejemplo los sistemas de freno de los aviones. Estas pastillas suelen tener un precio elevado y por eso se usan en vehículos donde el precio no es el factor más importante.

### 2.2.2.1. Fabricación de pastillas de freno

Existen diferentes tipos de fabricación de frenos según la formulación. En el caso de las pastillas orgánicas se distinguen dos tipos de fabricación, la húmeda y la seca, en función del estado en que se dosifique en el proceso de mezclado la resina fenólica. En líneas generales, la resina fenólica en polvo presenta beneficios a nivel de transporte y almacenaje, por lo que el método de fabricación en seco (y el que se utiliza para fabricar las pastillas utilizadas en esta tesis) es el más extendido. El proceso de fabricación de pastillas con matriz orgánica sigue los pasos principales que se explican a continuación:

#### 1. Mezcla de materias primas

El objetivo de este paso es obtener una mezcla homogénea de todas las materias primas. Las materias primas se mezclan generalmente usando un mezclador mecánico, siendo el mezclador de arados (Plow mixer), como el de la Figura 2.9, el más utilizado.



**Figura 2.9.** Mezcladora de tipo arado (plow mixer) utilizada para mezclar las materias primas de las pastillas de freno [24].

La secuencia en que los diferentes tipos de materias primas se introducen en la mezcladora es importante. Por ejemplo, en las formulaciones de tipo Cerámico, las fibras minerales se agregan en el primer paso para abrirlas utilizando materias primas densas, como la barita, como agente de apertura. Una vez abiertas las fibras, se introducen las demás materias primas a la mezcladora [17, 18]. El tiempo y la intensidad del proceso de mezcla son factores muy importantes porque un tiempo o una intensidad excesivos pueden afectar la microestructura de los componentes, es decir, romper el material. De hecho, la temperatura alcanzada durante la mezcla también juega un papel importante porque puede inducir la reactividad de algunas sustancias de la formulación [31]. Los compuestos densos de la formulación tienden a segregarse. Las mezclas preparadas con este proceso pueden llegar a tener una vida útil de hasta 7 días, mientras que las mezclas preparadas por vía húmeda sólo tienen una vida útil de 2-3 días [17].

## 2. Prensado en caliente

El principal objetivo del moldeo es conformar la forma de la pastilla sobre la base metálica (back plate) y producir la reacción de polimerización de la resina fenólica, mediante la aplicación de una presión de alrededor de 600 toneladas y temperatura que oscilan entre 150- 200 °C [17, 18, 31]. La presión en combinación con la temperatura hace que la resina fluya, uniendo todas las materias primas y comportándose. El prensado en caliente se realiza mediante ciclos porque la resina libera gases durante la polimerización. El tiempo de los ciclos y la presión aplicada son parámetros que permiten controlar algunos parámetros físicos de la pastilla de freno como la porosidad [31]. La buena adherencia entre el material de fricción y la base metálica es un parámetro de calidad crítico. Entre el material de fricción y la placa metálica puede haber una capa intermedia de diferente composición que ayuda a unir las dos partes. El backplate también suele tener cavidades que contribuyen a la adhesión del material de fricción durante el proceso de prensado.

## 3. Curado y acondicionamiento

El proceso de curado se realiza para completar la polimerización de la resina fenólica que conduce a la perfecta unión de todas las materias primas y a alcanzar las propiedades mecánicas de la pastilla. El curado se suele realizar en un rango de temperatura de 150-200°C durante 3-6 horas

[17, 18, 31]. La temperatura y el tiempo pueden variar en función de la formulación y el tamaño de las pastillas, aunque el factor determinante es la resina fenólica (composición y porcentaje).

La superficie de la pastilla puede ser acondicionada para mejorar el comportamiento del material de fricción en la puesta en servicio. Este proceso se denomina quemado, o “scorching”, y consiste en calentar a más de 500°C la superficie de la pastilla durante un periodo de tiempo relativamente corto, para promover la degradación parcial de la resina y la liberación de gases de combustión, que ayudan a alcanzar condiciones similares a las que tiene el material de fricción cuando lleva ya tiempo en servicio [17, 31]. Puede ser por contacto con una placa caliente o sin contacto mediante infrarrojos o una llama.

Tras todos estos procesos existen otros procesos mecánicos (como el pulido, el corte, la pintura) que producen el componente final.

### 2.2.2.2. Las materias primas

Las pastillas de freno tienen que cumplir una gran cantidad de requisitos, como una alta resistencia al desgaste o proporcionar un coeficiente de fricción estable. Debido a esto, las pastillas de freno orgánicas son un material compuesto muy complejo porque constan de más de 10 materias primas diferentes dispersadas en la matriz de resina fenólica. Las materias primas utilizadas en las formulaciones se pueden clasificar en aglutinantes, modificadores de fricción, cargas, fibras y polvos metálicos.

**Agglutinantes:** La función principal de esta materia prima es ser la matriz de la pastilla de freno donde se distribuyen homogéneamente los demás compuestos. Además, también juega un papel importante en el mecanismo de fricción y el desgaste. El material más utilizado como aglutinante en las formulaciones orgánicas es la resina fenólica. Es una resina con unas buenas propiedades de estabilidad térmica hasta los 300°C, de bajo costo y relativamente fácil de conformar. A temperaturas superiores a los 300°C experimenta descomposición térmica que afecta el comportamiento de fricción y aumenta el desgaste de la pastilla de freno. La descomposición se produce tanto en presencia de oxígeno como en ausencia de este, aunque el alcance y los productos de descomposición generados son distintos en cada condición. En atmósfera inerte se generan residuos de alto peso molecular (compuestos cíclicos) y bajo peso molecular (CO<sub>2</sub>, CO, HCOOH...). En presencia de oxígeno se alcanza la combustión completa, produciendo únicamente compuestos volátiles (Figura 2.10) [35-36].

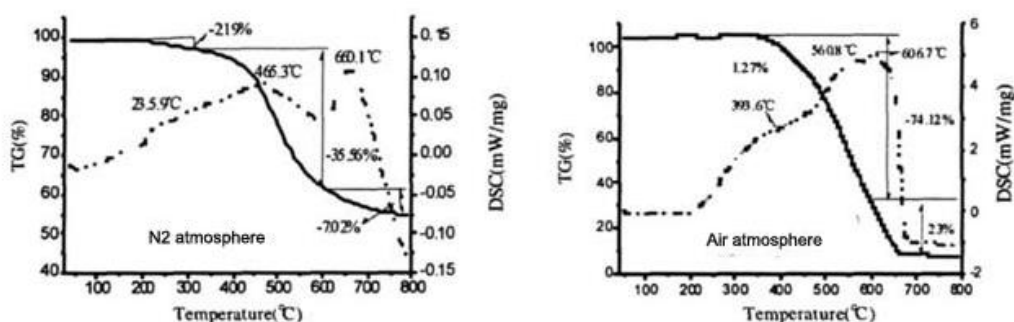
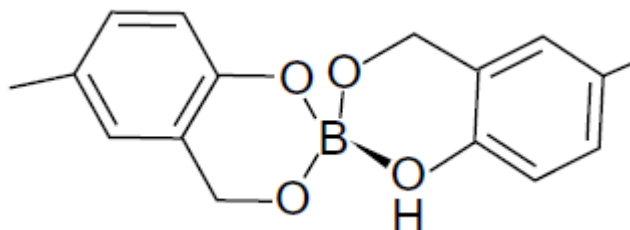


Figura 2.10. DSC-Tg de la resina con oxígeno (derecha) y sin oxígeno (izquierda) [37].

Con el fin de mejorar la estabilidad térmica a altas temperaturas y la resistencia al calor las resinas fenólicas se pueden modificar con boro y fósforo, Figura 2.11. La modificación de la resina con boro se obtiene introduciendo ácido bórico durante la síntesis de los polímeros; casi todo el boro finalmente se une al metileno a través de un puente de oxígeno. Además, las resinas modificadas con boro también se pueden sintetizar a partir del trifenilborato. Estas resinas son adecuadas para aplicaciones de frenos de vehículos pesados los cuales están sometidos a mucho estrés termomecánico y generan mucho calor en la interfaz [31].



**Figura 2.11.** Resina fenólica modificada con boro [31].

**Fibras:** Estas materias primas se caracterizan por aportar resistencia estructural a la pastilla de freno y favorecer la formación de tribofilm actuando como meseta primaria. Antes de su prohibición, las fibras de asbestos eran más utilizadas por las excepcionales propiedades de fricción y bajo coste [38, 39]. La inhalación de este material puede inducir varias enfermedades pulmonares como cáncer y asbestosis. Actualmente, los diferentes tipos de fibras que se utilizan en la formulación de las pastillas de freno son metálicas, orgánicas e inorgánicas.

Las fibras metálicas (en general de cobre, latón o acero al carbono, aunque también se pueden usar de otros metales como aluminio o zinc) presentan tenacidad y una buena conductividad térmica que evitan la generación de puntos calientes en las pastillas de freno. Aun siendo utilizadas en grandes cantidades, las fibras de acero pueden presentar problemas de corrosión, y el desgaste del disco aumenta notablemente cuando se utilizan grandes cantidades en la formulación [40]. Además, esto también puede inducir una inestabilidad en el coeficiente de fricción y, en consecuencia, problemas relacionados con el confort (NVH).

Las fibras minerales están compuestas por especies inorgánicas, y se caracterizan por una buena resistencia a altas temperaturas y proporcionar resistencia al material de fricción [24, 41], aunque por su pequeño diámetro las composiciones que no son biosolubles (como los asbestos y los titanatos fibrosos) pueden estar limitadas en su uso. En el caso de las fibras de asbestos, como alternativa se han desarrollado fibras minerales biodegradables, y en el caso de los titanatos, cambiando la morfología del producto convirtiendo la fibra en polvo. También se utiliza la fibra de vidrio, que mejora la resistencia mecánica del material de fricción y muestra una buena resiliencia térmica, aunque tiene una conductividad térmica baja y es muy frágil [42].

Entre las fibras orgánicas, las temperaturas de conformado y de servicio de las pastillas de freno son las que condicionan su selección. Entre estas están las fibras de PAN (poliacrilonitrilo) y Aramida [43]. Cumplen principalmente un papel de ayuda al conformado, ayudando a aglutinar todas las materias primas durante el proceso de mezclado. El PAN es estable hasta los 350°C [24, 42, 44]. Las fibras de carbono, que se obtienen a partir de PAN mediante pirólisis, muestran una buena estabilidad térmica y alta resistencia al calor y a la oxidación. Sin embargo, el coeficiente

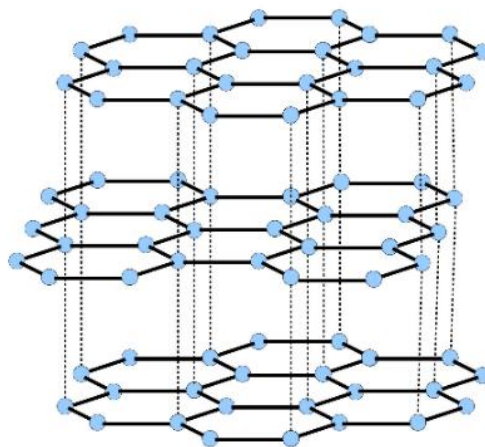
de fricción puede disminuir cuando este material se agrega a la formulación porque puede actuar como lubricante. Estas propiedades están relacionadas con su microestructura que consiste en microestructura laminar (en capas) [18]. La fibra de aramida muestra es estable hasta 500°C y además de como ayuda durante el procesado suele considerarse que beneficia la resistencia a alta temperatura del material de fricción. Esta fibra ayuda a estabilizar el coeficiente de fricción, reduce el desgaste y el ruido. Sin embargo, su elevado precio hace que los fabricantes en muchas ocasiones utilicen mezclas de aramida/PAN para reducir costes.

La función de los modificadores de fricción es estabilizar el coeficiente de fricción, controlar el desgaste y limpiar la superficie del disco. Los modificadores de fricción se pueden clasificar en tres grupos, abrasivos, lubricantes y sulfuros metálicos.

**Abrasivos:** Estos materiales se caracterizan por poseer una dureza superior a 5 mohs que les permite aumentar el coeficiente de fricción y limpiar la superficie del disco [1, 10, 40]. El ajuste de su porcentaje influye tanto en el nivel de coeficiente de fricción como en el desgaste. Existe una amplia variedad de abrasivos en el mercado, aunque entre los más utilizados pueden citarse la alúmina, el dióxido de silicio, el silicato de circonio, el carburo de silicio y óxidos metálicos como el dióxido de circonio [31]. El tamaño de partícula y la morfología de los abrasivos juega un papel importante en el comportamiento tribológico y el desgaste [45]. El tamaño idóneo puede variar en función de la combinación de abrasivo y formulación sobre la que se aplique. En el caso de la alúmina, el uso de grandes partículas conduce a un menor desgaste. En el caso del carburo de silicio se observa lo contrario, las partículas más pequeñas conducen a un menor desgaste e incluso aumentan el coeficiente de fricción [46, 47].

**Lubricantes sólidos:** Su función es estabilizar el coeficiente de fricción y disminuir el desgaste. Estos compuestos, como el grafito y algunos sulfuros metálicos, presentan enlaces anisotrópicos que permiten el deslizamiento de una capa laminar sobre la otra cuando se aplica una fuerza cortante baja [18, 31, 40], lubricando las superficies del sistema de freno.

El grafito presenta una microestructura de capas laminares que consisten en capas de anillos de seis carbonos unidos por enlaces covalentes, estando unidas las capas por enlaces de Van der Waals, lo que permite su deslizamiento (Figura 2.12). El grafito tiene además una buena conductividad térmica que contribuye a disipar el calor.



**Figura 2.12.** Estructura del grafito [48].

Como se ha mencionado, algunos sulfuros metálicos se comportan como lubricantes sólidos debido a su estructura laminar. La discusión sobre estas materias primas se hace de forma más extensa en la sección 2.5.

**Dampers** (amortiguadores): Estos materiales se han utilizado durante muchos años para aumentar la compresibilidad de los materiales de fricción y mejorar las propiedades de confort del sistema de freno (NVH). Los orgánicos más utilizados son el polvo de anacardo y el NBR (cauchos de acrilonitrilo butadieno), cuya función es reducir el ruido y la vibración, así como para favorecer la adherencia como en el caso de los cauchos modificados con silicona [1, 31, 40].

**Fillers** (material de relleno): estos compuestos son en general compuestos inorgánicos de bajo coste y neutros en lo que su contribución a las propiedades de fricción se refiere. Los fillers deben mantener las propiedades del material de fricción y ser compatibles con las demás materias primas. Entre los fillers inorgánicos podemos enumerar las baritas, el carbonato cálcico, la fluorita, la mica y la vermiculita. La mica y la vermiculita se utilizan para disminuir la densidad de la pastilla de freno y reducir el ruido. Aunque las baritas, el carbonato de calcio y la fluorita se consideran en general materiales inertes, algunos estudios han reportado su influencia en la fricción. Por ejemplo, en el caso del carbonato de calcio se ha observado que la descomposición a óxido de calcio que comienza por encima de los 800°C absorbe calor de la superficie de contacto [31].

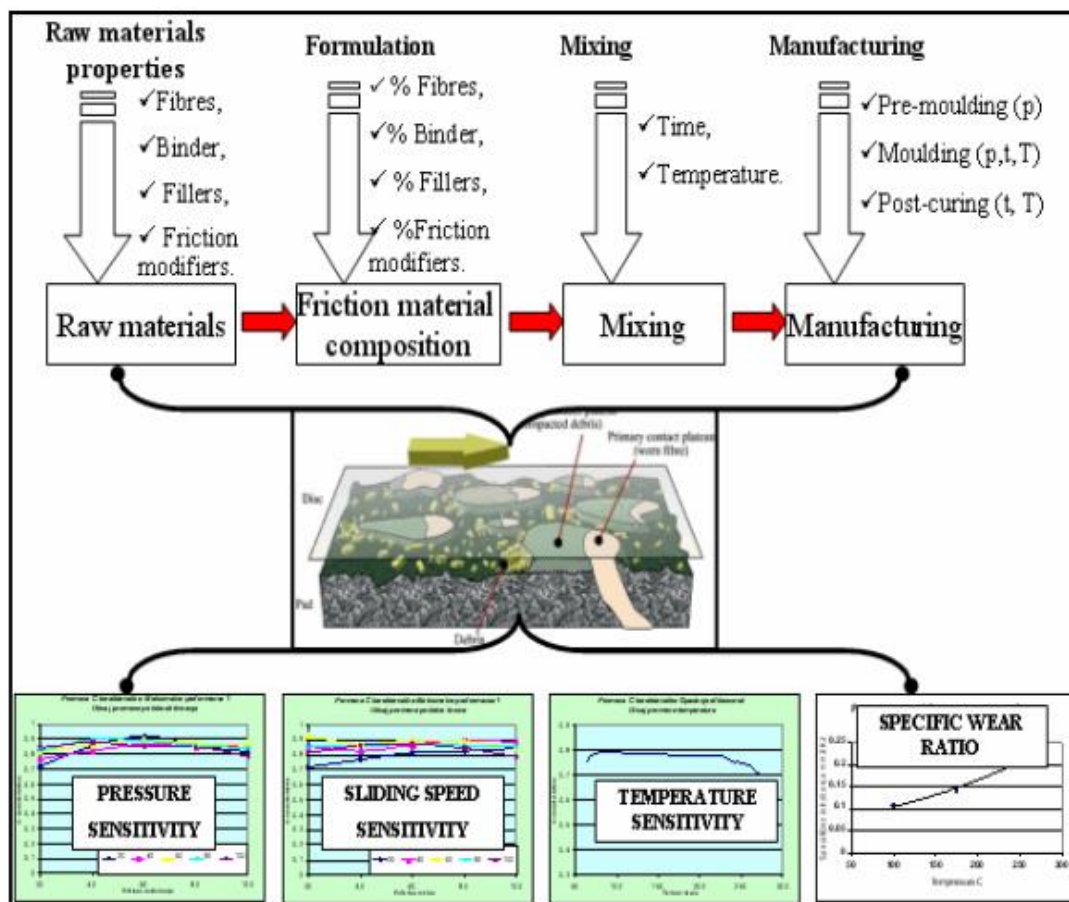
La Tabla 2.1 muestra un ejemplo de las diferentes composiciones de la formulación de la pastilla de freno.

**Tabla 2.1.** Formulación típica de los diferentes tipos de pastillas de freno [17, 31, 40].

<b>Materias primas</b>	<b>NAO</b>	<b>low-met./low steel</b>	<b>Semi-met.</b>
Aglutinante	7	5-7	5
Ferrous metals	-	6-12	30-60
Non-ferrous metals	15-20	0-13	4-24
Dampers	2	3	2
Lubricantes	6-18	8-18	9-20
Abrasivos	4-8	10-11	8
Fibras Minerales/Orgánicas	6	2-4	-
Sulfuros metálicos	4-14	4-12	6-22
Fillers	19	30	15

### 2.2.3. Evaluación del comportamiento del sistema de frenos

La evaluación de las propiedades tribológicas de los mecanismos de fricción es una tarea bastante compleja, ya que la fricción es un proceso estocástico típico, caracterizado por una serie de influencias aleatorias, por lo que es casi imposible predecir el rendimiento y la fiabilidad de este tipo de mecanismos de forma teórica o analítica [49]. Probar un material de fricción entrega varias salidas de datos, como presión, temperatura, desgaste, coeficiente de fricción, ruido y vibraciones. Como se ilustra en la Figura Estas salidas están conectadas con una cantidad alta de entradas (que se han ido describiendo en los apartados anteriores) y requiere de muchas pruebas y análisis, porque las pastillas de freno no son solo componentes ingenieriles.

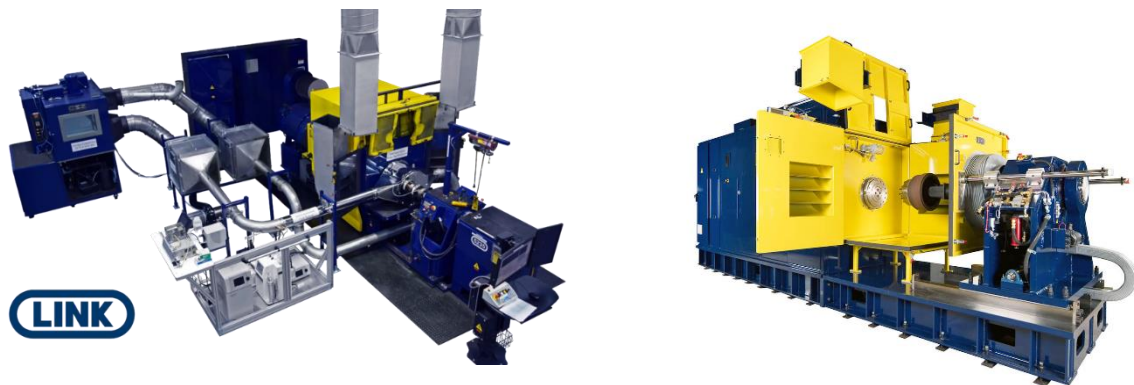


**Figura 2.13.** Esquema de las características del material de fricción en base entradas/salidas [49].

Por lo tanto, los métodos experimentales se utilizan ampliamente para evaluar el rendimiento de los frenos y embragues. Se aplica en particular a los frenos y sistemas de frenado, que deben ser probados y aprobados de acuerdo con diversas normas y prescripciones relacionadas con la seguridad vial [9, 50].

En general se usan dinamómetros de inercia de escala completa para investigación (Figura 2.14), desarrollo y control de calidad [10, 51] y en forma estandarizada para fines de aprobación y certificación. Si la prueba se realiza en un dinamómetro a gran escala, utilizando un programa de

prueba basado en una técnica de simulación bien diseñada, los resultados obtenidos suelen ser satisfactorios y pueden ser fáciles de entender y explicar.



**Figura 2.14.** Ejemplo de dinamómetro a escala real.

Estas pruebas estándar las definen diferentes organizaciones como, por ejemplo, SAE (Society of Automotive Engineers), JASO (Japanese Automotive Standards Organization) o ISO (International Organization for Standardization). Estos ensayos simulan las condiciones reales a las que está expuesto un sistema de fricción como por ejemplo presión o velocidad variable. Las pruebas estándar más utilizadas para realizar este tipo de evaluación son SAE J2522 o ISO 26867.

El SAE J2522 es uno de los estándares más utilizados para la evaluación de materiales de fricción [53]. Esta práctica recomendada por SAE define un procedimiento de ensayo dinamométrico de inercia que evalúa el comportamiento efectivo de un material de fricción con respecto a la presión, temperatura y velocidad para vehículos de motor equipados con accionamiento de freno hidráulico. El propósito principal de SAE J2522 es comparar materiales de fricción en las condiciones más equitativas posibles. Para tener en cuenta el comportamiento de enfriamiento de diferentes bancos de prueba, las secciones de atenuación se controlan por temperatura. En la sección experimental se puede encontrar una explicación más detallada.

La ISO 26867: 2009 define un procedimiento de prueba para evaluar la influencia de la presión, la temperatura y la velocidad lineal en el coeficiente de fricción de un material de fricción dado en combinación con un componente de acoplamiento específico (rotor o tambor) [54]. Esta prueba permite comparar materiales de fricción en las mismas condiciones, o al controlar el comportamiento de fricción contra una especificación o ciertos límites de rendimiento. Para tener en cuenta los diferentes tipos de sistemas de refrigeración del dinamómetro y garantizar incrementos de temperatura repetibles, la temperatura del freno es el elemento de control durante las secciones de fade.

El ECE-R90 (VDA285-1), es un programa simple que permite valorar de forma rápida la fricción en frío, el decaimiento (o fade) y la recuperación, lo que permite tener una visión general del comportamiento del sistema de fricción [55].

SAE tiene todo un catálogo de estándares que permiten evaluar diferentes parámetros como el desgaste o el ruido, como son J2707, SAE J2521, J661/866, J840 o J2468.



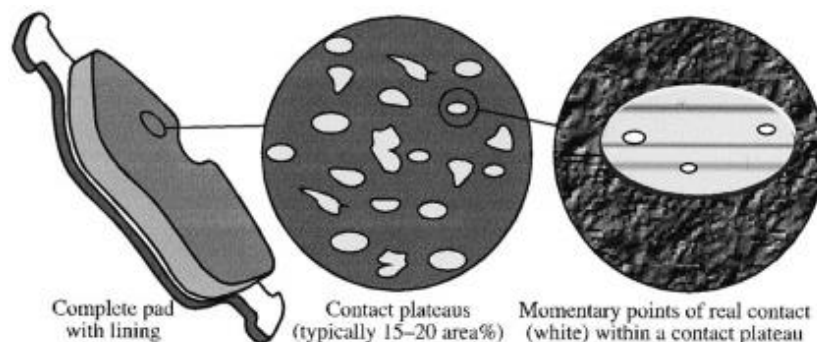
La práctica recomendada SAE J2707 especifica un procedimiento de ensayo de dinamómetro que se utiliza para evaluar el desgaste de las pastillas y forros de freno [56]. El objetivo de esta práctica recomendada es armonizar los procedimientos de prueba para simular y evaluar las características de desgaste de los forros y pastillas de freno de los automóviles y establecer un procedimiento de dinamómetro estandarizado que pueda estar relacionado con las condiciones reales de los vehículos en el mercado. Este estándar del SAE dispone de dos secuencias de ensayos diferentes. La primera parte, o Método A, está destinada a cuantificar la sensibilidad al desgaste en función temperatura experimentada de un sistema de freno rotor/tambor. Como segundo enfoque, también se proporciona un patrón de conducción utilizado por la industria en lo que se llama Método B. Este último también se conoce como prueba de desgaste de bloque, de forma general, se usa en frenos de disco. Esta práctica recomendada debe usarse junto con otras normas o procedimientos de ensayo (ISO, SAE u otros programas de ensayo específicos) para evaluar completamente la idoneidad de un material de fricción para una determinada aplicación o plataforma del vehículo. El ensayo equivalente de las normas JASO sería la C427-83 [57].

El procedimiento SAE J2521 es aplicable a los chillidos de alta frecuencia para automóviles de pasajeros en carretera y camiones ligeros por debajo de los 4540 kg de peso bruto total (GVWR) [58]. El procedimiento incorpora matrices de prueba de alta temperatura y baja temperatura, pero no tiene en cuenta completamente los efectos del entorno en el chirrido de los frenos.

En procedimiento SAE J661/866 define una prueba de control de calidad y las pruebas SAE J840 y SAE J2468 evalúan la resistencia al corte del sistema de fricción y la compresibilidad del material de fricción, respectivamente [59, 60, 61, 62].

#### 2.2.4. Mecanismos de fricción en un disco de freno

Como se ha explicado anteriormente, cuando dos superficies entran en contacto lo hacen a través de las asperezas, las cuales constituyen el área real de contacto. Según Erickson el área real de contacto es generalmente un 15-20% del área superficial de la pastilla (Figura 2.15) [2]. Durante la fricción de las dos superficies, el sistema de fricción desprende residuos de las superficies. Algunos de estos residuos se retienen en la interfaz, entre la pastilla y el rotor, y forman la capa de transferencia sobre ambas superficies [39, 63, 64, 65, 66]. La primera persona en demostrar este fenómeno fue Jacko en el año 1989 presentando un estudio donde mostraba de forma experimental que la capa de transferencia se formaba por partículas debris que se compactaban en la superficie de la pastilla tras fundirse o experimentar pirolisis [67].



**Figura 1.15.** Vista general de la zona de las pastillas de freno y su división en mesetas de contacto y zonas de contacto real dentro de las mesetas de contacto [2].

La capa de transferencia, también conocida como Third Body Layer (TBL), juega un papel importante en el comportamiento del sistema de frenado porque, generalmente, ayuda a estabilizar el coeficiente de fricción y reduce los problemas de ruido [67, 68].

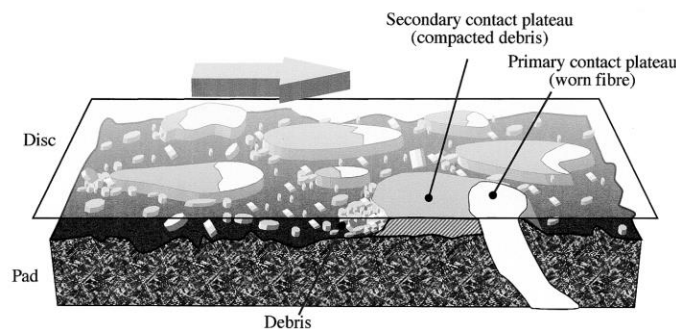
Durante el frenado, TBL separa el material de fricción del disco, protegiendo los componentes metálicos del material de fricción para que no se peguen o fusionen con el disco. Este proceso involucra “adhesión” y “microsoldadura”; mientras exista el TBL, el coeficiente de fricción se mantiene estable, lo que se traduce directamente en la eficiencia de frenado y, en consecuencia, en nuestra seguridad. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la homogeneización de la superficie, una superficie más homogénea conduce a un coeficiente más estable.

La TBL está formada por residuos que se compactan debido a la temperatura y la presión a la que están expuestos en la interfaz [68]. La formación del TBL y su destrucción es un proceso dinámico. El TBL se destruye cuando se deben disipar grandes cantidades de energía, principalmente causadas por la alta velocidad y la alta carga, y cuando los frenos se calientan durante el frenado. Sin embargo, al mismo tiempo, esta capa se reconstruye gradualmente y recupera sus propiedades.

La formación y estabilidad de la TBL depende de su fuerza de cohesión y de la fuerza de adhesión entre la capa y las superficies del rotor y las pastillas de freno [67]. Cuando la fuerza de adhesión entre el rotor y la pastilla con la TBL es mayor que la fuerza de cohesión de la capa de transferencia, la capa se construirá sobre ambas superficies.

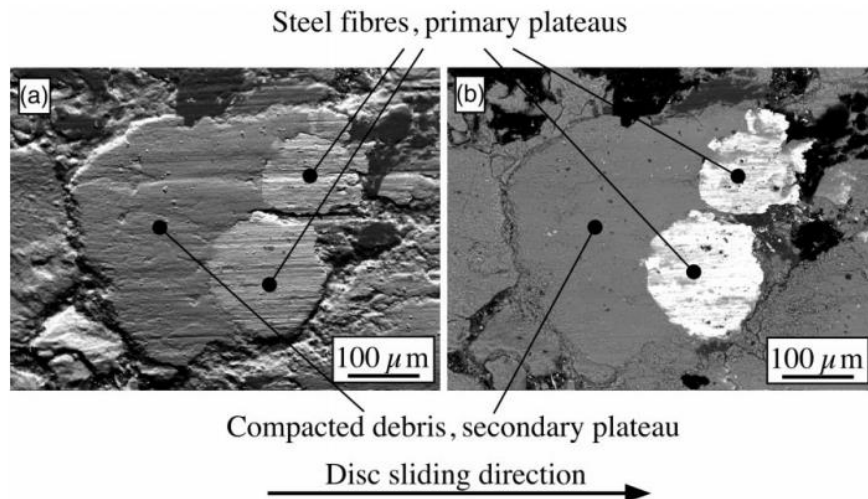
Sin embargo, cuando la fuerza de cohesión de la capa y la fuerza de adhesión entre la superficie del rotor y la TBL es fuerte y la fuerza de adhesión de la capa con la superficie de la pastilla de freno es débil, la capa de fricción solo se construye sobre el rotor. La débil adhesión de la capa a la superficie de la pastilla de freno se produce cuando la temperatura alcanzada está por encima de la descomposición de la resina fenólica. En consecuencia, la buena adherencia de la TBL sobre la pastilla de freno depende en gran medida de la degradación de la matriz polimérica [17, 18].

Los principales factores que influyen en la TBL son el mecanismo de construcción, la microestructura y la composición química. Los mecanismos de construcción de la capa en la pastilla de freno han sido descritos por varios autores y la idea principal es que los residuos blandos tienden a acumularse cerca de las partículas duras (plateaus primarios) y forman plateaus secundarios que conduce a la generación de la TBL, Figura 2.16 [2, 3, 69].



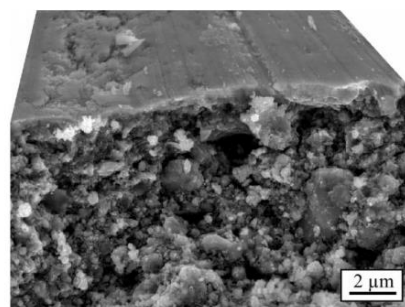
**Figura 2.16.** Esquema de la distribución de los plateaus primarios y secundarios [2].

Los plateaus primarios son las zonas de contacto responsables de la transmisión de la fuerza de fricción. Estas zonas están distribuidas homogéneamente por toda la superficie de frenado y suelen tener un diámetro de 50–500  $\mu\text{m}$ , Figura 2.17 [2, 70]. Los plateaus primarios suelen ser materiales duros como fibras de acero, pero según Österle otros materiales de elevada dureza como las fibras de lana de roca o cuarzo también pueden cumplir esta función. Cuando el plateau primario es conductor térmico, la zona de contacto también actúa como un punto de disipación de calor. Los plateaus secundarios son materiales blandos como baritas, sulfuros metálicos, titanatos o resina fenólica. Los materiales anteriores se liberan fácilmente y, en consecuencia, elevan los plateaus primarios.



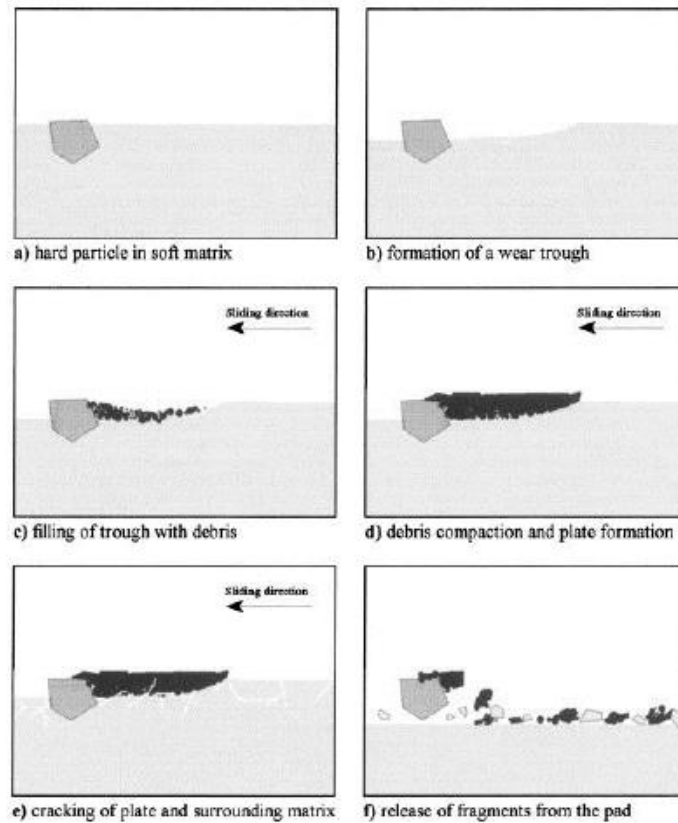
**Figura 2.17.** Áreas de contacto en una pastilla de freno orgánica. a) Contraste topográfico mejorado. b) Contraste compositivo mejorado [2].

Cuando las condiciones de contacto son óptimas, la capa superior de las mesetas secundarias puede formar una TBL delgada, homogénea y nanocristalina. Esta tribofilm tiene un grosor de  $<1 \mu\text{m}$  y mecánicamente estable (con una dureza de ca. 4 GPa). Debajo del tribofilm, las mesetas secundarias son muy poroso con granos gruesos, ver Figura 2.18.



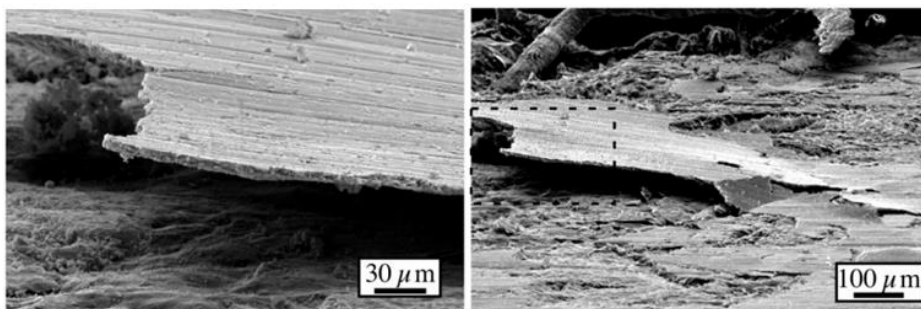
**Figura 2.18.** Sección transversal de fractura y superficie superior de una meseta secundaria. Nótese la fina capa superior homogénea y la transición a una estructura más gruesa debajo [2].

La capa de transferencia se renueva constantemente durante el funcionamiento del sistema de fricción [3, 4]. Este proceso consta principalmente de seis pasos que se muestran en la Figura 2.19.



**Figura 2.19.** Esquema del mecanismo de formación y destrucción de la TBL en la pastilla de freno [3].

En el primer paso, el material blando se desprende de la superficie de trabajo y, por lo general, este fenómeno induce la elevación de las partículas duras. Luego, la cavidad generada en la pastilla de freno se rellena con los residuos de desgaste de la interfaz que se acumulan alrededor de las mesetas primarias como se mencionó anteriormente. Estos residuos están constantemente expuestos a la presión de deslizamiento que conduce a la reducción del tamaño de las partículas, lo que junto con la alta temperatura induce la compactación de las partículas contribuyendo a la formación de plateaus secundarios. Sin embargo, estos parámetros (presión y temperatura) también inducen el agrietamiento, y en consecuencia fragmentación (Figura 2.19), de la TBL que se desprende en la interfaz. Así pues, los residuos de desgaste también consisten en trozos de la TBL. Hay que tener en cuenta que no todos los residuos de desgaste permanecen en la interfaz, algunos de ellos se expulsan fuera del sistema de frenado.



**Figura 2.19.** Micrografías SEM de una escama de una meseta secundaria se ha desprendido de la pastilla de freno [2].

En general es aceptado por la comunidad que el papel clave en la formación del TBL lo desempeñan los componentes del grupo de los lubricantes sólidos, incluidos los sulfuros metálicos, el grafito y el coque. Sin embargo, la composición química de la capa de transferencia del rotor y la pastilla de freno consiste principalmente en óxido de hierro con algunas trazas de materias primas de la pastilla de freno como por ejemplo la barita [64]. Dependiendo de la concentración de oxígeno en el ambiente, la reactividad es diferente y, en consecuencia, la estequiometría del óxido formado también. Los óxidos detectados en la capa de fricción son  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeO}$ , sin embargo, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  suele ser el óxido predominante [71]. Estos óxidos provienen en gran medida de la oxidación del rotor que tiene lugar durante el frenado debido a las altas temperatura que experimenta el sistema de frenado y el oxígeno.

### **2.2.5. Sulfuros metálicos**

Desde el principio, los materiales de las pastillas de freno eran compuestos múltiples y el número de ingredientes aumentaba continuamente con los años. Se necesitan materiales complejos debido a las múltiples funcionalidades que deben cumplir. La fricción constante dentro de una amplia gama de condiciones no es el único criterio. Además, el cliente espera una sensación suave del pedal y una operación de frenado silenciosa. En los últimos requisitos de confort son un gran desafío para los fabricantes de frenos. La función de los lubricantes sólidos es iniciar condiciones de deslizamiento suave sin afectar demasiado el rendimiento de fricción [5]. Naturalmente, las formulaciones se vuelven cada vez más complicadas durante un procedimiento de optimización. Esto hace muy difícil evaluar el impacto de un componente específico en las propiedades de los frenos a menos que se conozcan todas las etapas de desarrollo del material. Por lo tanto, tiene sentido realizar estudios sistemáticos sobre materiales de fricción simples, y luego verificar si los principios observados también se pueden aplicar a compuestos más complejos que es justamente lo que hace en estas tesis.

Los sulfuros metálicos son componentes fundamentales de los materiales de fricción porque estabilizan el coeficiente de fricción y reducen el desgaste a altas temperaturas [5, 6, 17, 18, 72]. Aunque como se ha dicho en general se acepta su influencia en la formación de un TBL estable, no existe una unanimidad a la hora de explicar cómo y por qué se produce esta influencia. El efecto de los sulfuros en las pastillas está en relación con su capacidad de transformarse en óxido en la atmósfera del aire y depositarse en la superficie del rotor, alterando las propiedades físico-químicas y tribológicas. Esto sugiere que los sulfuros metálicos son objeto de reacciones triboquímicas, es decir, especialmente activados por fricción en condiciones diferentes a las reacciones activadas puramente térmicamente.

La estructura de los diferentes tipos de sulfuros es muy variable, pasando de estructuras lamelares (como las que presenta la estructura ortorrómbica) con interacciones interplanares débiles, a entramados tridimensionales (3D) más fuertes y duros, como las estructuras de blenda de zinc. Hay dos aspectos a considerar para los sulfuros metálicos en relación a su relevancia en los materiales de fricción: su estructura y su reactividad para formar óxidos. La estructura está relacionada con la capacidad de lubricar y la formación de óxido está relacionada con el cambio de un material blando a uno más duro

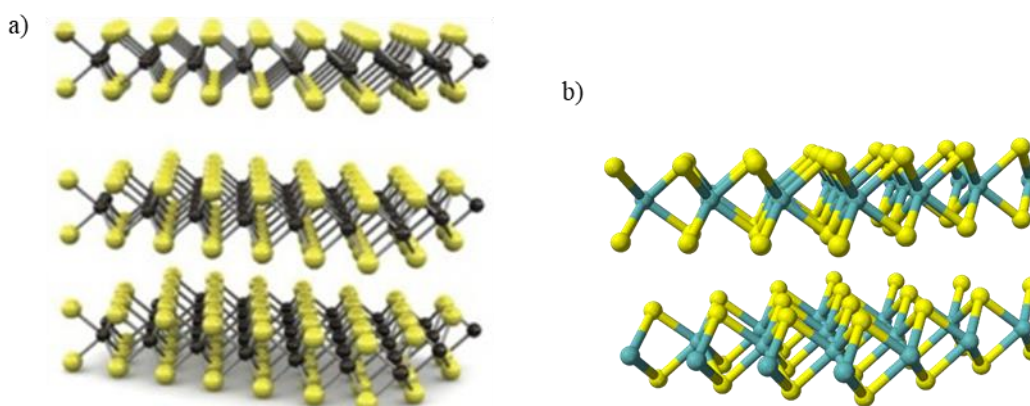
La teoría de que los sulfuros metálicos actúan como lubricante sólido, sólo puede aplicarse a los sulfuros con estructura laminar, como el disulfuro de molibdeno, el disulfuro de tungsteno y, entre las varias estequiometrías existentes, únicamente al sulfuro de estaño (IV). Los sulfuros metálicos no laminares como el trisulfuro de antimonio, el sulfuro de estaño (II), el sulfuro de hierro, la pirita, el sulfuro de zinc, también mejoran el comportamiento de fricción y desgaste debido a un mecanismo que no se basa en su microestructura sino en su reactividad [17].

Un de los lubricantes sólidos más conocidos es el  $\text{MoS}_2$ , que forma capas con una distancia interplanar de 3,49 Å y puede lubricar hasta transformarse en  $\text{MoO}_3$  en aire por encima de los 500 °C [31]. Las propiedades deslizantes del  $\text{MoS}_2$  se deben a las débiles interacciones entre los átomos de azufre de las capas adyacentes.

En la Tabla 2.2 se muestran los sulfuros metálicos con estructura laminar o de cadena, como el disulfuro de molibdeno y el disulfuro de tungsteno (Figura 2.20), que actúan como lubricantes sólidos [73]. Aunque estos sulfuros metálicos se añaden a la formulación en pequeñas cantidades, su efecto es muy notorio en la estabilidad del coeficiente de fricción, desgaste y el ruido. Las propiedades lubricantes de los sulfuros metálicos laminares se conservan hasta su oxidación, por ejemplo, en el caso del disulfuro de molibdeno hasta 500°C [9].

**Tabla 2.2.** Resumen de los sulfuros de metales con estructura laminar y sus propiedades [5, 6, 17, 71].

Sulfuro metálico	Estructura cristalina	Dureza Mohs	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
$\text{SnS}_2$	Trig.	1 - 2	4,5
$\text{TiS}_2$	Trig. C6	-	3,27
$\text{MoS}_2$	Hex. C7	1 - 1,5	5,06
$\text{WS}_2$	Hex. C7	1 - 2	7,50



**Figura 2.20.** Sulfuros metálicos con microestructura laminar: a) disulfuro de molibdeno y b) disulfuro de tungsteno [74].

Para el resto de los sulfuros, en algunos casos se ha intentado relacionar su dureza y/o su reactividad con su contribución al comportamiento a fricción. En general los sulfuros son compuestos químicos de baja dureza y se ha descrito como, si los óxidos formados tras su oxidación, son de igual o menor dureza a los sulfuros, estos contribuyen a la reducción del desgaste [5, 31]. En otros casos su mecanismo de oxidación complejo que puede incluir etapas de reducción del metal, como origen de la contribución de estos compuestos a la construcción de la TBL y a la influencia en su estructura [17]. En el caso del trisulfuro de antimonio se relaciona su funcionalidad con la reducción del fenómeno de stick-slip [7, 17, 66].

La reactividad de los sulfuros metálicos depende de la temperatura y la concentración de oxígeno en el entorno. Como se muestra en la Tabla 2.3, cada sulfuro metálico tiene su propio rango de oxidación. En general, para proveer de un rango de temperatura de funcionamiento lo más amplio posible, hay formulaciones que utilizan más de un sulfuro metálico con diferentes temperaturas de oxidación. Este hecho ayuda a estabilizar el coeficiente de fricción en todo el rango de temperatura que experimenta la pastilla de freno durante el frenado.

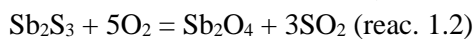
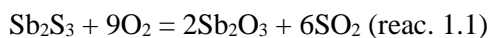
**Tabla 2.3.** Resumen de los sulfuros metálicos y sus propiedades [5, 6, 7, 15].

Sulfuro metálico	Estructura cristalina	Dureza Mohs	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de oxidación (°C)
FeS	Hex. B8	4	4,82	400
FeS <sub>2</sub>	Cub C2	6 - 6,5	5,01	390
SnS	Orh. B29	2	5,2	700
ZnS	Cub. B3	3,5 - 4	4,08	600
MnS	Cub. B1	3,5 - 4	4,00	400
CuS	Hex. B18	1,5 - 2	4,68	300
Cu <sub>2</sub> S	Orh.	2,5 - 3	5,76	400
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Orh. D5 <sub>8</sub>	2	4,63	290-340, 500
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Orh. D5 <sub>8</sub>	2	7,39	420

Los sulfuros de estaño han demostrado ser una de las mejores alternativas debido a sus propiedades, muy buena estabilización del CoF a altas temperaturas y reducción del desgaste del sistema de fricción. Pero también otros sulfuros como el sulfuro de hierro, natural (FeS<sub>2</sub>) o sintético (FeS), el trisulfuro de bismuto y el sulfuro de zinc son utilizados.

La estibnita (o trisulfuro de antimonio) junto a la molibdenita (o disulfuro de molibdeno) son los lubricantes sólidos más utilizados en aplicaciones de materiales de fricción. El punto de fusión del Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es de 550°C y para el MoS<sub>2</sub> es de 1185°C. En presencia de oxígeno el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se oxida para formar Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en concentraciones bajas de oxígeno y Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en concentraciones altas. Además

de la concentración de oxígeno, la temperatura también tiene un papel importante en la formación del óxido de antimonio. La reacción comienza entre los 290 y 340°C para la formación de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , y sobre los 500°C comienza la formación de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Las ecuaciones químicas relacionadas serían



Sin embargo, hay controversia sobre la ocurrencia de estas reacciones en los frenos. Filip et al. [9] no observaron la oxidación de la estibnita durante el proceso de fricción ni a temperaturas superiores a 700°C, mientras que otros sugieren que es la formación de óxidos de antimonio a elevada temperatura la que protege al sistema de frenado del fenómeno de decaimiento. Si se forma  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , su reacción con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  puede ocurrir, para formar antimonio metálico [7].



Diferentes formas de carbono, principalmente el grafito, son componentes comunes en los materiales de fricción. El contenido de carbono incrementa en la capa de fricción como resultado de la degradación del material orgánico de la pastilla. En presencia de carbono el óxido de antimonio puede experimentar procesos de reducción y se puede originar el antimonio metálico [9].



En materiales de fricción semimetálicos la presencia de metales en diferentes formas (virutas, lana y polvo) puede llegar al 50% en volumen. Las virutas y fibras de acero son los componentes metálicos más comunes. En presencia de hierro y a elevadas temperaturas, el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  reacciona según el siguiente esquema [9]



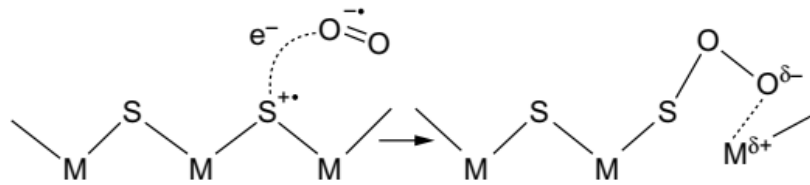
Según Dante, hay tres características tribológicas que diferencian a los sulfuros metálicos del grafito y del concepto de lubricante sólido convencional (base carbono) [31]:

1. La lubricación de los sulfuros metálicos no se ve afectada en la misma medida por impurezas como la humedad y el aire que hacen que el grafito sea más lubricante, pero sí a temperaturas más altas cuando se elimina el agua el efecto lubricante disminuye. Esto se debe a que, en el caso del grafito, el agua reduce el grado de enlace covalente entre capas adyacentes.
2. Los sulfuros metálicos se oxidan térmicamente en un rango de temperatura de 300 a 600 °C. Los óxidos formados suelen ser más duros que los correspondientes sulfuros proporcionando una transición de comportamiento con el consiguiente aumento del coeficiente de fricción. Esto puede contrarrestar la pérdida de fricción debida a los lubricantes a base de carbono. Además, en muchos sulfuros la sustitución del azufre por oxígeno implica un cambio del estado de oxidación del elemento metálico. Por ejemplo, el sulfuro de Mo (IV) forma fácilmente óxido de Mo (VI). Este cambio provoca



inevitablemente una alteración estructural considerable, también cuando se conserva la estructura laminar. Por otro lado, el producto principal (y final) de la oxidación del grafito es el  $\text{CO}_2$  gaseoso que se libera sin ninguna contribución a la fricción y provoca una enorme pérdida por desgaste. Además, las emisiones repentinas de  $\text{CO}_2$  pueden disminuir la fricción entre las superficies deslizantes.

3. Es bien sabido que la oxidación puede activarse por fricción a través del mecanismo de acción de radicales de iones negativos (NIRAM), Figura 2.21, con velocidades considerablemente más altas que las reacciones activadas térmicamente, lo que hace que estas reacciones sean muy sensibles a los cambios en la presión del freno y la velocidad del rotor, que crea una fuente de energía que acelera estas reacciones químicas. De hecho, la naturaleza semiconductor de la mayoría de los sulfuros puede proporcionar electrones de baja energía excitados por el trabajo de fricción. Estos electrones intervienen en la formación del estado de transición al disminuir la energía de activación.



**Figura 2.21.** Posible mecanismo de oxidación de un sulfuro metálico en aire bajo fricción en seco [31].

## 3. Método experimental

En este capítulo se definen los materiales, las técnicas y el procedimiento experimental utilizados para llevar a cabo esta investigación.

Primero se describen los sulfuros metálicos y las formulaciones de las pastillas de freno y discos utilizados en este trabajo. A continuación, se definen los ensayos empleados para evaluar el material de fricción. Por último, se explican las técnicas de caracterización empleadas, así como los parámetros de los tratamientos térmicos.

### 3.1. Materiales

#### 3.1.1. Sulfuros metálicos y resina

Los sulfuros metálicos utilizados en esta investigación son FeS (FE10), SnS (SN06), un compuesto de FeS y de SnS (SF05) y una mezcla mecánica de FeS y SnS (MSF05) con la misma composición química que SF05. Estos materiales son producidos por rimsa. Como sulfuro de referencia se utiliza el  $Sb_2S_3$  (ANTY65) producido por Quartz. La Tabla 3.1 presenta la composición química y tamaño de partícula de estos materiales.

**Tabla 3.1.** Composición química y tamaño de partícula de los sulfuros metálicos.

Sulfuro metálico	Composición química	D50 ( $\mu\text{m}$ )
$Sb_2S_3$	65% Sb y 23% S	5-10
FeS	64% Fe y 36% S	10-20
SnS	79% Sn y 21% S	6-18
Compuesto de FeS y SnS	23% Fe, 50% Sn y 27% S	4-15
Mezcla mecánica de FeS y SnS	23% Fe, 50% Sn y 27% S	6-20

La resina fenólica utilizada en esta investigación es Bakelite PF 0229 RP. Las características específicas de esta materia prima se muestran en la Tabla 3.2. La resina se emplea para hacer los sistemas binarios de resina - sulfuro metálico, los cuales se someten a tratamientos térmicos para determinar la interacción entre la resina fenólica y los sulfuros. La resina fenólica se cura durante 3 h a 150 °C y luego se muele manualmente en un mortero de ágata.

**Tabla 3.2.** Especificaciones de la resina fenólica Bakelite PF 0229 RP.

<b>Propiedades:</b>	
Tiempo de <i>B-transformation</i> a 150 °C:	1.05 ± 0.20 min.s
Distancia de flujo:	50 ± 5 mm
Contenido de Hexametilentetramina:	9.1 ± 0.4 %
Retenido en tamiz 0.045 mm:	7.5 ± 2.5 %
Contenido de fenol libre (GC):	0.2 % max.
Densidad aparente:	400 g/l

Las mezclas binarias resina fenólica - sulfuro metálico con una relación en peso 1:1 se preparan y homogenizan manualmente en un mortero. En estas mezclas se utiliza la resina fenólica curada previamente.



**Figura 3.1.** Esquema de la preparación de las mezclas binarias de resina fenólica - sulfuro metálico.

### 3.1.2. Formulación de las pastillas de freno

En esta investigación se han utilizado dos tipos de formulación NAO Cu free, una simple (F) y una compleja (FC). Ambas formulaciones se emplean en sistemas de freno de *passenger car*.

La formulación simple (F) consta de 10 materias primas diferentes y su composición se muestra en la Tabla 3.3. En esta fórmula se ha ido variando el sulfuro metálico con la finalidad de entender la influencia de estos materiales en el comportamiento de fricción y desgaste. En la Tabla 3.4 se muestran las diferentes variaciones de la fórmula F y se asigna un código en función del sulfuro metálico utilizado.

**Tabla 3.3.** Composición de la formulación simple (F) de la pastilla de freno utilizada en este trabajo.

<b>Materias primas</b>	<b>v/v %</b>
Aglutinante	15.8
Abrasivos	29
Fibra de Aramida	2
Sulfuro metálico	5
Partículas de fricción	9.8
Fibras minerales	15.5
Estabilizadores de Fricción	22.9

**Tabla 3.4.** Resumen de las formulaciones ensayadas en este trabajo en función de los sulfuros metálicos utilizados.

<b>Código Fórmula (F)</b>	<b>Sulfuro metálico</b>
F0	-
F1	$Sb_2S_3$
F2	FeS
F3	SnS
F4	Compuesto
F5	Mezcla mecánica

La composición de FC, la cual es una fórmula comercial, se especifica en la Tabla 3.5. Esta formulación consta de más de 10 materias primas diferentes y se utiliza el sulfuro de hierro como sulfuro metálico.

**Tabla 3.5.** Composición de la formulación compleja (FC) de la pastilla de freno utilizada en este trabajo.

<b>Materias primas</b>	<b>v/v %</b>
Aglutinante	18.5
Abrasivos	6.5
Lubricantes	14
Fibras	12
Filler	28
Otros	21

La fórmula simple (F) se utiliza como se ha dicho anteriormente, para estudiar el efecto de los sulfuros metálicos en el comportamiento de fricción. La formulación compleja (FC) sólo se utiliza para evaluar la influencia de la fórmula en la triboquímica en un único sulfuro, FeS.

### **3.1.3. Disco de freno**

Los ensayos SAE J2522 y J2707 se han realizado con discos ventilados de fundición gris de EURAC (Figura 3.2), en cada ensayo se ha utilizado un disco nuevo. El disco tiene una dureza 121,4 HRS. La composición química se muestra en la Tabla 3.6. Como se puede ver, los principales componentes son el carbono, el silicio, el cromo y el manganeso.



**Figura 3.2.** Imágenes del rotor ventilado de fundición gris de EURAC.

**Tabla 3.6.** Composición química de los discos de freno EURAC utilizados en los ensayos SAE J2522 y J2707. (\* = no especificado)

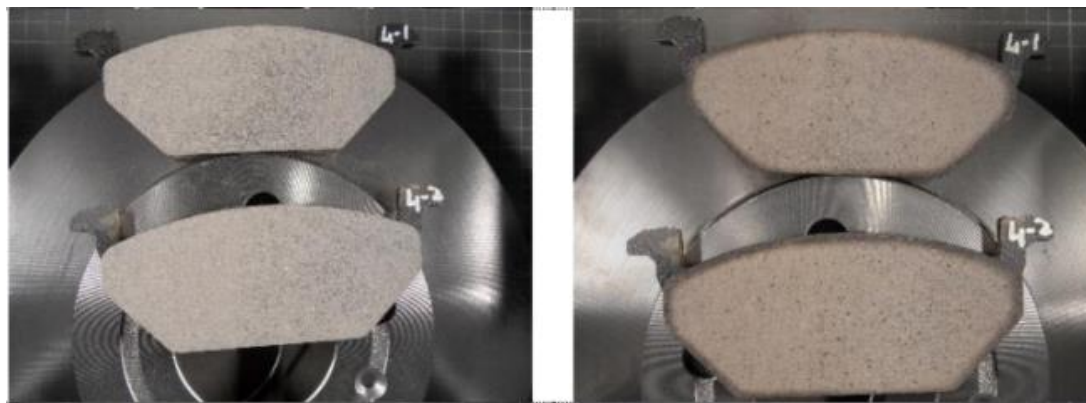
Elemento	C	Si	Mn	S	P	Cr	Cu	Fe
%	3.730	1.950	0.620	0.084	0.042	*	*	*

## 3.2. Ensayos

Se realizaron dos ensayos diferentes, SAE J2522 y J2707, para estudiar la contribución de los sulfuros metálicos al comportamiento de fricción y desgaste. Estos ensayos con un perfil de temperatura diferente permitirán estudiar cómo varía la triboquímica en función de las condiciones a las que está expuesta la pastilla de freno.

### 3.2.1. Prestaciones SAE J2522

Todas las pastillas de freno de J2522 se acondicionan antes del ensayo. El proceso de acondicionamiento, *scorching*, consiste en quemar la superficie de la pastilla de freno por contacto con una plataforma a 500°C durante 60s. La Figura 3.3 muestra una pastilla de freno antes y después del escorchado.



**Figura 3.3.** Pastilla de freno antes (izquierda) y después del *scorching* (derecha).

Los ensayos AK Master se realizaron en un dinamómetro RW 1.67; Performances TecSA, empleando el estándar SAE J2522. El equipo RW 1.67 es un dinamómetro de inercia de freno de un solo extremo capaz de realizar aplicaciones de freno dinámicas con desaceleración o aplicaciones de freno controladas por presión. La prueba SAE J2522 consta de quince secciones y el objetivo es evaluar el comportamiento del material de fricción en diferentes condiciones de presión, velocidad y temperatura. La Tabla 3.7 muestra el programa del estándar SAE J2522 y la Figura 3.4, un ejemplo de los resultados de la prueba. Durante todo el ensayo la temperatura se mide con termopares situados sobre el disco. Además, en la Figura 3.5 se puede ver un ejemplo del sistema de frenado antes y después del test.

Tras el ensayo se mide el desgaste del disco y la pastilla de freno. El desgaste del disco se mide pesando el rotor antes y después del ensayo, esto permite saber la cantidad de masa pérdida (g)

durante el ensayo. En cambio, el desgaste de la pastilla se calcula midiendo la altura de la pastilla antes y después de cada ensayo (en ocho puntos diferentes), esto nos indica el desgaste en mm de la pastilla tras el ensayo. En el disco de freno, además de lo descrito anteriormente, se evalúa otro parámetro después del ensayo, el Ra.

**Tabla 3.7.** Cronograma del procedimiento SAE J2522.

Sección	Nº snubs/stops	Braking-release Speed (km/h)	Control	T Initial brake (°C)
1. Green effectiveness	30	80-30	30 bar	100
2. Burnish/bedding	192	80-30	Diff. press.	100
3. Characteristic value	6	80-30	30 bar	100
4.1 Speed/press. sensitivity	8	40 - 5	10, 20,...80 bar	100
4.2 Speed/press. sensitivity	8	80 - 40	10, 20,...80 bar	100
4.3 Speed/press. sensitivity	8	120 - 80	10, 20,...80 bar	100
4.4 Speed/press. sensitivity	8	160 - 130	10, 20,...80 bar	100
4.5 Speed/press. sensitivity	8	200 - 170	10, 20,...80 bar	100
5. Characteristic value	6	80 - 30	30 bar	100
6. Cold application	1	40 - 5	30 bar	40
7. Motorway 1	1	100 - 5	0,6 g	50
7. Motorway 2	1	0,9 - 0,5 V <sub>max</sub>	0,6 g	50
8. Characteristic/Recovery	6	80 - 30	30 bar	100
9. Fade 1	15	100 - 5	0,4 g	100 - 500 disc 100 -300 drum
10. Characterist./Recovery	18	80 - 30	30 bar	100
11. Pressure line	8	80 - 30	10, 20,...80 bar	100
12.1 Increasing temp. sensitivity (500-300°C)	9	80 - 30	30 bar	100, 150,..500
12.2 Pressure line (500°C)	8	80 -30	10, 20,...80 bar	500
13. Characterist./Recovery	18	80 - 30	30 bar	100
14. Fade 2	15	100 - 5	0,4 g	100 - 500 disc 100 -300 drum
15. Characterist./Recovery	18	80 - 30	30 bar	100

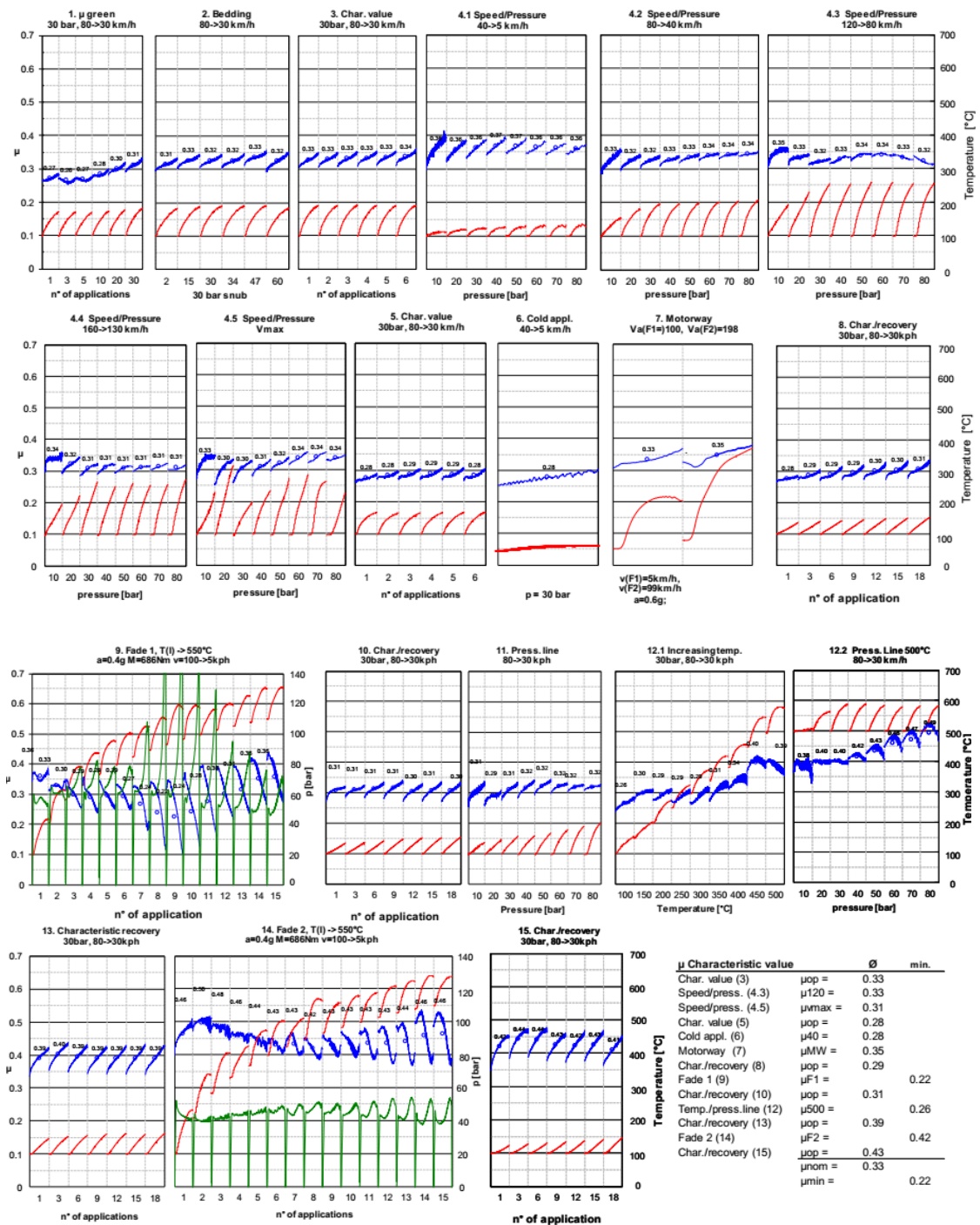


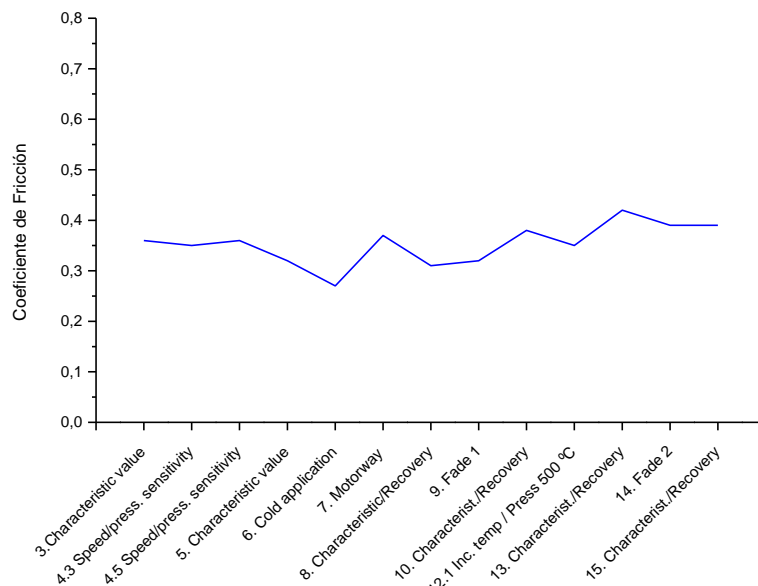
Figura 3.4. Ejemplo de un informe SAE J2522 de la formulación F4. La línea azul muestra el coeficiente de fricción, las verdes la presión y las rojas la temperatura.





**Figura 3.5.** Pastilla y disco de freno de F4 antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo SAE J2522.

Los resultados obtenidos en el ensayo SAE J2522 también se pueden representar de forma esquemática como se muestra en la Figura 3.6.



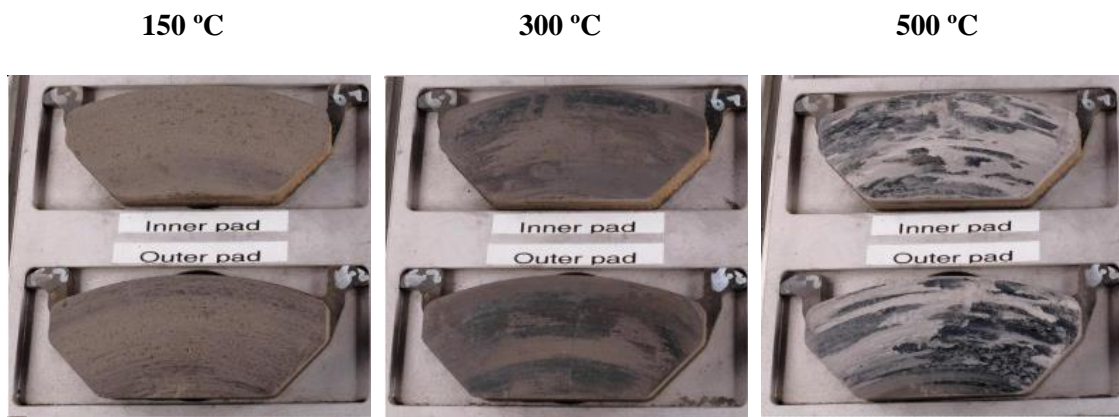
**Figura 3.6.** Ejemplo de representación esquemática de los resultados de SAE J2522 de la formulación F4.

### 3.2.2. Desgaste SAE J2707

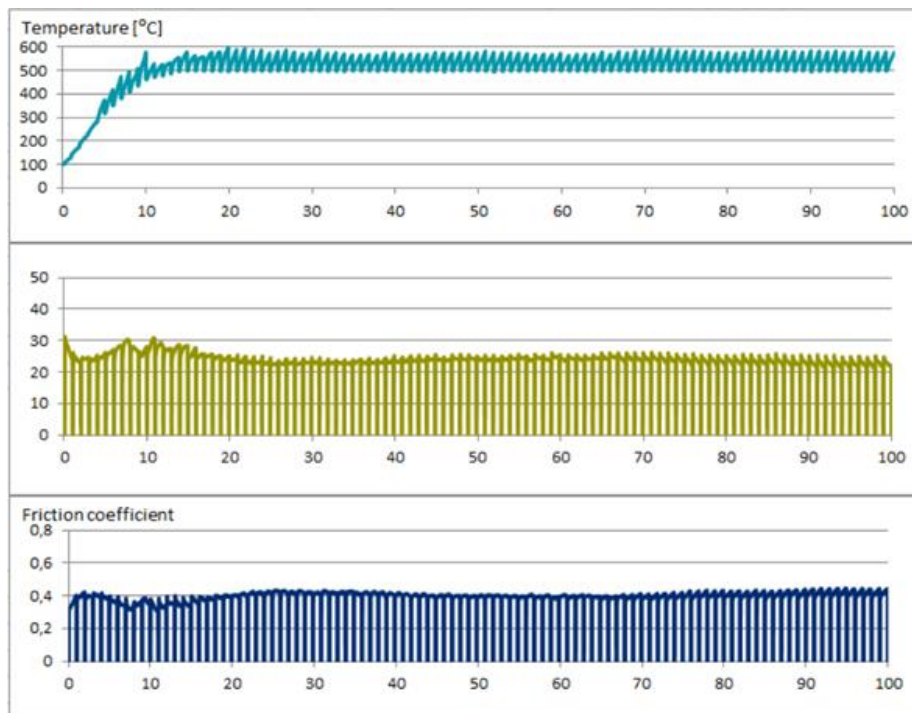
Las pruebas de desgaste se realizaron utilizando un equipo de fricción Krauss (RW 0.82) utilizando el software TecSA de acuerdo con SAE J2707 SAE. Aquí, el disco se conecta a un eje generando un momento de inercia ( $2,5 \text{ kg}\cdot\text{cm}^2$ ), después del cual dos pastillas de freno (área de superficie =  $46,1 \text{ cm}^2$ ) se encajan a presión en un conjunto de pinza accionado por presión. Las pastillas se pusieron en contacto con el disco (discos Eurac, radio de fricción medio 104 mm) bajo una presión de 26 bares, utilizando una rotación constante del disco de 660 rpm ( $= 80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ ) con un torque de 400 Nm. La temperatura de la superficie del disco y la pastilla de freno se mide a partir de un termopar colocado ligeramente contra la circunferencia del disco. Ajustando la

potencia para mantener el rotor girando a una velocidad similar durante las pruebas de frenado, se pudo determinar la fuerza de fricción. En este trabajo, el acondicionamiento se realizó a través de pruebas Global spec (re-test), GRS, en las que se realizaron 150 frenadas, luego de las cuales se realizaron pruebas de desgaste a 150, 300 y 500 °C que consistieron en 100 frenos cada una. Combinado con el aumento de temperatura en el disco, todos los datos se registran después de cada ciclo de frenado de manera sincronizada. El desgaste del disco y las pastillas se midieron empleando el mismo proceso que en el ensayo SAE J2522. Adicionalmente en el disco también se mide la rugosidad.

La Figura 3.7 muestra la pastilla de freno después del test SAE J2707 a 150, 300 y 500 °C y la Figura 3.8 muestra un ejemplo del informe SAE J2707.



**Figura 3.7.** Pastilla de freno F4 después del ensayo SAE J2707 a 150, 300 y 500 °C.



**Figura 3.8.** Ejemplo de informe SAE J2707 a 500 °C de la formulación F4.

## **3.3. Termogravimetrías**

### **3.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)**

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) es una técnica experimental que permite determinar la cantidad de calor que una sustancia absorbe o libera, cuando se mantiene a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando se calienta o enfría a velocidad constante en un cierto rango de temperatura. El ATD se ha convertido en una técnica importante en la caracterización de los materiales debido a su alto grado de sensibilidad y su rápida velocidad de análisis. El conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la caracterización completa de sus transiciones, es muy importante en materiales con potenciales aplicaciones industriales.

Los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos de las materias primas (resina y sulfuros metálicos) y sistemas binarios (resina - sulfuros metálicos) se han realizado con un SDT Q600 V20.9 Build 20 para determinar su rango de reactividad. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo aire. El peso de las muestras oscila entre los 20 y 25 mg. Esta caracterización térmica junto a los tratamientos térmicos que se realizan a posteriori permitirá definir el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos.

### **3.3.2. Tratamientos térmicos**

Para seguir la evolución del mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos y sistemas binarios observados en el ATD-TG, estos materiales fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos. Estos tratamientos consisten en calentar el material, utilizando crisoles de alúmina, desde temperatura ambiente a 400, 500, 600 y 700°C en atmósfera de aire a una velocidad de 10°C/min y luego enfriar al aire. En el caso de los sulfuros metálicos y la resina se utilizó 1g de muestra y en el de los sistemas binarios, 2g. El equipo donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos es un Hobersal CRN4-18.

Además de los tratamientos térmicos en el horno, también se realizaron tratamientos térmicos de los sistemas binarios mediante un sistema como el que se muestra en la Figura 3.9 para evaluar la descomposición de la resina y el residuo que se genera y se queda retenido en las paredes del tubo de ensayo. Este tratamiento consiste en calentar el tubo de ensayo que contiene la mezcla de resina y sulfuro metálico (1:1 wt) con el mechero bunsen durante 1 min. Durante el tratamiento, este midió la temperatura del tubo, el cual alcanzo los 500°C aproximadamente



**Figura 3.9.** Sistema de tratamiento térmico de las mezclas de resina fenólica y sulfuro metálico.

## 3.4. Difracción de rayos X

La evolución química de las muestras tratadas térmicamente (sulfuros metálicos y mezclas binarias) se ha seguido mediante Difracción de Rayos X. Los difractogramas de rayos X se registraron con un difractómetro de estado sólido PAN analítico X'Pert PRO MPD Alpha1 con geometría  $\theta/2\theta$  y 240mm de radio Bragg-Brentano. La radiación aplicada fue la  $K\alpha_1$  del cobre con una  $\lambda=1.5406\text{\AA}$ , con una potencia de 45 kV-40 mA. Se utilizó un detector X'Celerator con una longitud activa de  $2.122^\circ$ . La exploración consistió en  $\theta^\circ/2\theta^\circ$  de 4 a  $100^\circ 2\theta^\circ$  con un aumento de  $0,017^\circ$  y de 100 a 50 segundos de tiempo para cada análisis. El análisis de datos se realizó con un software X'Pert High Score Plus.

## 3.5. Caracterización estructural

### 3.5.1. Preparación metalográfica

Con la finalidad de analizar la microestructura de los sulfuros metálicos y caracterizar la sección transversal de la pastilla freno, se han hecho preparaciones metalográficas de polvo y fragmentos de las pastillas de freno. Se decide preparar la sección transversal de pastilla porque es la mejor forma de observar la capa de transferencia que se forma sobre la superficie.

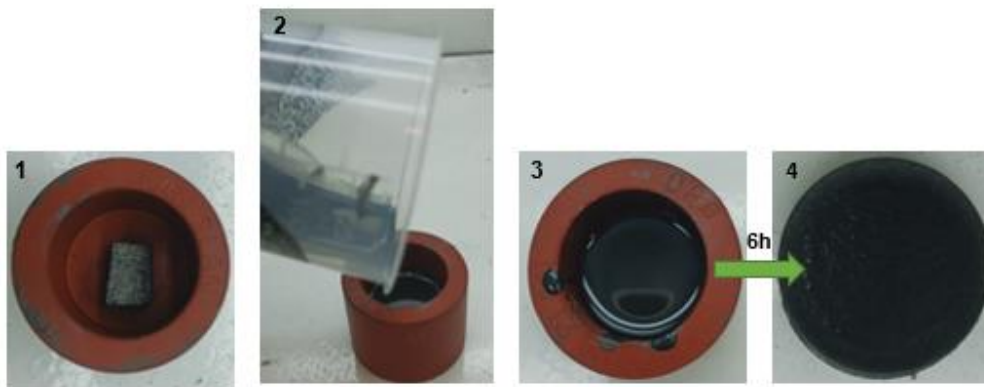
Por lo que respecta al polvo, la preparación consiste en colocar el material en el fondo del molde silicona de 30 mm donde se añade 10 g de una mezcla de resina conductora epoxi y endurecedor previamente preparada (relación 1:1 en peso) y se deja secar a temperatura ambiente durante 6h. Es muy importante no formar aglomeraciones de polvo cuando se coloca en el fondo del molde para que la resina agarre bien el material y la muestra permanezca en la probeta durante el proceso de desbaste y pulido.

En el caso de la pastilla de freno la preparación es un poco más elaborada. Para obtener el fragmento de aproximadamente 1x1 cm de la zona central de la pastilla, ésta se corta en la

sección perpendicular a la dirección de giro tal y como se indica en la Figura 3.10. A continuación se introduce la pieza cortada en el molde de silicona, colocando la sección lateral de la pieza en el fondo y perpendicular a la dirección de giro. Finalmente, se adiciona la resina conductora y el catalizador y se deja secar a temperatura ambiente durante 6h. La Figura 3.11 muestra el esquema del proceso de preparación de probetas metalográficas de las pastillas de freno.

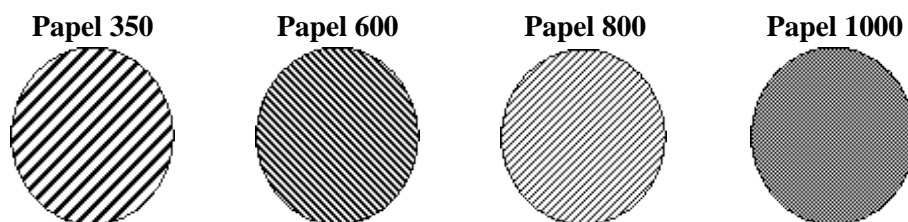


**Figura 3.10.** Zona y dirección de corte de la pastilla de freno para la preparación metalográfica de la sección transversal y pieza obtenida tras el corte.

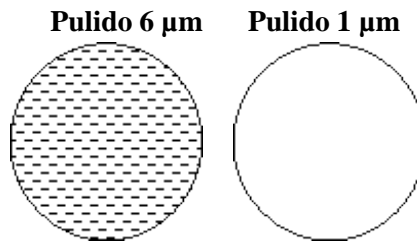


**Figura 3.11.** Esquema del proceso de preparación de probetas metalográficas de las secciones transversales de las pastillas de freno.

Una vez obtenida la probeta que contiene la muestra objetivo de estudio se procede al desbaste y pulido con el equipo Forcipol 1V. En el proceso de desbaste se emplean papeles de SiC siguiendo un orden creciente de la cantidad de partículas de abrasivo por pulgada cuadrada (350, 600, 800 y 1000). Al cambiar el papel la probeta se debe girar 90° con la finalidad de eliminar las rayas del papel anterior (más grueso), tal y como se muestra en la Figura 3.12. En el caso de la pastilla de freno, el giro es de 45° respecto la superficie de la pastilla para evitar el desprendimiento de la capa de transferencia que hay sobre ella. En el proceso de pulido se utilizan paños de terciopelo y suspensión de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$ . La Figura 3.13 muestra la evolución del proceso de pulido. Tanto en el desbaste como en el pulido se emplean 300 rpm.

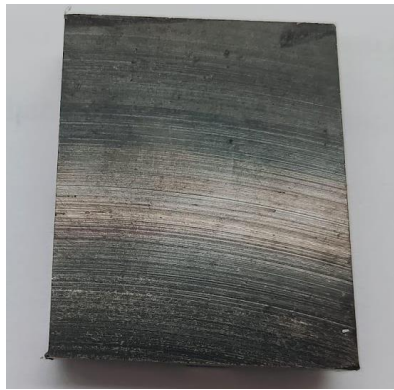


**Figura 3.12.** Evolución de las rayas de la muestra durante el proceso de desbaste.



**Figura 3.13.** Evolución de la muestra durante el proceso de pulido.

En el caso del disco de freno, la preparación consiste en cortar una pieza con las dimensiones adecuadas para el porta-muestras del microscopio electrónico de barrido. La pieza se corta con una sierra de bandas y las dimensiones máximas que puede tener es de 2'5 x 2'5 cm (Figura 3.14).



**Figura 3.14.** Pieza de disco de freno de 2'5 x 2'5 cm.

### 3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante un equipo Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395 SEM equipado con un sistema de análisis de rayos X por separación de energía EDS (espectrómetro de rayos X de dispersión de energía). El software del EDS es Thermo Scientific Pathfinder X-ray Microanalysis. Las micrografías se obtuvieron bajo condiciones de alto vacío mediante electrones retrodispersados aplicando un voltaje de 20KV y con una distancia de trabajo de 10mm. El análisis químico obtenido con el EDS, para las materias primas y en las capas de transferencia de las secciones transversales de las pastillas de freno, es puntual. En cambio, en la superficie del disco se hace un EDS analizado una superficie en lugar de un único punto.

### 3.5.3. Microsonda electrónica

El microanálisis con sonda de electrones (EPMA) se emplea para el análisis cuantitativo de la composición y distribución espacial de los elementos de muestras sólidas a escala micrométrica. El método utiliza un haz de electrones que bombardea la muestra y un espectrómetro de dispersión de longitud de onda (WD) que detecta los fotones de los rayos X generados por la muestra.

La obtención de los mapas de distribución elemental de las pastillas de freno se hizo utilizando las mismas muestras de sección transversal preparadas metalográficamente para SEM. Los elementos de focos de estudio fueron el Fe, S, Sn y O. Los mapas se obtuvieron mediante la microsonda

JEOL JXA-8230 con un voltaje de 20 kV y una corriente de 200 nA. La medida del pixel es de 0,84 micras y tiene un tiempo de adquisición de 12 ms. La medida de los mapas en pixeles es 1000 x 700 pixeles.

### **3.6. Espectroscopia Raman**

La determinación del tipo de óxido formado a partir del sulfuro metálico en la pastilla de freno durante los ensayos SAE J2522 y J2707 se realizó mediante micro-Raman. Se utiliza como parámetro de referencia el tipo de óxido formado a partir de sulfuro de hierro durante los ensayos SAE J2522 y J2707. El equipo utilizado para llevar a cabo la identificación del óxido es un espectrómetro dispersivo Jobin-Yvon LabRam HR 800, acoplado a un microscopio óptico Olympus BXFM. El detector utilizado es un CCD enfriado a -65°C. Líneas láser utilizadas: 532 nm. Rejillas de difracción utilizadas: 600 líneas/mm. Potencia del láser en las muestras: 0,5-5 mW. La identificación se hace con las mismas muestras que se prepararon para SEM.

## 4. Resultados

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos con la finalidad de determinar el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos en la pastilla de freno, así como su influencia en la capa de transferencia y el comportamiento de fricción. Esto permitirá definir los fenómenos triboquímicos en la interfaz pastilla/rotor relacionados con el uso de sulfuros sintéticos mixtos en materiales de fricción sin cobre, que es el objetivo principal de esta tesis.

### 4.1. Termogravimetrías

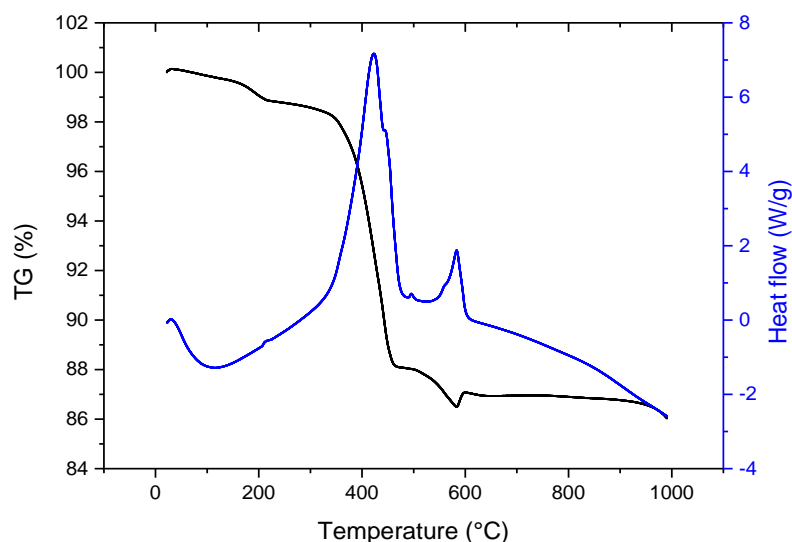
Uno de los principales objetivos de esta tesis es determinar el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos en la pastilla de freno responsable de la estabilización del coeficiente de fricción y reducción del desgaste. La mejor técnica para identificar su reactividad es el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) ya que permite observar la evolución de la reactividad en función de la temperatura.

#### 4.1.1. Sulfuros metálicos

En esta sección se muestran los ATD-TG de los sulfuros metálicos estudiados en esta tesis.

##### ATD-TG del $Sb_2S_3$

En el ATD-TG del  $Sb_2S_3$ , Figura 4.1, se observan tres picos exotérmicos. El primero a 300-460 °C, el segundo sobre 480°C y el último por encima de los 500°C. El primero y último van acompañados de una pérdida de masa en el TG, mientras que en el segundo no hay variación de masa. La pérdida total de masa detectada es del 13% aproximadamente.

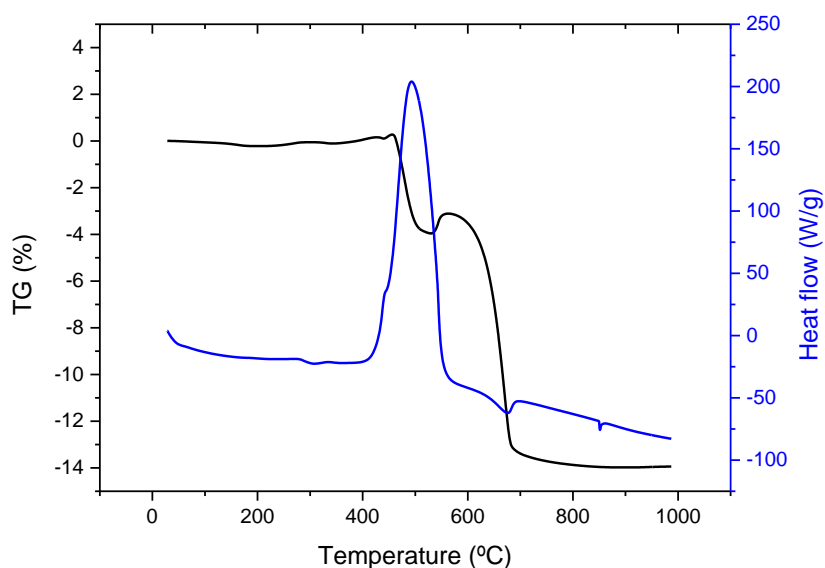


**Figura 4.1.** ATD-TG de  $Sb_2S_3$  en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.



### ATD-TG del FeS

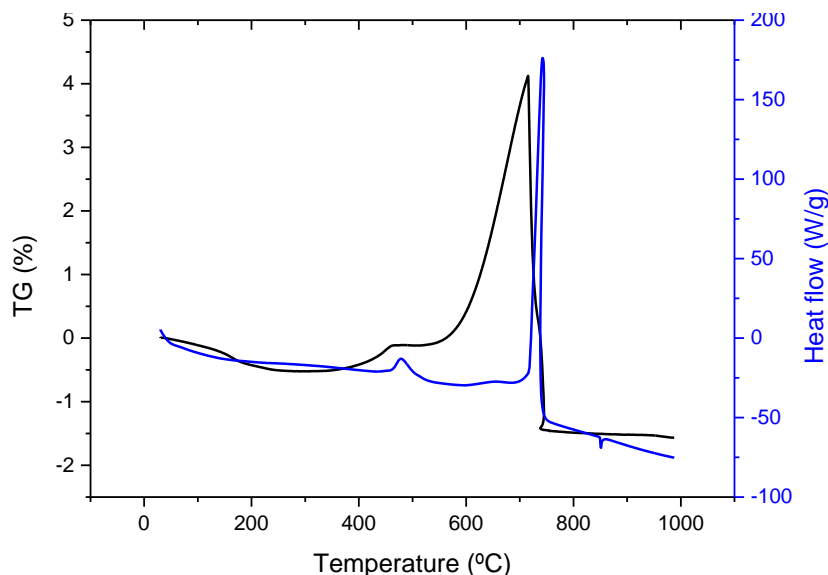
Como se puede ver en la Figura 4.2, el FeS presenta un amplio pico exotérmico entre 400°C y 600°C el cual está vinculado a una pérdida de masa del 10% en el TG.



**Figura 4.2.** ATD-TG de FeS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

### ATD-TG del SnS

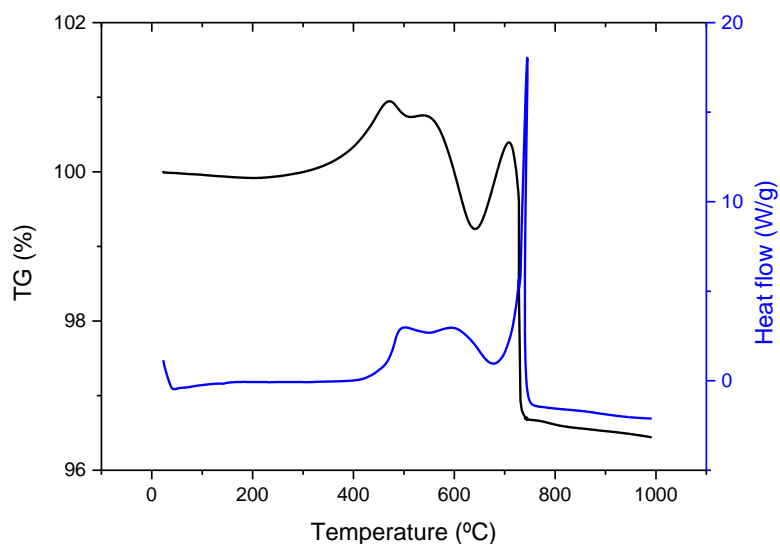
La Figura 4.3 muestra el ATD-TG del SnS donde se identifican dos picos exotérmicos, el primero a 450-510°C y el segundo a 700-760°C. En ambos casos se observa un aumento de masa al inicio de cada pico que se pierde al final del mismo. En el primer pico, el aumento de masa es muy pequeño, <0.5%. En el segundo, se detecta un aumento de masa del 4% aproximadamente que se pierde al final del pico y genera una pérdida total de masa del 1.5% aproximadamente.



**Figura 4.3.** ATD-TG de SnS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

#### ATD-TG del compuesto de FeS y SnS

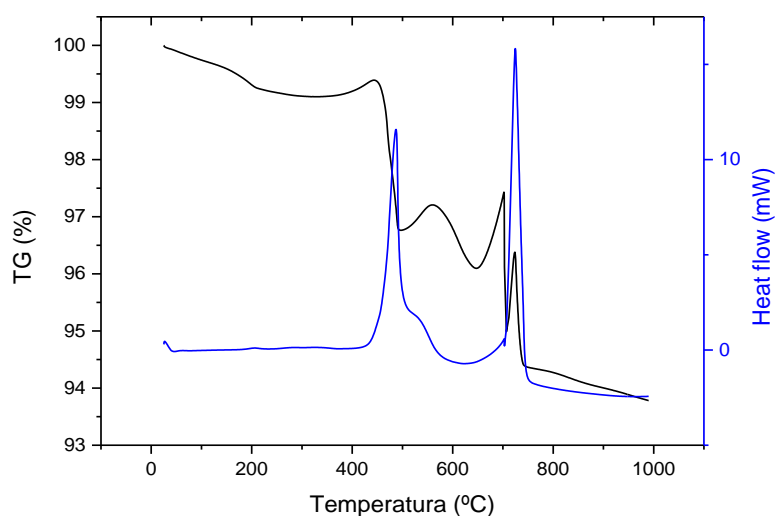
Como se puede observar en la Figura 4.4, el compuesto de FeS y SnS muestra dos zonas de reactividad exotérmicas seguidas, la primera tiene lugar a 450-700°C y la segunda a 700-780°C. En el TG se detecta que al inicio de cada zona de reactividad hay una ganancia de peso que se pierde al final de cada zona. La pérdida total de masa es del 3.5%.



**Figura 4.4.** ATD-TG del Compuesto de FeS y SnS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

#### ATD-TG de la mezcla mecánica de FeS y SnS

El ATD-TG de la Figura 4.5 muestra que la mezcla mecánica de FeS y SnS también presenta dos zonas de reactividad exotérmicas, pero en este caso las dos zonas están claramente separadas, la primera se encuentra en el rango de 400-600°C y la segunda en 650-750°C. El TG muestra que al inicio del primer pico hay una pérdida de masa. También se observa que al final de la primera zona de reactividad y al inicio de la segunda hay incremento de masa que decrece posteriormente en ambos casos. Todo esto lleva a una pérdida total de masa del 6% aproximadamente.



**Figura 4.5.** ATD-TG de la Mezcla mecánica de FeS y SnS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

Los resultados obtenidos de los sulfuros metálicos en los ATD-TG se recogen en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Temperatura de reactividad de los sulfuros metálicos de este estudio con la respectiva pérdida de masa total.

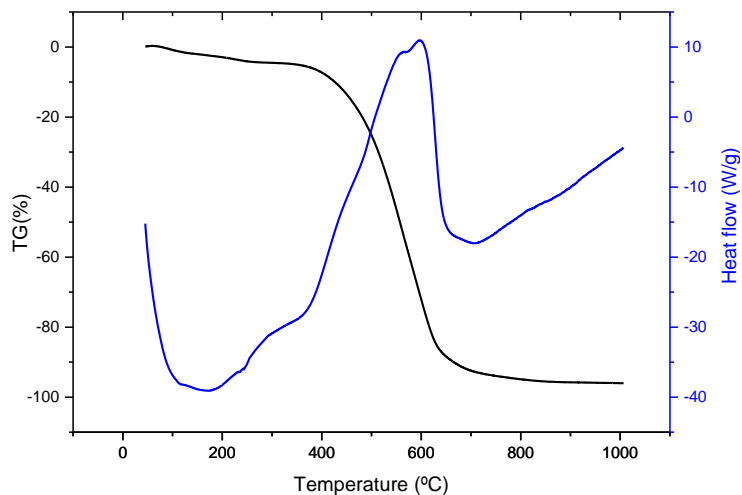
Sulfuro metálico	Temperatura (°C)	%TG
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300-480	14
	490-510	
	530-600	
FeS	400-600	10
SnS	450-510	1.5
	700-760	
Compuesto de FeS y SnS	450-700	3.5
	700-780	
Mezcla mecánica	400-600	6
	650-750	

#### 4.1.2. Mezclas de sulfuros metálicos y resina

Para llevar a cabo este estudio se han preparado sistemas binarios de resina fenólica (matriz) y sulfuro (1:1 wt) a los cuales se les ha hecho análisis ATD-TG en las mismas condiciones que en la determinación de la reactividad de los sulfuros.

##### ATD-TG de la resina fenólica

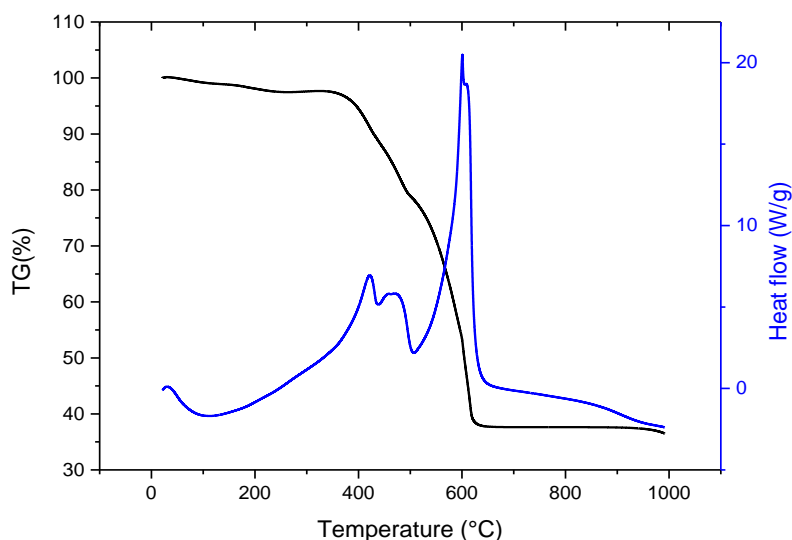
La Figura 4.6 presenta el ATD-TG de la resina fenólica donde se observa un pico exotérmico entre 300°C y 660°C, aproximadamente, y una pérdida total de masa del 97%.



**Figura 4.6.** ATD-TG de resina en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

#### ATD-TG del sistema resina - $\text{Sb}_2\text{S}_3$

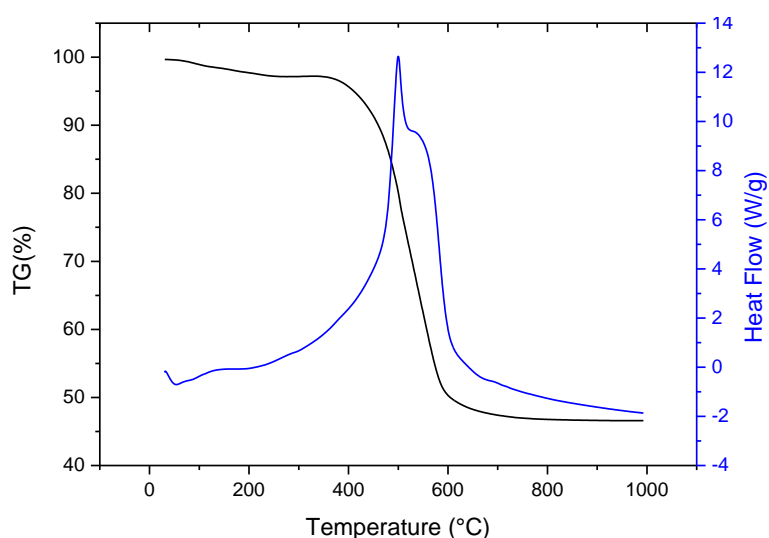
Como se puede ver en el ATD-TG de la Figura 4.7, el sistema resina -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , este sistema tiene tres zonas de reactividad exotérmicas. La primera tiene lugar entre 300 y 430°C, la entre 430°C y 510°C y la última entre 510°C y 640°C. Las tres zonas de reactividad van acompañadas de una pérdida de masa que genera una pérdida total del 42%.



**Figura 4.7.** ATD-TG de resina -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

#### ATD-TG del sistema resina - FeS

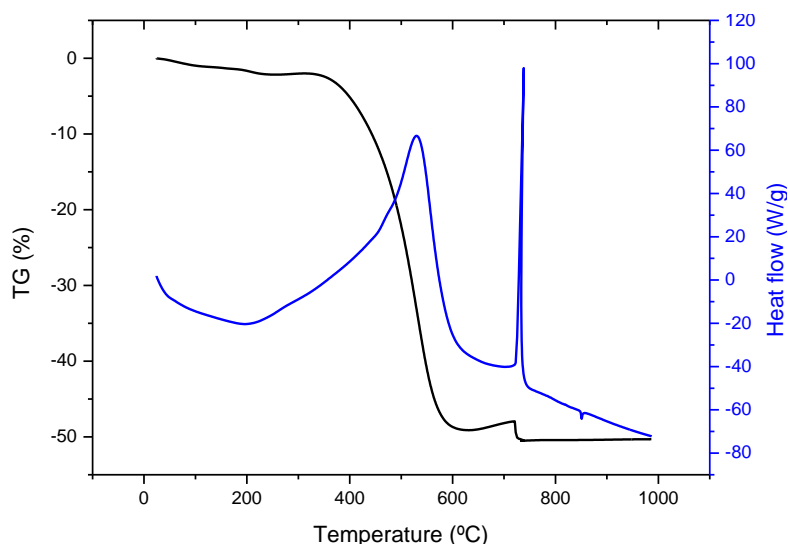
La Figura 4.8 muestra el ATD-TG del sistema binario resina - FeS donde se identifica un pico exotérmico que empieza por encima de los 300°C y finaliza alrededor de los 620°C. El TG muestra que esta reacción conduce a una pérdida de masa del 54%.



**Figura 4.8.** ATD-TG de resina - FeS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

#### ATD-TG del sistema resina – SnS

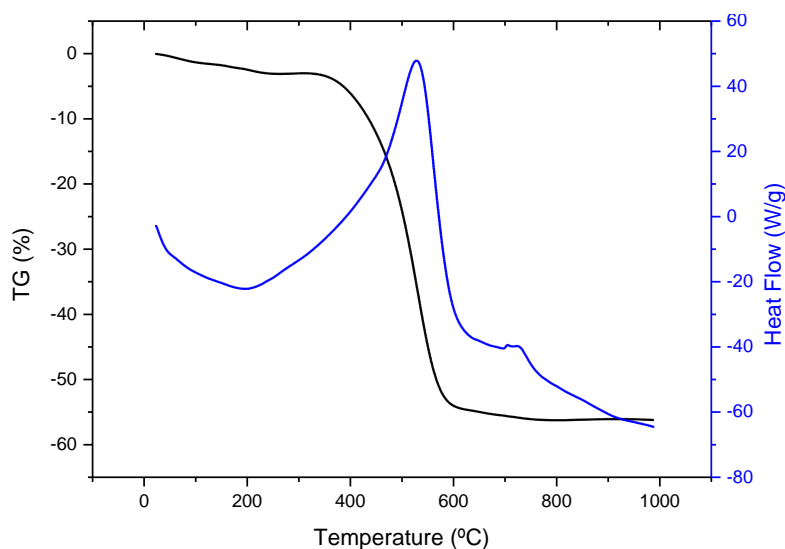
En el ATD-TG del sistema binario resina - SnS, Figura 4.9, se identifican dos picos exotérmicos, el primero a 300-630°C y el segundo a 700-750°C. En el TG se observa que el primer pico va acompañado de una pérdida de masa, mientras que, el segundo muestra un ligero incremento de masa al inicio que después se pierde al final del pico. La pérdida total de masa detectada es del 50%.



**Figura 4.9.** ATD-TG de resina - SnS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

#### ATD-TG del sistema resina - compuesto de FeS y SnS

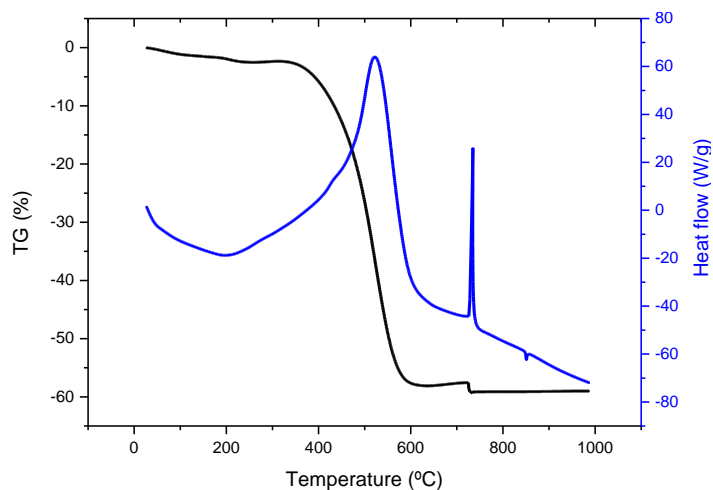
La Figura 4.10 muestra ATD-TG del sistema binario resina - Compuesto de FeS y SnS. Como se puede ver en el gráfico, hay dos picos exotérmicos, el primero a 300-620°C y el segundo a 700-750°C. En el TG se observa una pérdida de masa del 56% que está vinculado al primer pico.



**Figura 4.10.** ATD-TG de resina - Compuesto de FeS y SnS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

#### ATD-TG del sistema resina - mezcla mecánica de FeS y SnS

En el sistema binario resina - Mezcla mecánica de FeS y SnS, Figura 4.11, se detectan dos picos exotérmicos. El primero entre 300 y 600°C aproximadamente y el segundo entre 700 y 750°C. La reactividad observada conduce a una pérdida total de masa del 59%. Nótese que en el segundo pico se detecta un ligero incremento de masa que se pierde al final de él.



**Figura 4.11.** ATD-TG de resina - Mezcla mecánica de FeS y SnS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

Los resultados obtenidos de la resina y los sistemas binarios en los ATD-TG se recogen en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Temperatura de reactividad de la resina y los sistemas binarios resina - sulfuro metálico con la respectiva pérdida de masa total.

Sulfuro metálico	Temperatura (°C)	%TG
Resina	300-660	97
Resina - Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300-430 430-510 510-640	62
Resina - FeS	300-620	54
Resina - SnS	300-630 700-750	50
Resina - Compuesto de FeS y SnS	300-620 700-750	56
Resina - Mezcla mecánica	300-600 700-750	59

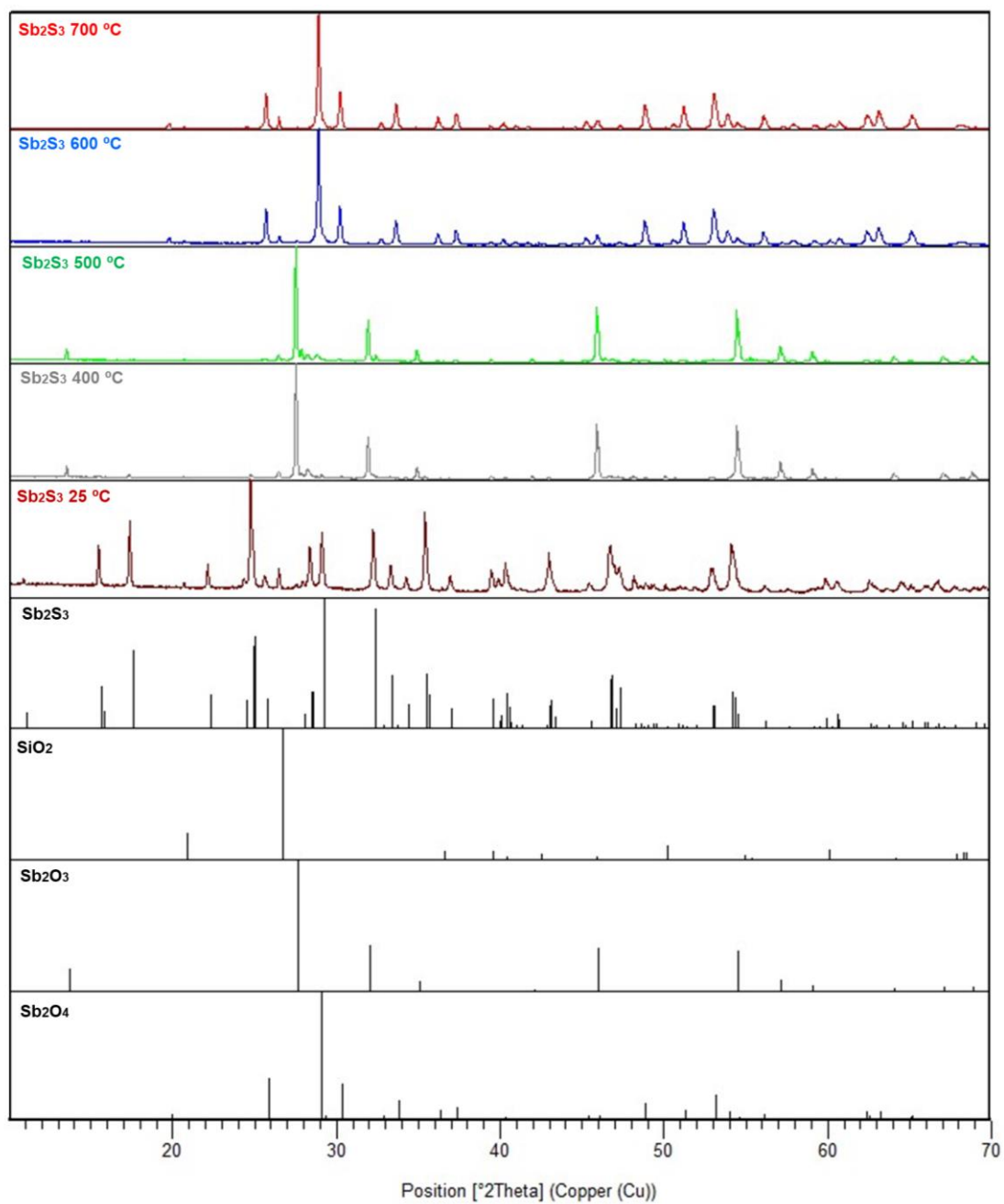
## 4.2. Difracción de rayos X

### 4.2.1. Caracterización de los sulfuros metálicos

#### Caracterización del $\text{Sb}_2\text{S}_3$

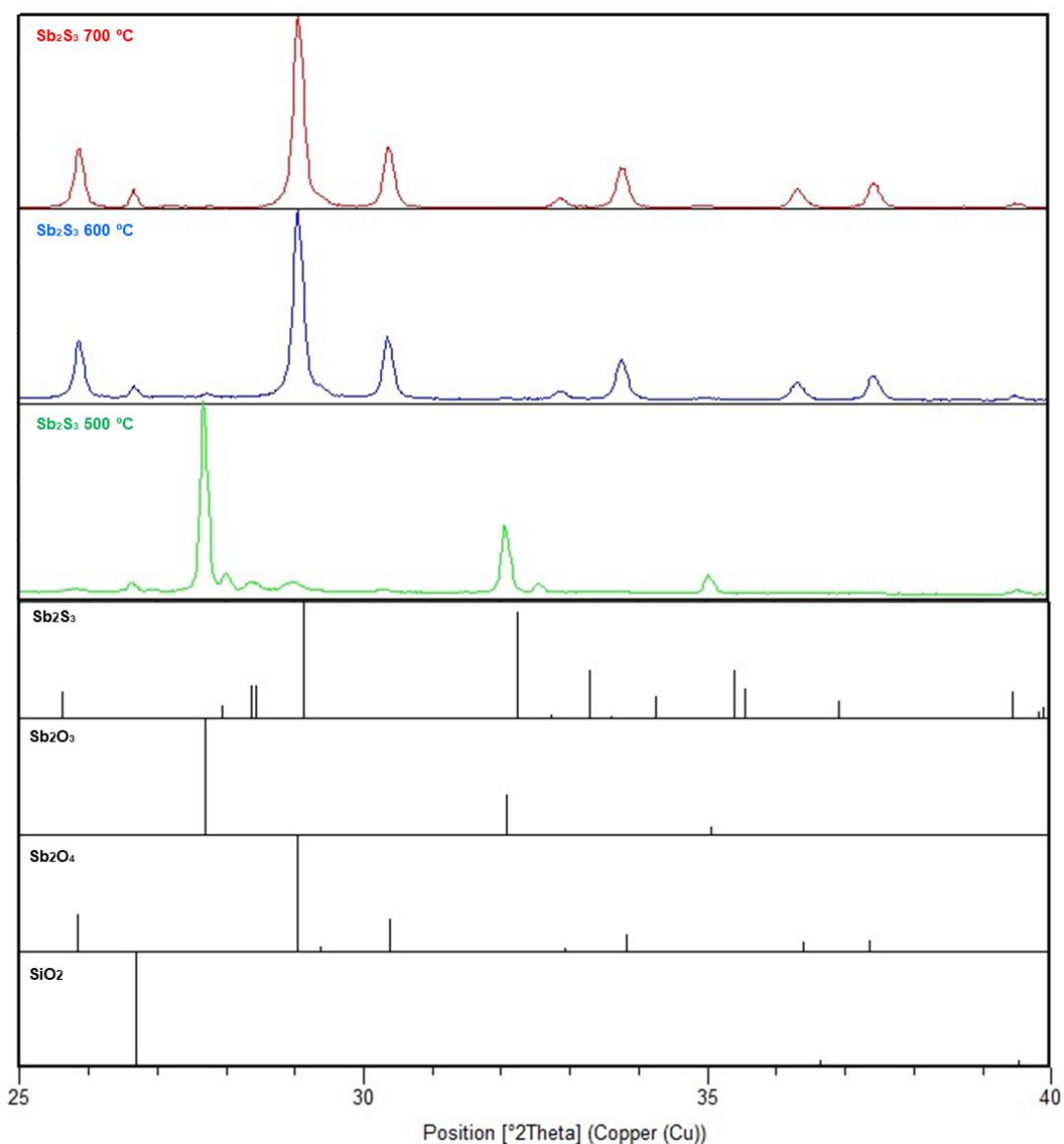
La Figura 4.12 muestra el difractograma del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a 25, 400, 500, 600 y 700°C. Como se puede ver, los picos detectados a 400 °C corresponden a la materia prima ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . El  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  proviene de la oxidación del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Los picos del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  son muy intensos mientras que los picos del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  son muy poco intensos. A 500°C los compuestos que se identifican en el difractograma son  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . A esta temperatura los picos del sulfuro metálico desaparecen. A partir de los 600 °C los picos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  desaparecen y solo se detectan picos que corresponden al  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . El  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  desaparece completamente. Lo descrito anteriormente se observa más fácilmente en la Figura 4.13 donde se muestra una ampliación del difractograma comprendido entre 25 y los 40 °2Theta.

El  $\text{SiO}_2$  que se observan en los difractogramas es una impureza de la materia prima.



**Figura 4.12.** Difractograma de rayos X del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a 25, 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  y  $\text{SiO}_2$ .

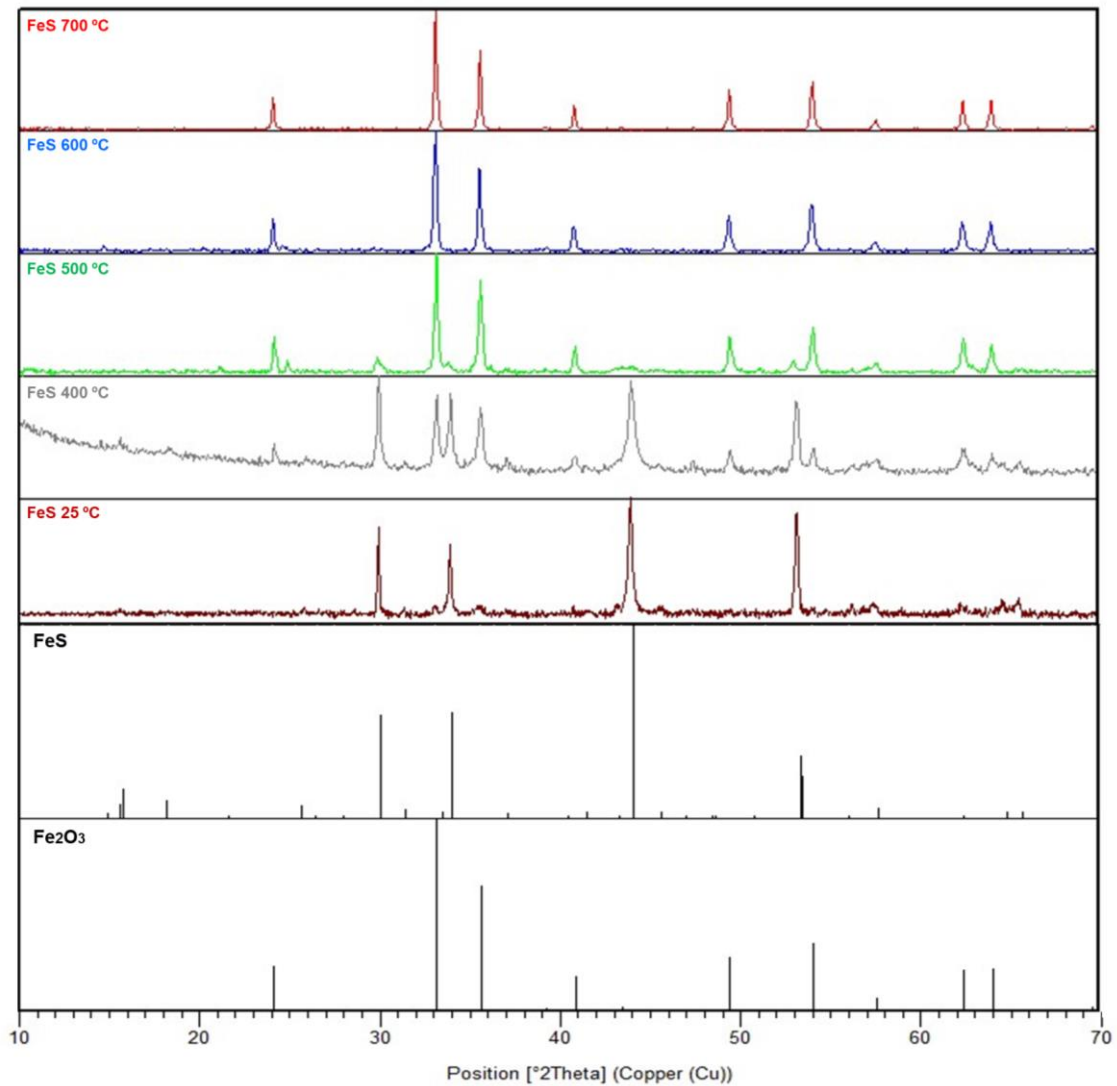




**Figura 4.13.** Sección entre 25 y 40 ° 2Theta del difractograma de rayos X del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  y  $\text{SiO}_2$ .

#### Caracterización del FeS

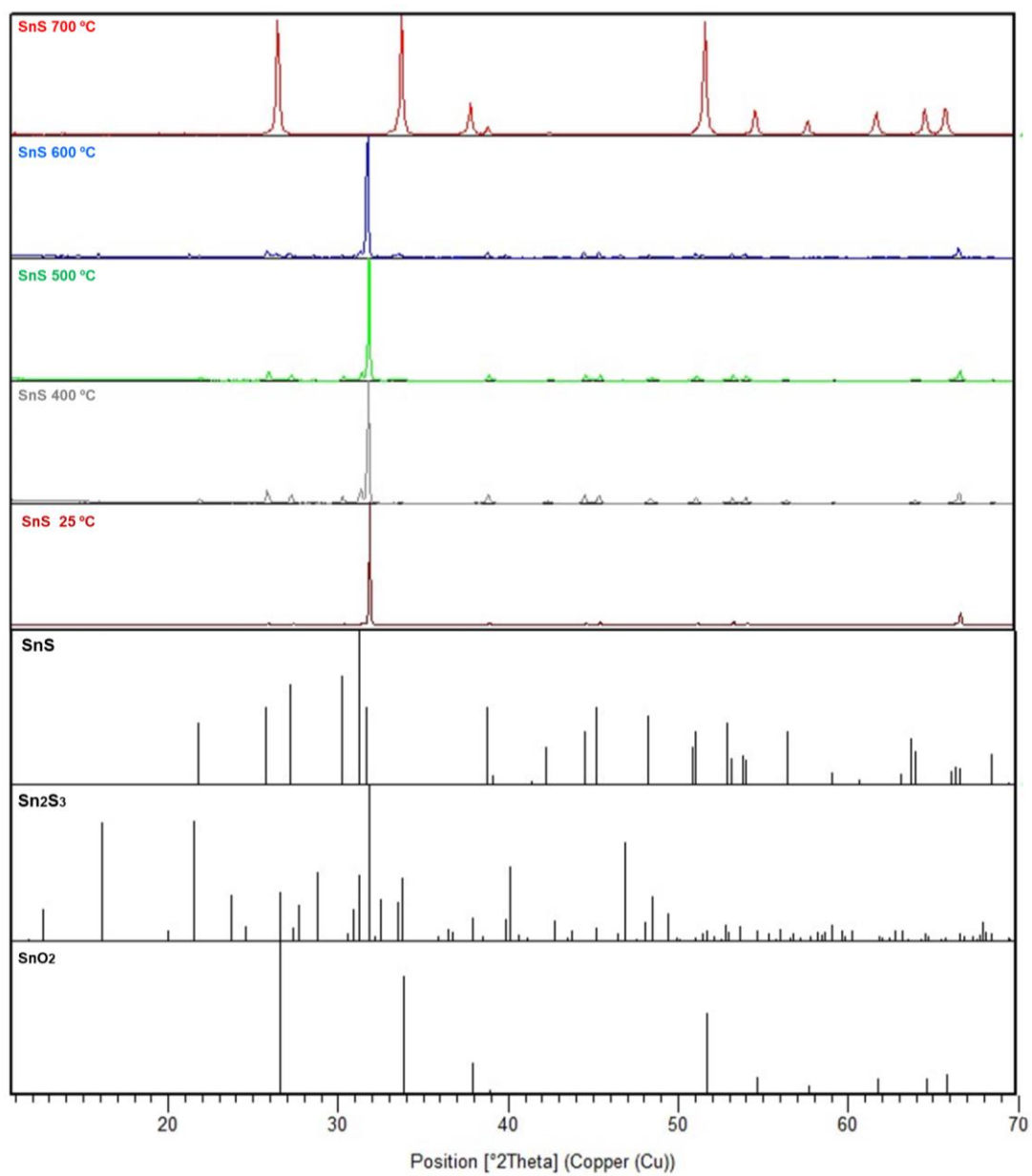
La Figura 4.14 muestra el difractograma del FeS a 25, 400, 500, 600 y 700°C. Como se puede ver en el difractograma a 400°C los picos detectados corresponden a FeS y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  proviene de la oxidación del FeS. A 500 °C se observa que los picos registrados corresponden a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y FeS. A esta temperatura los picos del FeS son menos intensos que a 400°C. A 600°C se detectan picos muy intensos que corresponden al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . También, se detectan picos poco intensos de FeS. Como muestra el difractograma, a 700 °C todos los picos registrados corresponden a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A esta temperatura no se observan picos de FeS.



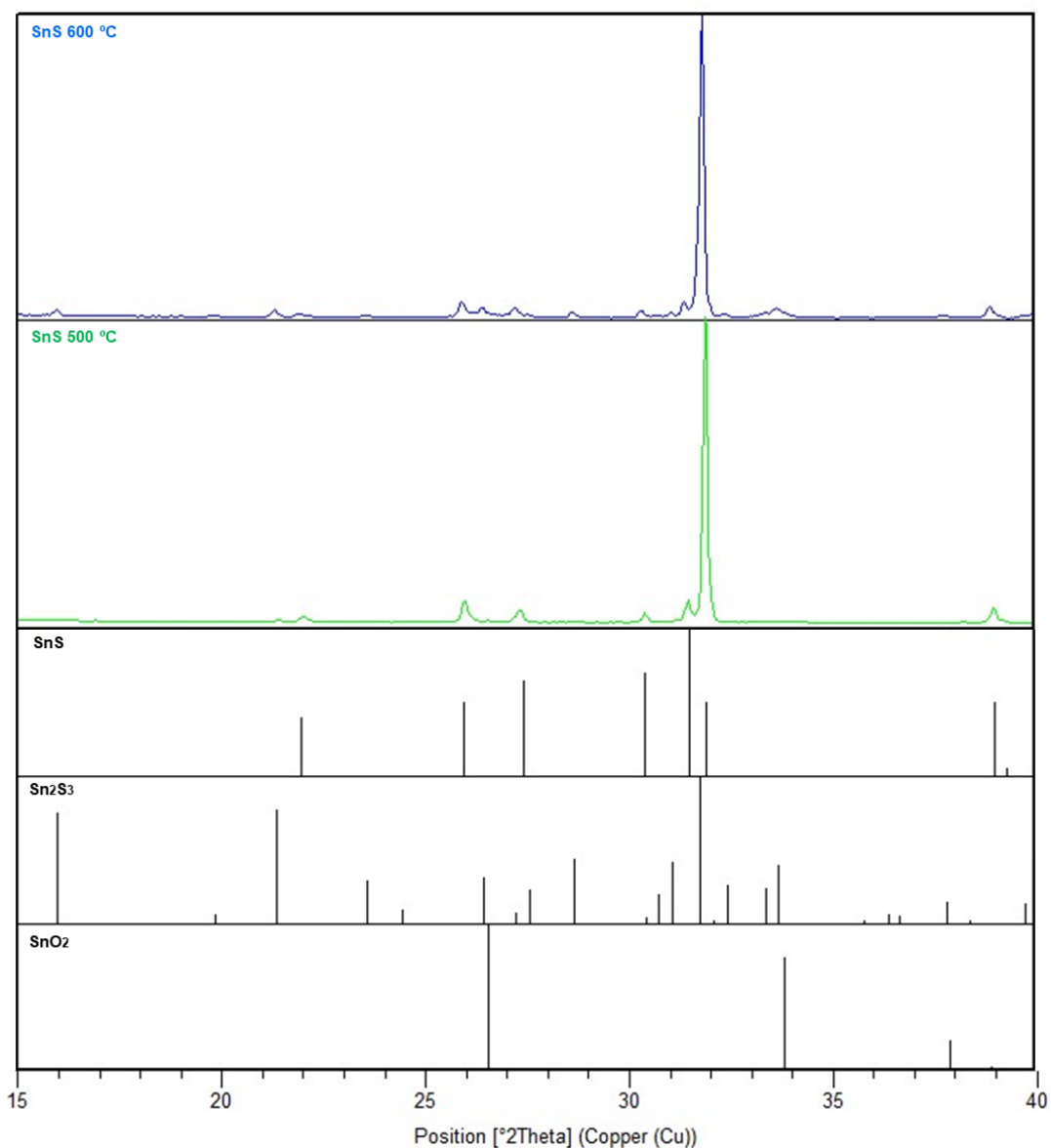
**Figura 4.14.** Difractograma de rayos X del FeS a 25, 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeS.

#### Caracterización del SnS

La Figura 4.15 muestra el difractograma del SnS a 25, 400, 500, 600 y 700°C. En el DRX del SnS a 400°C todos los picos detectados encajan con el patrón del SnS. En el difractograma a 500 °C del SnS, aparte de los picos que corresponden al SnS también se identifican picos que encajan con el patrón del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. A 600°C se detecta la formación de un nuevo compuesto, SnO<sub>2</sub>. Como se puede ver en el difractograma, los picos de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS persisten a esta temperatura. Por último, a 700°C todos los picos detectados corresponden a SnO<sub>2</sub>. Lo descrito anteriormente se observa más fácilmente en la Figura 4.16 donde se muestra el difractograma entre 15 y los 40 °2Theta.



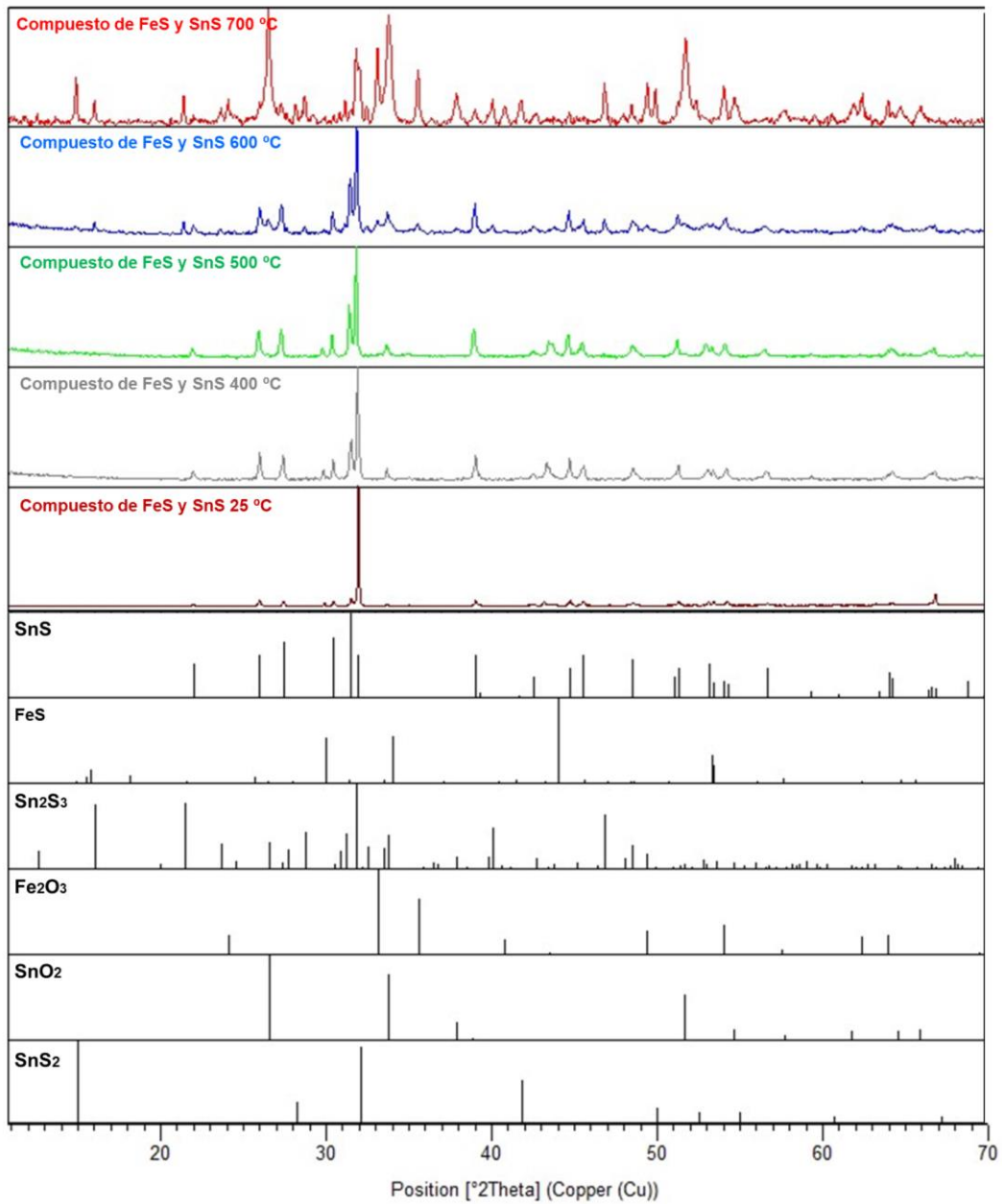
**Figura 4.15.** Difractograma de rayos X del SnS a 400, 500, 600 y 700 °C y patrón de referencia del SnS, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



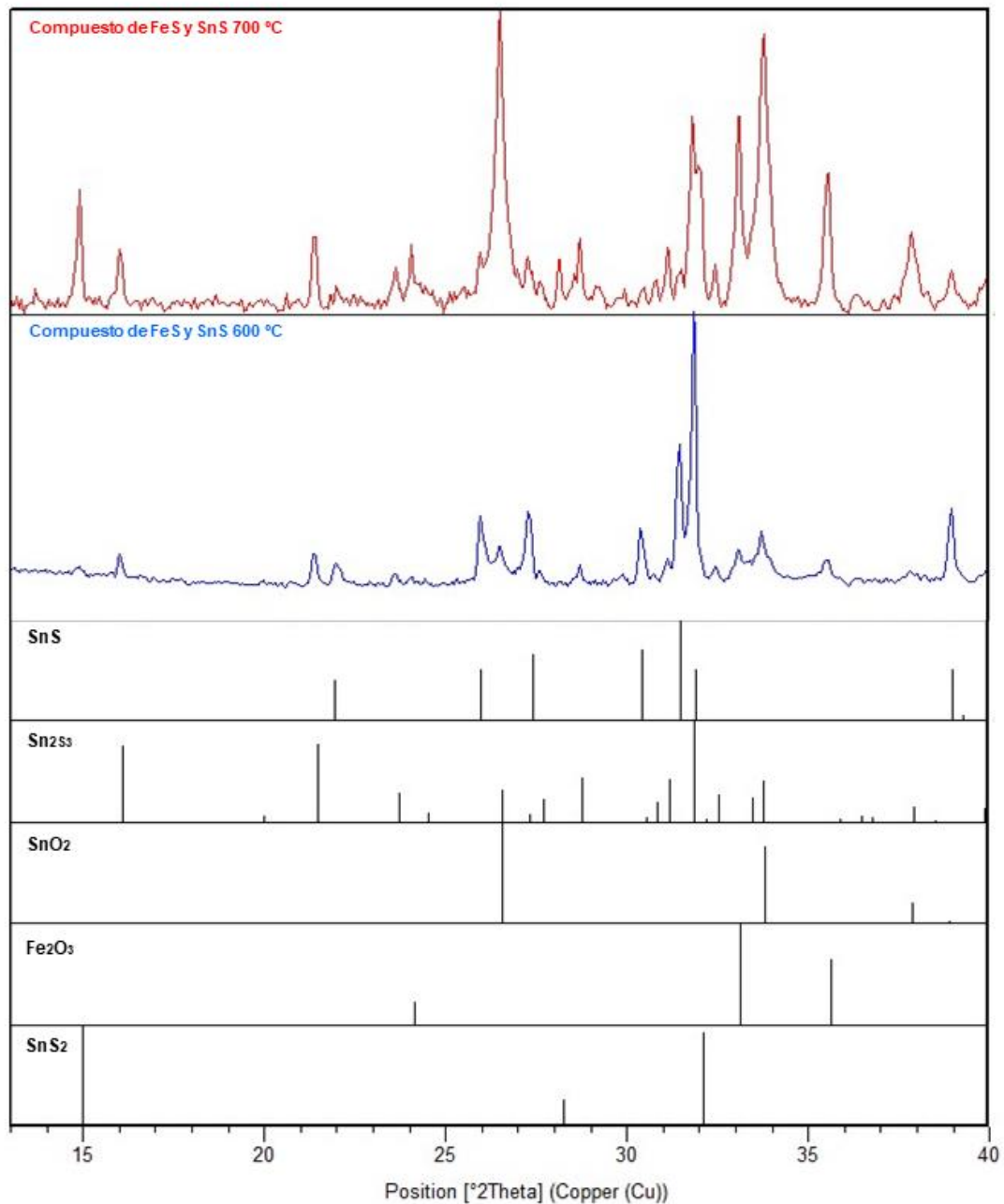
**Figura 4.16.** Sección entre 15 y 40 ° 2Theta del difractograma de rayos X del SnS a 500 y 600 °C y patrón de referencia del SnS, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### Caracterización del compuesto de FeS y SnS

La Figura 4.17 muestra el difractograma del compuesto de FeS y SnS a 25, 400, 500, 600 y 700 °C. Como se puede ver en el difractograma a 400 y 500 °C los picos detectados corresponden a las materias primas, FeS y SnS. A 600 °C se puede ver que los picos de FeS desaparecen y los de SnS se mantienen. Además, se identifican nuevos picos que corresponden a Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por último, a 700 °C los picos detectados en el difractograma corresponden a SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y un producto nuevo que no se ha detectado anteriormente, SnS<sub>2</sub>. La Figura 4.18 muestra una ampliación del difractograma entre los 13 y los 40 °2Theta que facilita la observación de lo descrito anteriormente, formación del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y el SnS<sub>2</sub>.



**Figura 4.17.** Difractograma de rayos X del compuesto de FeS y SnS a 25, 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del FeS, SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

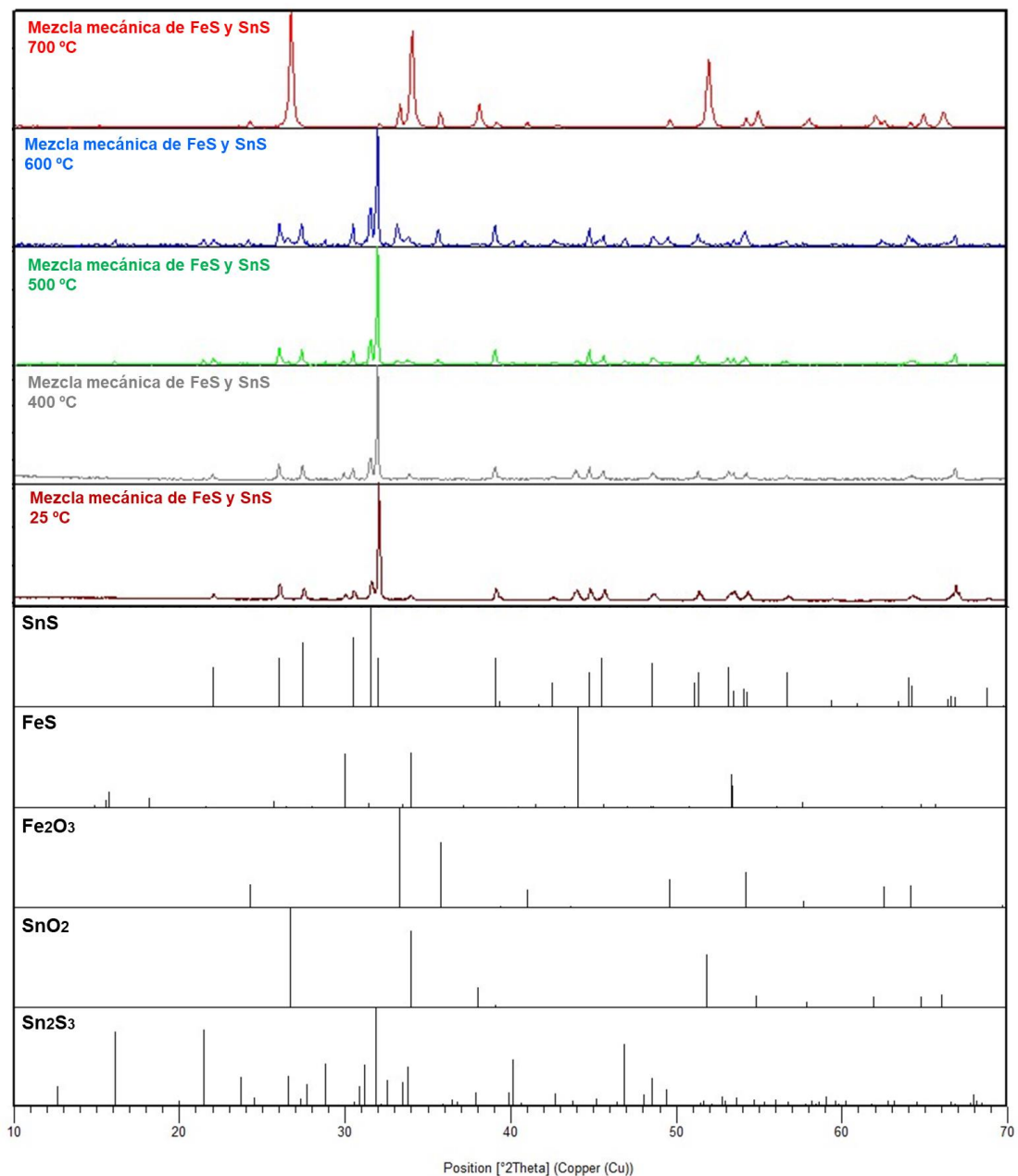


**Figura 4.18.** Sección entre 13 y 40 °2Theta del difractograma de rayos X del compuesto de FeS y SnS a 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

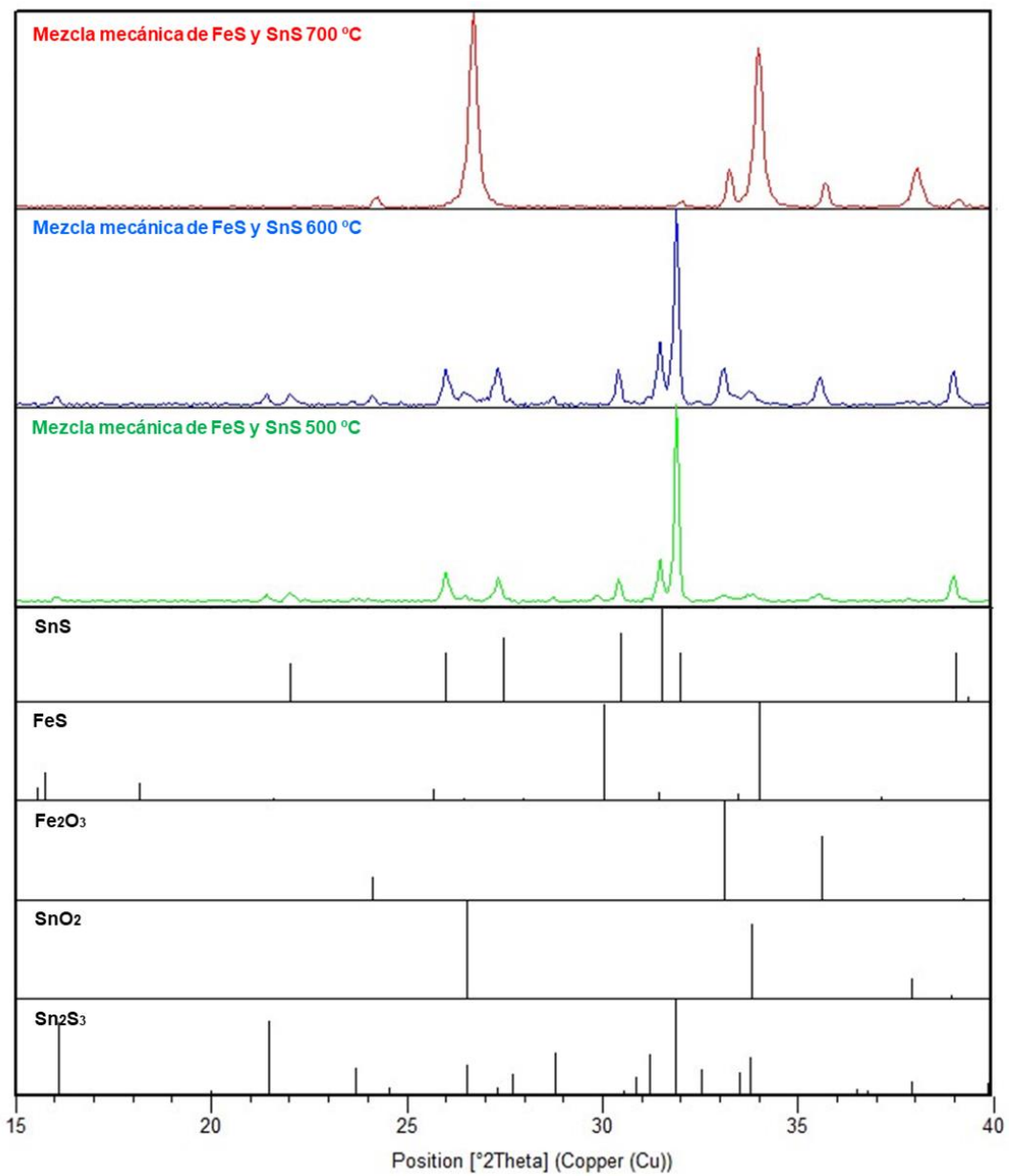
#### Caracterización de la mezcla mecánica de FeS y SnS

La Figura 4.19 muestra el difractograma de la mezcla mecánica de FeS y SnS a 25, 400, 500, 600 y 700 °C. En el difractograma de la mezcla mecánica a 400 °C se observa que los picos registrados corresponden a SnS y FeS. A 500°C los picos detectados corresponden a los productos de partida, FeS y SnS, y dos nuevos compuestos, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Como se puede ver el difractograma de

mezcla mecánica de FeS y SnS a 600°C, los picos que corresponden a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnS y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se mantienen y los de FeS desaparecen. Además, se identifica la formación de un nuevo óxido, SnO<sub>2</sub>. A 700 °C los picos registrados coinciden con los patrones de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnS y SnO<sub>2</sub>. A esta temperatura los picos de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> desaparecen. La Figura 4.20 muestra una ampliación del difractograma entre los 13 y los 40 °2Theta que facilita la observación de lo descrito anteriormente, evolución del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



**Figura 4.19.** Difractograma de rayos X de la mezcla mecánica de FeS y SnS a 25, 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del SnS, FeS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



**Figura 4.20.** Sección entre 15 y 40 °2Theta del difractograma de rayos X de la mezcla mecánica de FeS y SnS a 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del SnS, FeS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



Los elementos identificados a partir de los tratamientos térmicos se muestran en la Tabla 4.3.

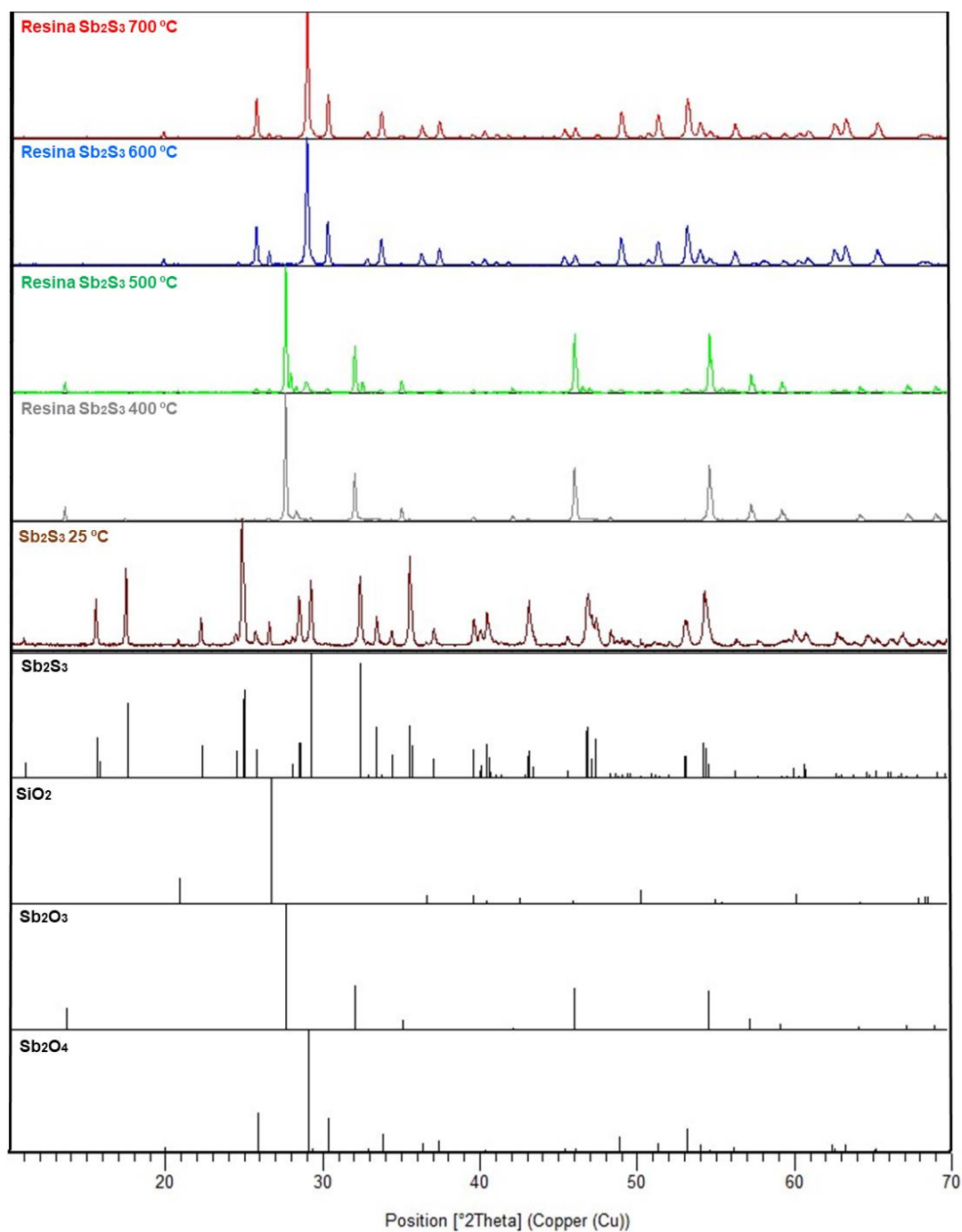
**Tabla 4.3.** Elementos identificados mediante DRX de sulfuros metálicos sometidos a tratamientos térmicos de 400, 500, 600 y 700°C.

Temperatura	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	FeS	SnS	Compuesto FeS/SnS	Mezcla mecá. FeS/SnS
25 °C	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	FeS	SnS	FeS SnS	FeS SnS
400 °C	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS	FeS SnS	FeS SnS
500 °C	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeS Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	FeS SnS	FeS SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
600 °C	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeS trazas Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
700 °C	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnS SnS <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

#### 4.2.2. Caracterización de los sistemas binarios

##### Caracterización del sistema resina - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

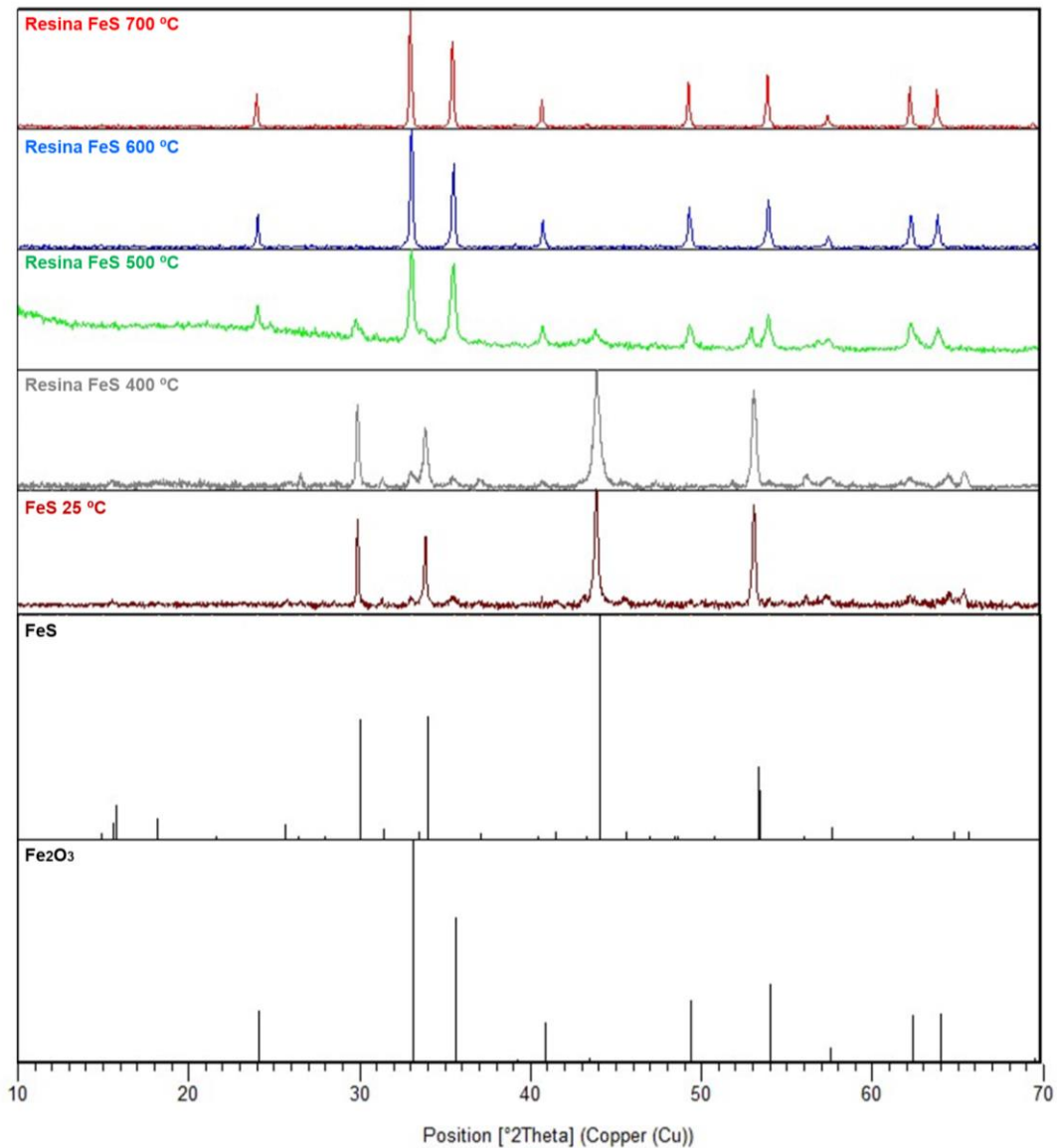
La Figura 4.21 muestra el difractograma del sistema resina - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a 400, 500, 600 y 700°C. Como se puede ver, los picos detectados a 400 °C corresponden a la materia prima (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) y Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proviene de la oxidación del Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. A 500°C los compuestos que se identifican en el difractograma son Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A esta temperatura los picos del sulfuro metálico desaparecen completamente. A 600 °C los picos de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desaparecen y sólo se detectan picos que corresponden al Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A 700 °C se observan los mismos picos que a 600°C.



**Figura 4.21.** Difractograma de rayos X del sistema resina - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub>.

#### Caracterización del sistema resina - FeS

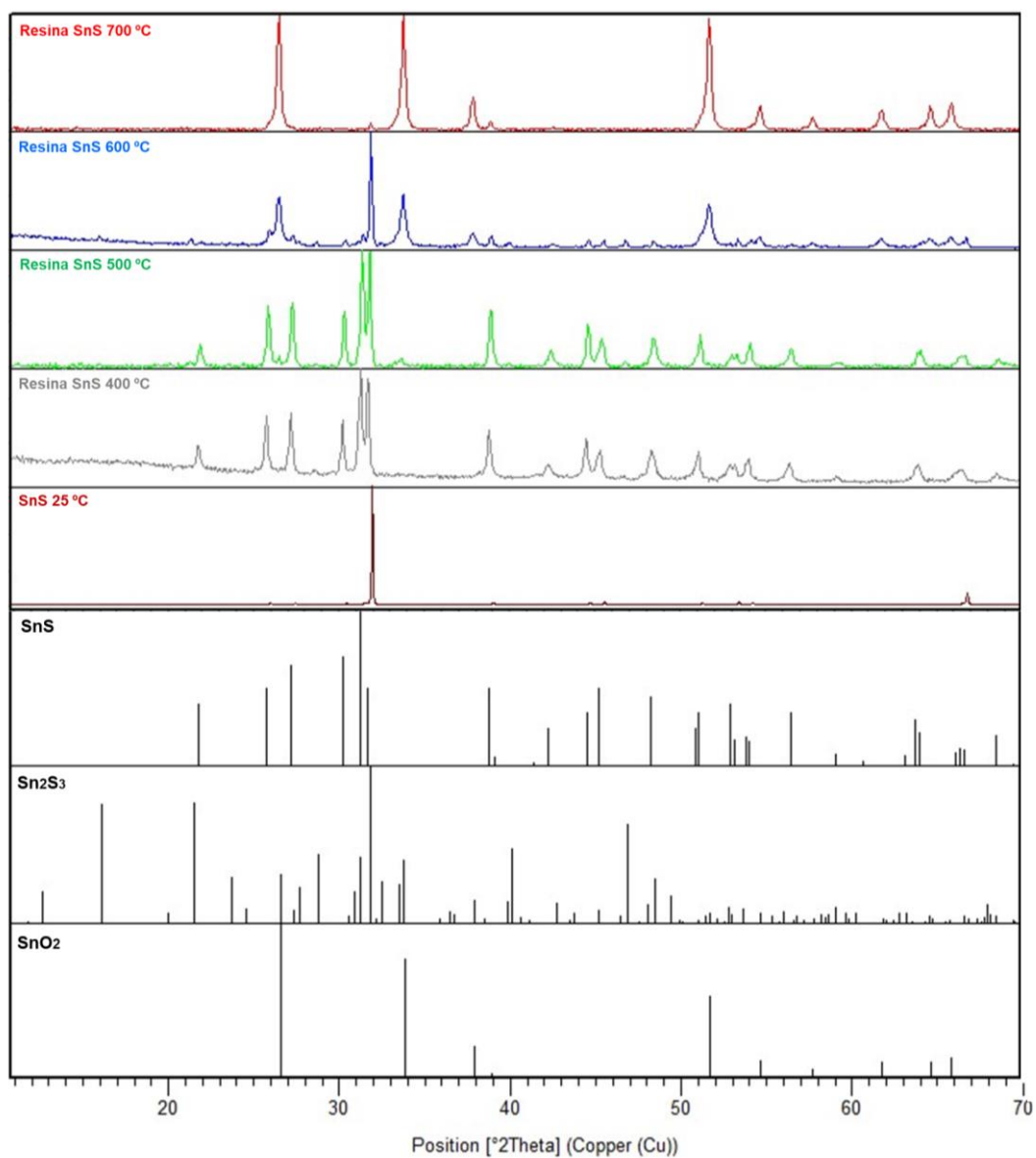
La Figura 4.22 muestra el difractograma del sistema resina - FeS a 400, 500, 600 y 700°C. Como se puede ver en el difractograma a 400°C, los picos identificados corresponden a FeS y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A 500 °C se detectan los mismos compuestos que a 400°C, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeS, pero los picos del óxido son más intensos. En el difractograma a 600 y 700 °C sólo se observan picos que corresponden al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nótese que los picos de FeS desaparecen completamente a los 600 °C.



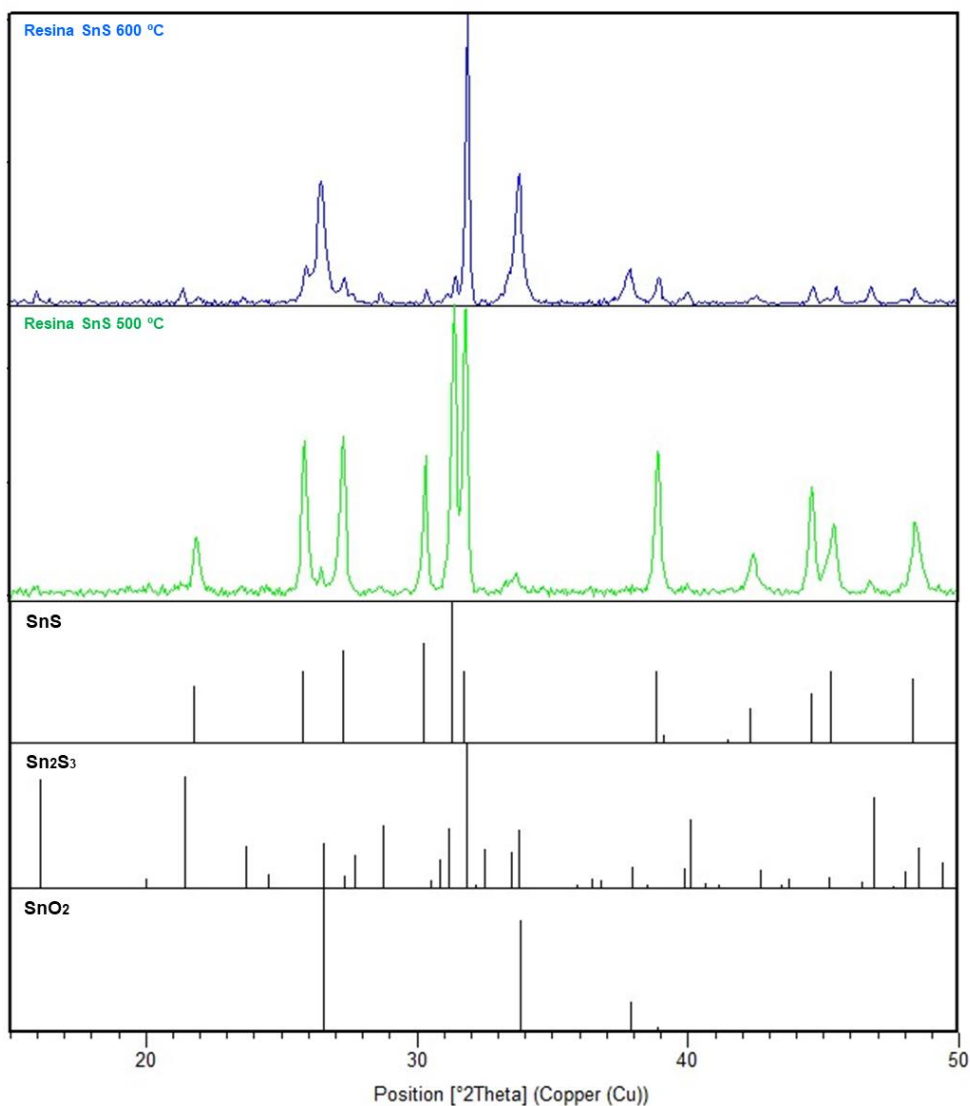
**Figura 4.22.** Difractograma de rayos X de resina - FeS a 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeS.

#### Caracterización del sistema resina - SnS

La Figura 4.23 muestra el difractograma del sistema resina - SnS a 400, 500, 600 y 700°C. En el difractograma a 400°C todos los picos detectados encajan con el patrón de la materia prima, SnS. A 500 °C, se observa que los picos registrados corresponden a SnS y dos nuevos compuestos que no se habían detectado a 400 °C, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>. A 600°C los compuestos identificados son los mismos que a 500°C, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS. Sin embargo, a esta temperatura los picos de SnO<sub>2</sub> son más intensos. Finalmente, en el difractograma a 700 °C los picos detectados corresponden a Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>. A esta temperatura los picos de SnS desaparecen. La Figura 4.24 muestra una ampliación del difractograma entre los 15 y los 50 °2Theta que facilita la observación de lo descrito anteriormente, formación del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



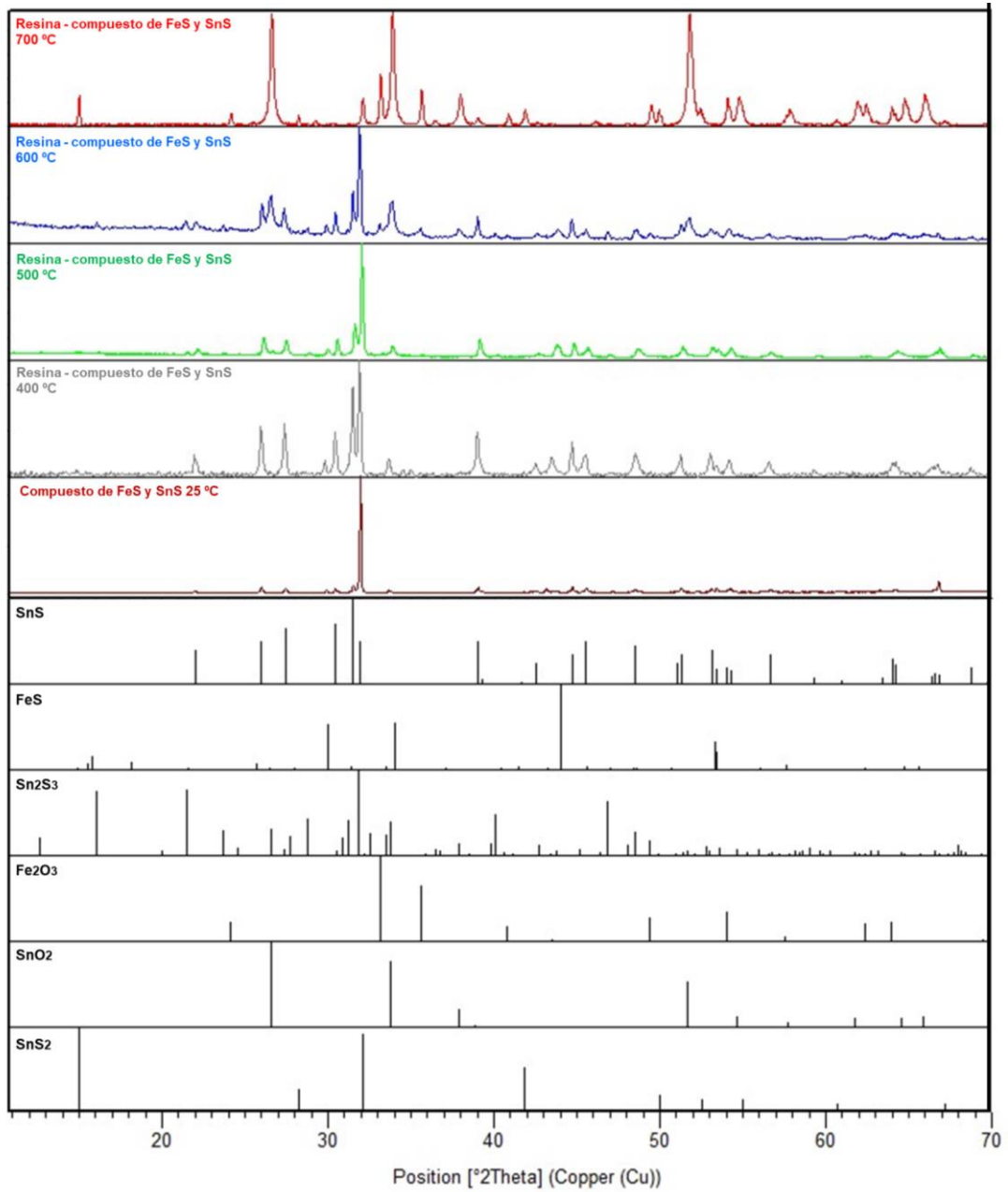
**Figura 4.23.** Difractograma de rayos X del sistema resina - SnS a 400, 500, 600 y 7000 °C y patrones de referencia del SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>.



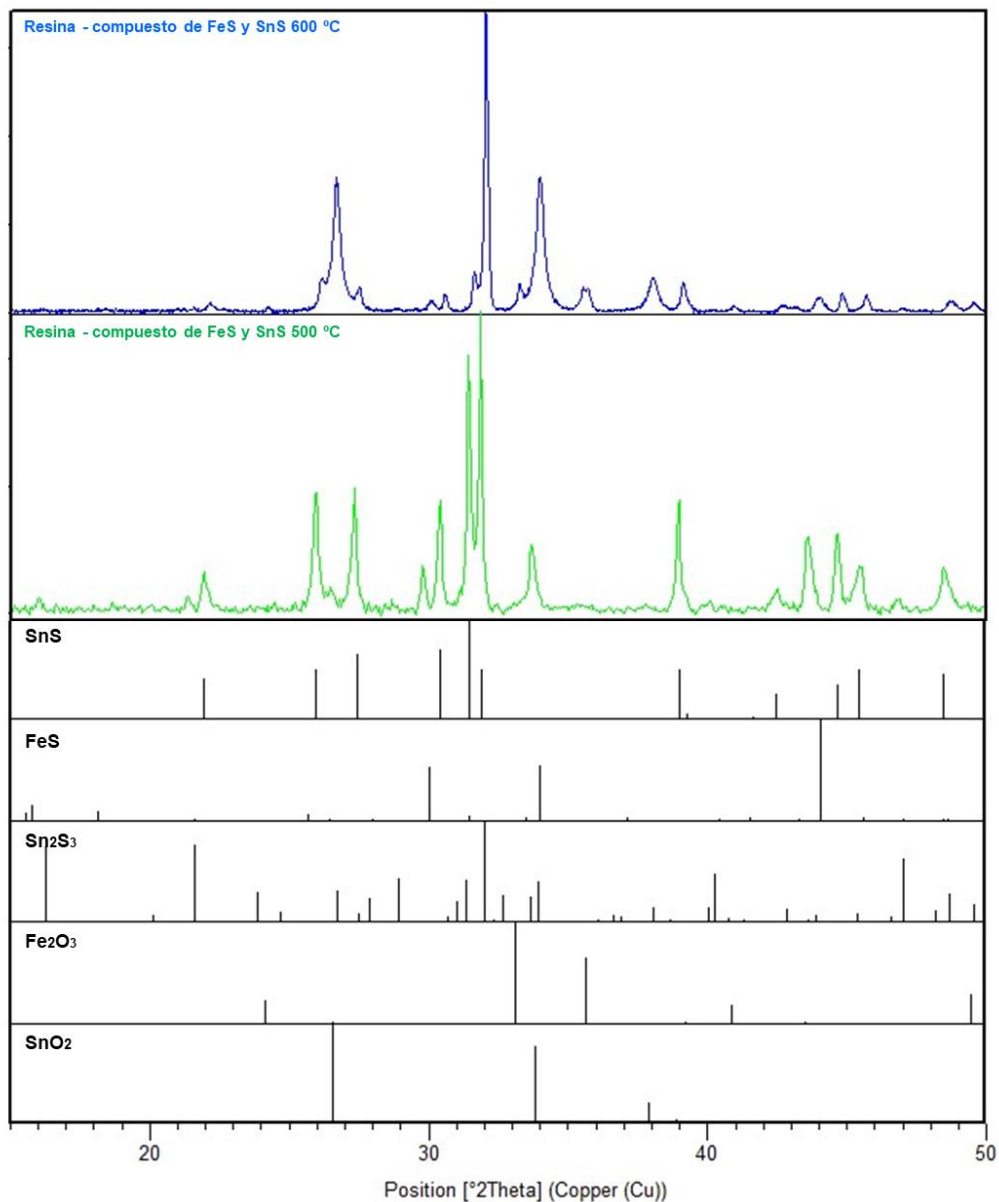
**Figura 4.24.** Sección entre 15 y 50 ° 2Theta del difractograma de rayos X del sistema resina - SnS a 500 y 600 °C y patrones de referencia del SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>

#### Caracterización del sistema resina - Compuesto FeS y SnS

La Figura 4.25 muestra el difractograma del sistema resina - compuesto de FeS y SnS a 400, 500, 600 y 700 °C. Como se puede ver en el difractograma a 400°C, los picos detectados encajan con los patrones de FeS y SnS. A 500 °C, además de los picos de SnS y FeS, también se identifican nuevos picos que encajan con el patrón del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. En el difractograma a 600°C, los picos detectados corresponden a SnS y FeS y dos compuestos nuevos que no se habían detectado a temperaturas más bajas, SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A esta temperatura no se detectan los picos de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. A 700 °C, además de los picos de SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, también se identifican nuevos picos que encajan con el patrón del SnS<sub>2</sub>. A esta temperatura los picos SnS y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> desaparecen. Lo descrito anteriormente se observa más fácilmente en la Figura 4.26 donde se muestra el difractograma entre 15 y los 50 °2Theta.



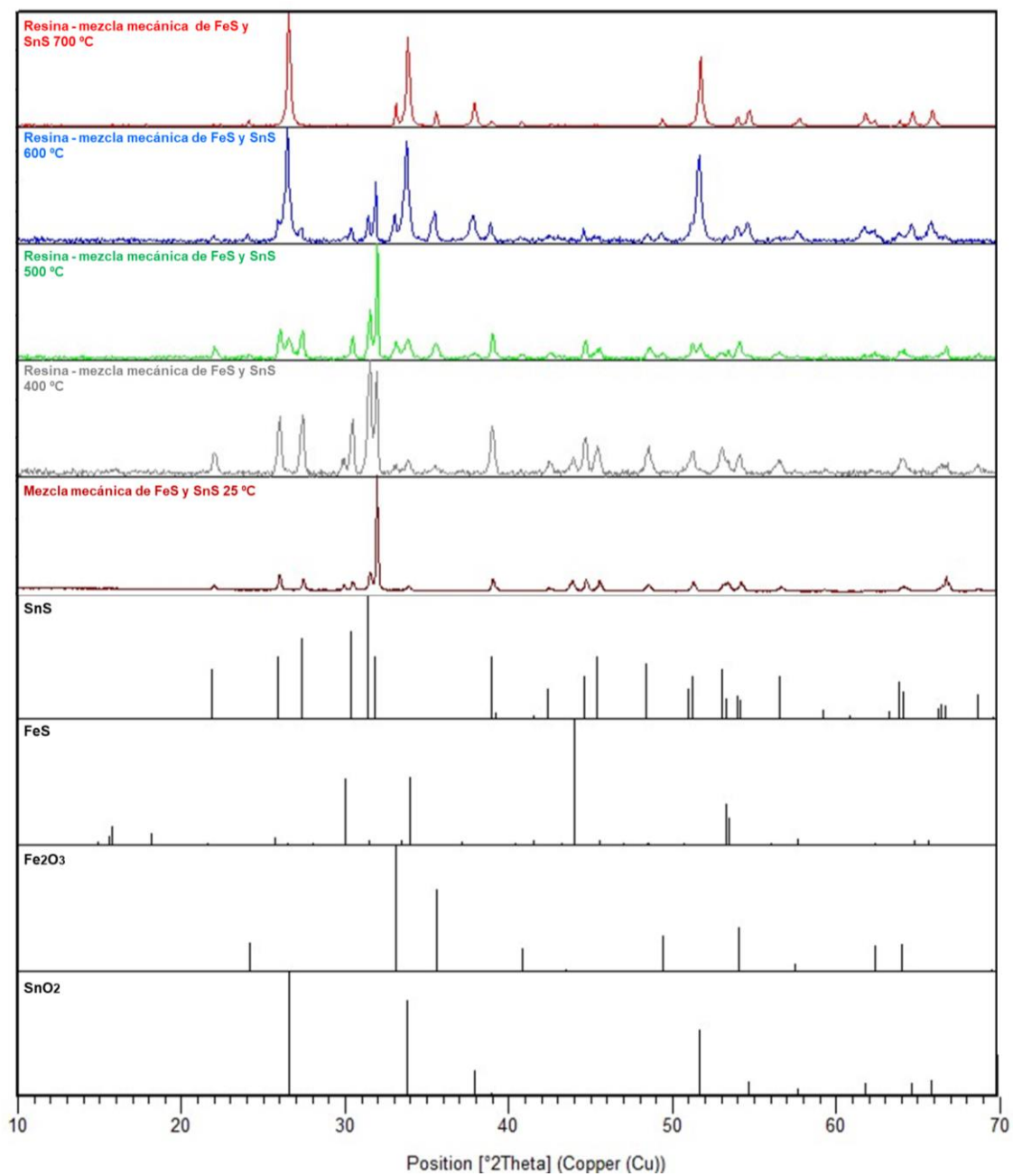
**Figura 4.25.** Difractograma de rayos X de resina - Compuesto FeS y SnS a 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del FeS, SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub>.



**Figura 4.26.** Sección entre 15 y 50 ° 2Theta del difractograma de rayos X de resina - Compuesto FeS y SnS a 500 y 600 °C y patrones de referencia del FeS, SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Caracterización del sistema resina - Mezcla mecánica FeS y SnS

La Figura 4.27 muestra el difractograma del sistema resina - mezcla mecánica de FeS y SnS a 400, 500, 600 y 700 °C. En el difractograma a 400°C se observa que los picos corresponden a SnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeS. A 500°C se observa la formación de dos nuevos compuestos, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y SnO<sub>2</sub>. A esta temperatura los picos de FeS desaparecen y los de SnS permanecen en el difractograma. Como se puede ver en el difractograma a 600°C, los picos detectados corresponden a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnS y SnO<sub>2</sub>. Nótese que a esta temperatura los picos de SnO<sub>2</sub> se vuelven mucho más intensos. A 700 °C los picos registrados corresponden a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>. El SnS no se detecta a esta temperatura.



**Figura 4.27.** Difractograma de rayos X de resina - Mezcla mecánica FeS y SnS a 400, 500, 600 y 700 °C y patrones de referencia del SnS, FeS, SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



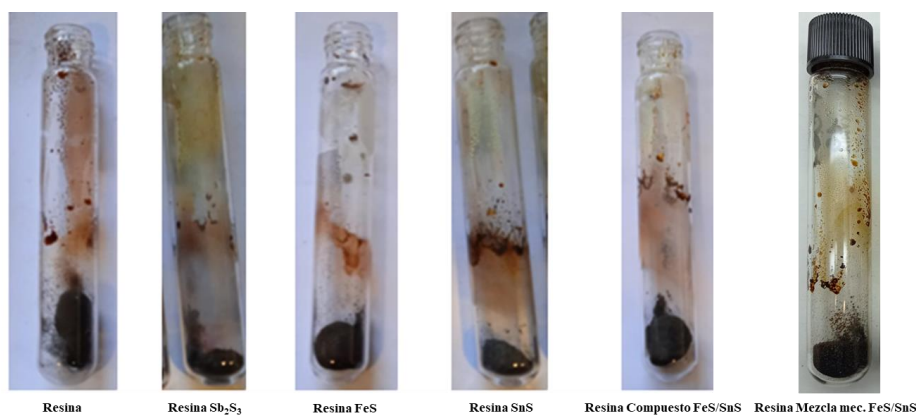
La Tabla 4.5 muestra los compuestos identificados durante los tratamientos térmicos de los sistemas binarios.

**Tabla 4.4.** Elementos identificados mediante DRX de los sistemas binarios resina - sulfuros metálicos sometidos a tratamientos térmicos de 400, 500, 600 y 700°C.

Temperatura	Resina - Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Resina - FeS	Resina - SnS	Resina - Compuesto	Resina - Mezcla mec.
25 °C	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	FeS	SnS	FeS SnS	FeS SnS
400 °C	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS	FeS SnS	FeS SnS Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
500 °C	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeS Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	FeS SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnS SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
600 °C	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	FeS Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnS SnO <sub>2</sub>	SnS SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
700 °C	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnS <sub>incom</sub> SnO <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 4.3. Caracterización del residuo de la resina fenólica

Como se puede ver en la Figura 4.28, la descomposición de la resina fenólica genera un residuo pegajoso que se queda en las paredes del tubo de ensayo. En los sistemas binarios resina fenólica – sulfuro metálico también se observa este residuo en las paredes del tubo de ensayo, sin embargo, la cantidad residuo es menor en presencia de los sulfuros metálicos.



**Figura 2.28.** Resina y mezcla de resina con sulfuros metálicos después de ser expuestos a una fuente de calor.

## 4.4. Ensayos dinamométricos

### 4.4.1. Prestaciones SAE J2522

El comportamiento de fricción de los sulfuros metálicos se estudió mediante SAE J2522, los resultados obtenidos con los diferentes sulfuros metálicos se muestran a continuación.

#### Prestaciones de F0 (sin sulfuro metálico)

La Figura 4.29 muestra los resultados obtenidos del ensayo J2522 con F0. Con esta fórmula se obtiene un coeficiente de fricción general de 0,33. En las secciones de alta temperatura *Fade* I y II (secciones 9 y 14), el coeficiente oscila entre valores de 0,25-0,42 y 0,42-0,50; respectivamente. El número de frenadas que se necesitan para estabilizar el coeficiente de fricción tras estas secciones es 1 en el caso del *recovery 1* (sección 10) y 3 en el *recovery 3* (sección 15). El desgaste de la pastilla es de 1,1 mm y el del disco de freno, 1,3 g. Además, el disco muestra un Ra de 0,39 tras el ensayo.

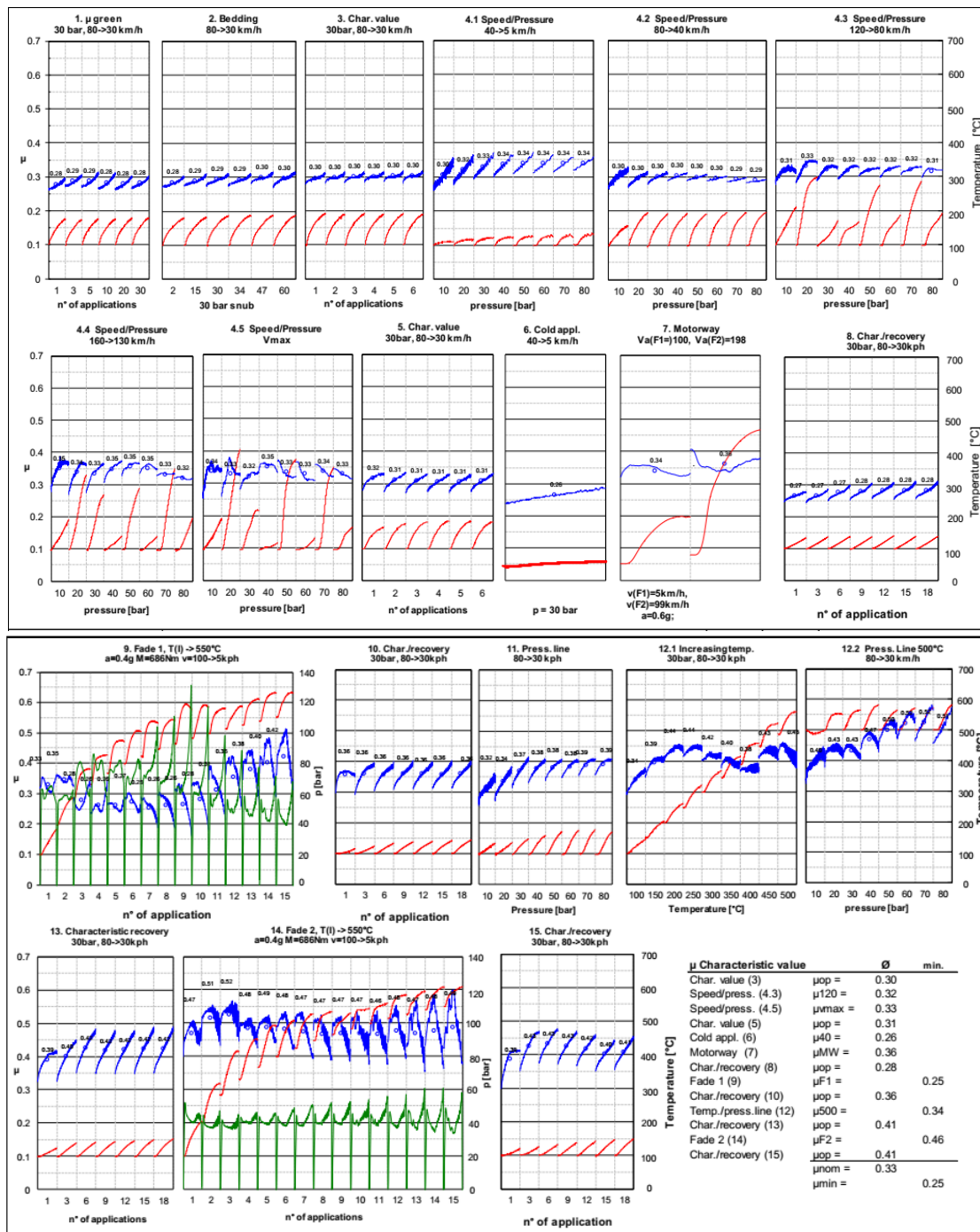


Figura 4.29. Resultados de la prueba SAE J2522 de F0 (sin sulfuro metálico).

### Prestaciones de F1 ( $Sb_2S_3$ )

En la Figura 4.30 se presentan los resultados obtenidos del ensayo J2522 con F1. Como se puede ver, esta fórmula tiene un coeficiente global de fricción de 0,39. En las secciones de alta temperatura *Fade I* y *II* (secciones 9 y 14), el coeficiente se encuentra en rangos de 0,37-0,42 y 0,41-0,48, respectivamente. Con esta fórmula el número de frenadas que se necesitan para estabilizar el coeficiente tras las secciones de alta temperatura es 3 en ambos *recoveries* (secciones

10 y 15). El desgaste de la pastilla y el disco de freno son 0,8 mm y 3,9 g. El Ra del disco tras el ensayo es de 0,6.

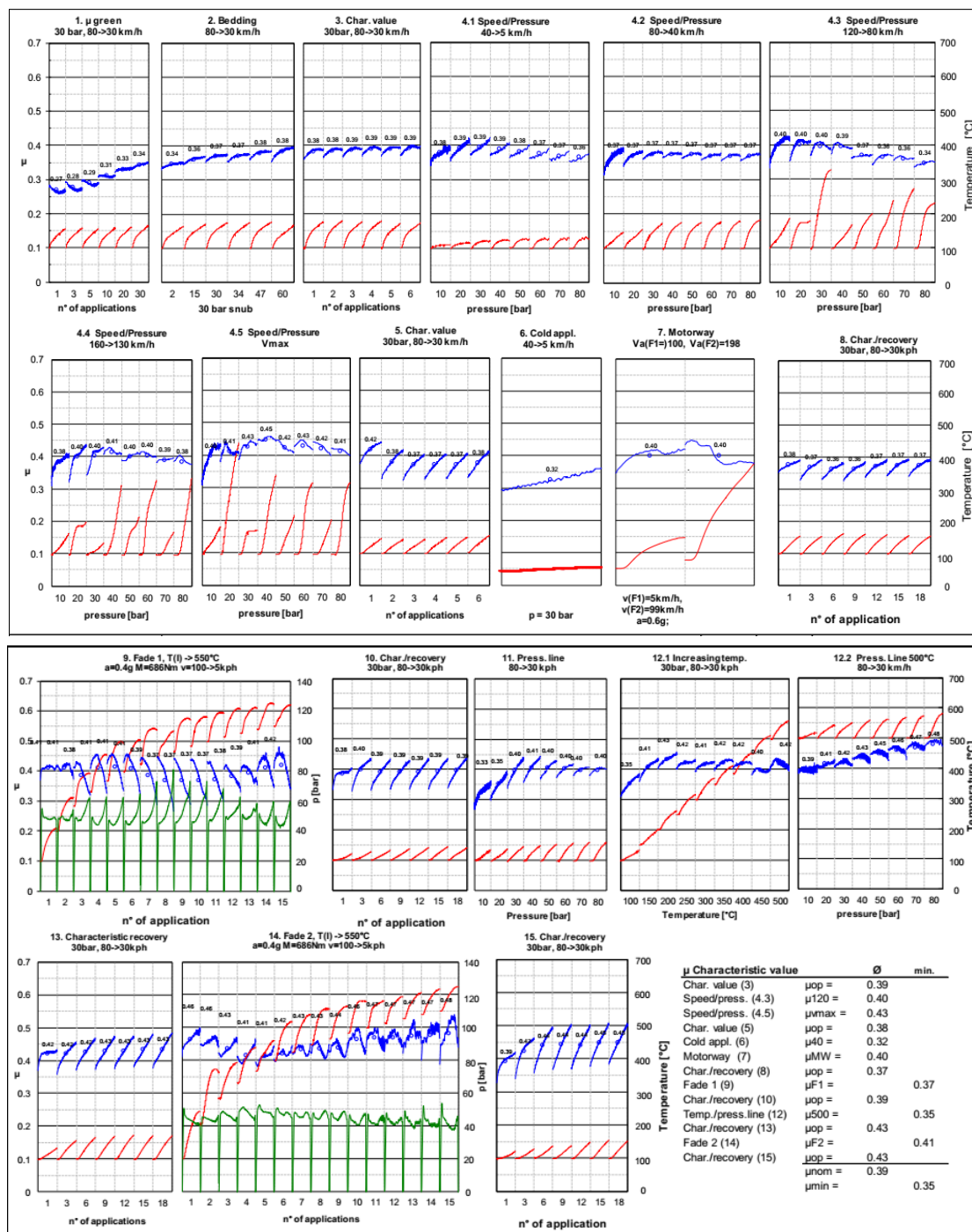


Figura 4.30. Resultados de la prueba SAE J2522 de F1 ( $Sb_2S_3$ ).

### Prestaciones de F2 (FeS)

La Figura 4.31 muestra los resultados obtenidos de F2 en el test estándar SAE J2522. Con esta fórmula se obtiene un coeficiente general de fricción de 0,35. En las secciones de alta temperatura *Fade I* y *II* (secciones 9 y 14), el coeficiente oscila entre valores de 0,32-0,42 y 0,39-0,46

respectivamente. El número de frenadas que se necesitan para estabilizar el coeficiente tras estas secciones es 1 en el caso del *recovery 1* (sección 10) y 3 en el *recovery 3* (sección 15). El desgaste de la pastilla es de 0,8 mm y el del disco de freno, 1,7 g. Además, el disco muestra un Ra de 0,39 tras el ensayo.

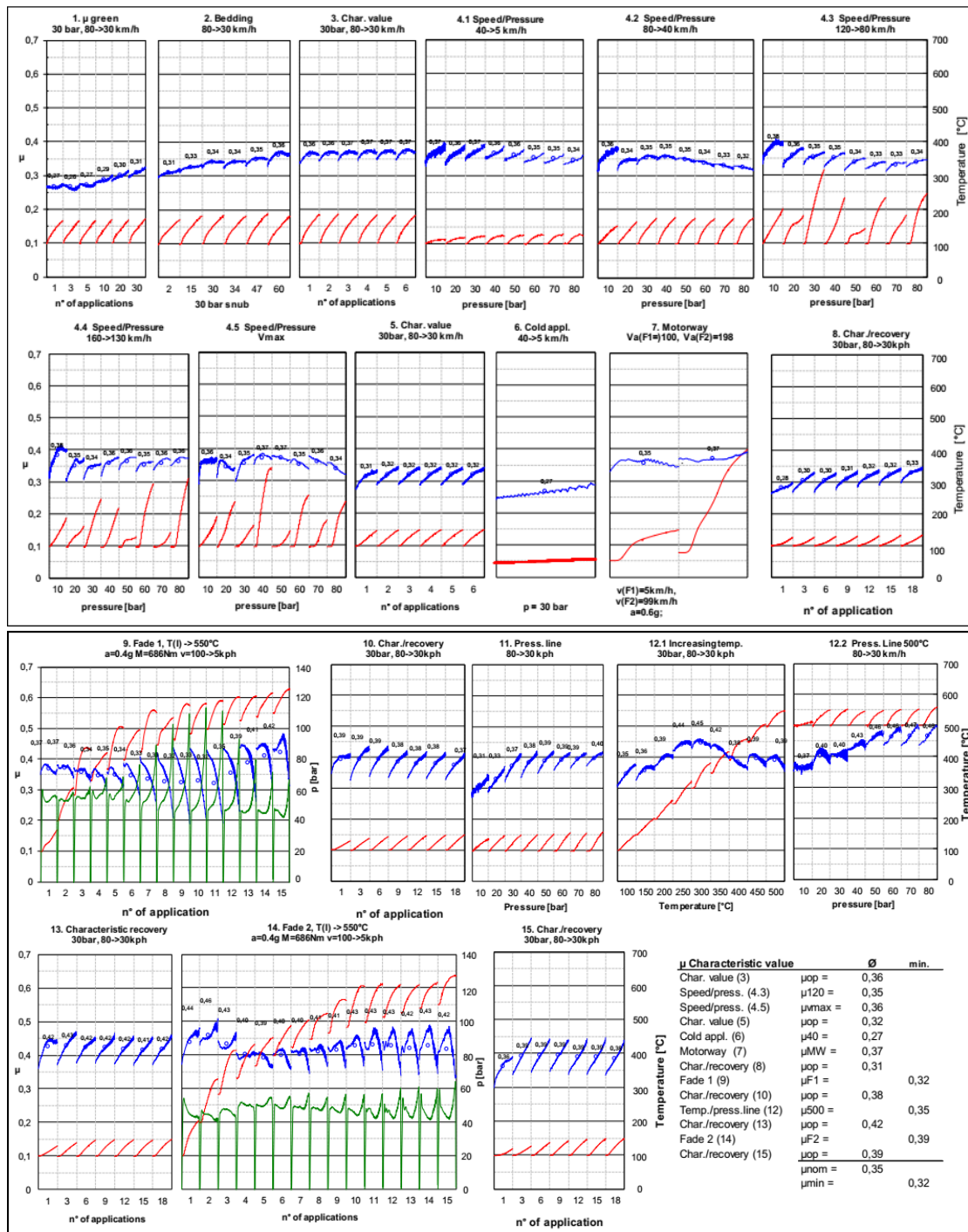


Figura 4.31. Resultados de la prueba SAE J2522 de F2 (FeS).

### Prestaciones de F3 (SnS)

La Figura 4.32 muestra los resultados obtenidos del ensayo J2522 con F3. Como se puede ver, esta fórmula tiene un coeficiente global de fricción de 0,33. En las secciones de alta temperatura *Fade I* y II (secciones 9 y 14), el coeficiente se encuentra en rangos de 0,26-0,39 y 0,42-0,47 respectivamente. El número de frenadas que se necesitan para estabilizar el coeficiente tras estas secciones es 1 en el caso del *recovery 1* (sección 10) y 6 en el *recovery 3* (sección 15). El desgaste de la pastilla y el disco de freno son 0,9 mm y 1,8 g respectivamente. El Ra del disco tras el ensayo es de 0,42.

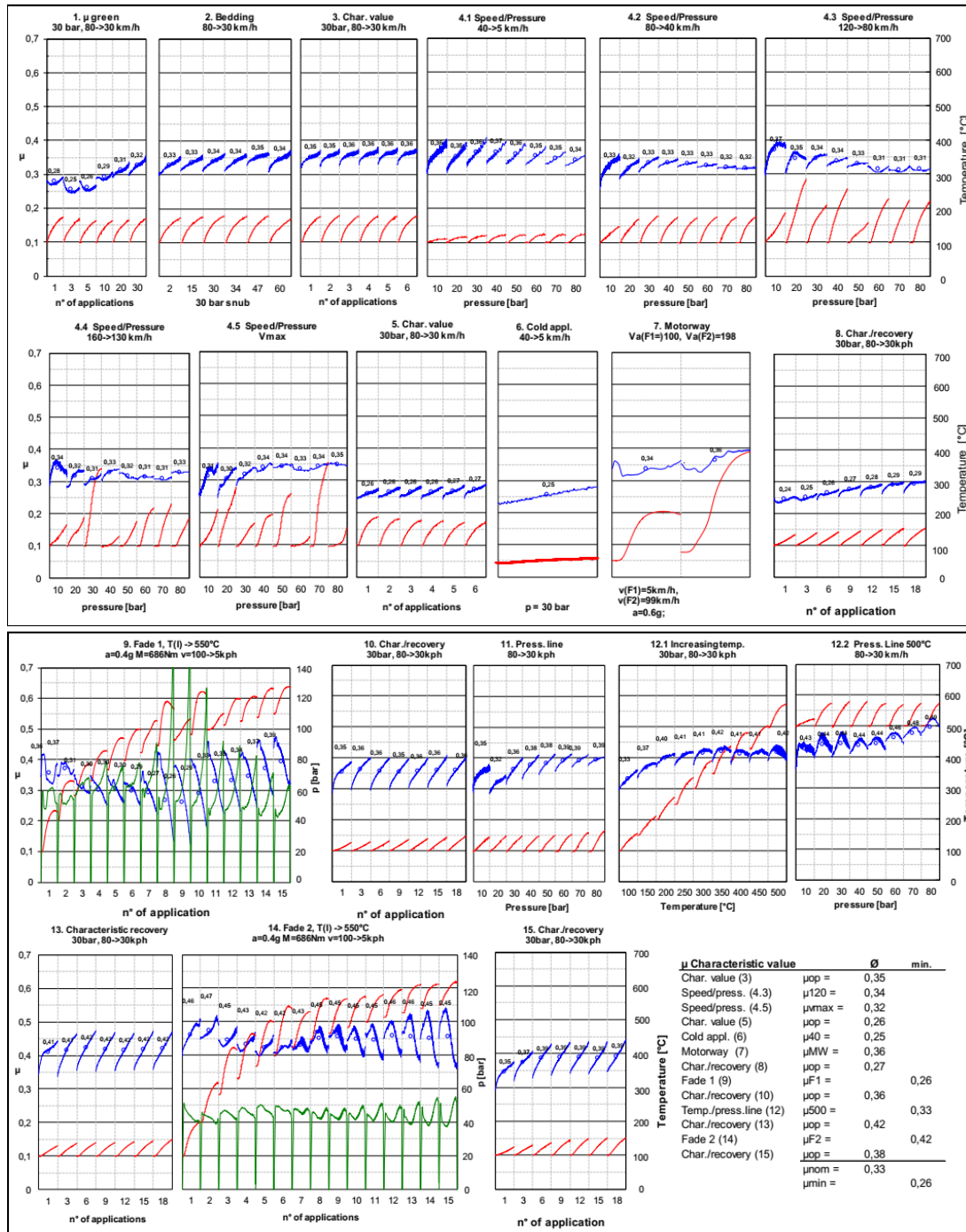


Figura 4.32. Resultados de la prueba SAE J2522 de F3 (SnS).

### Prestaciones de F4 (Compuesto de FeS y SnS)

En la Figura 4.33 se presentan los resultados obtenidos del ensayo J2522 con F4. Con esta fórmula se obtiene un coeficiente general de fricción de 0,33. En las secciones de alta temperatura *Fade I* y *II* (secciones 9 y 14), el coeficiente oscila entre valores de 0,22-0,36 y 0,42-0,50 respectivamente. El número de frenadas que se necesitan para estabilizar el coeficiente tras las secciones de alta temperatura es 1 en ambos *recoveries* (secciones 10 y 15). El desgaste de la pastilla es de 0,9 mm y el del disco de freno, 1,4 g. Además, el disco muestra un Ra de 0,68 tras el ensayo.

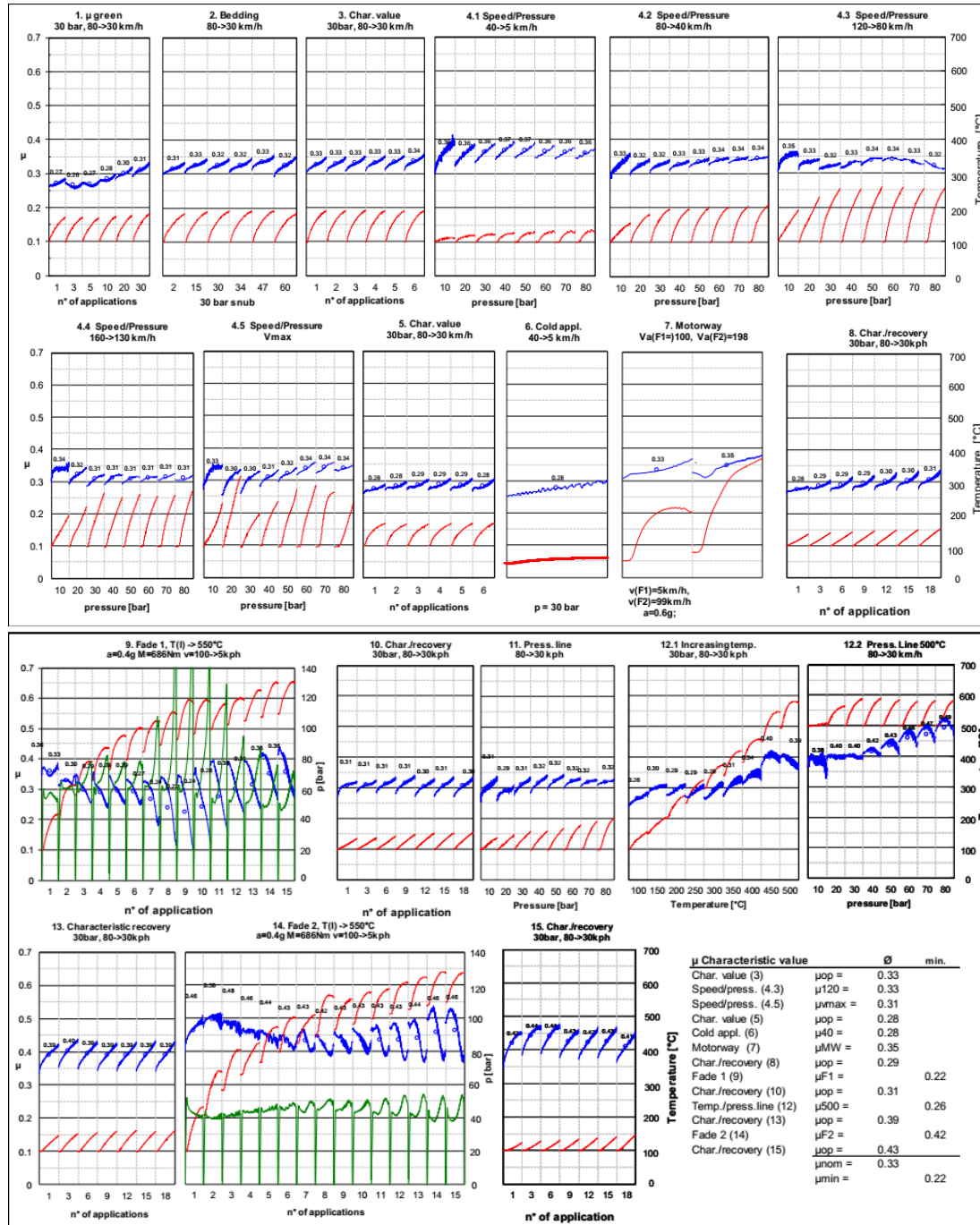


Figura 4.31. Resultados de la prueba SAE J2522 de F4 (Compuesto de FeS y SnS).

### Prestaciones de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

En la Figura 4.33 se muestran los resultados obtenidos del ensayo J2522 con F5. Como se puede ver esta fórmula tiene un coeficiente global de fricción de 0,32. En las secciones de alta temperatura *Fade I* y *II* (secciones 9 y 14), el coeficiente se encuentra en rangos de 0,25-0,41 y 0,41-0,45 respectivamente. Con esta fórmula el número de frenadas que se necesitan para estabilizar el coeficiente tras las secciones de alta temperatura es 3 en ambos *recoveries* (secciones 10 y 15). El desgaste de la pastilla y el disco de freno son 1 mm y 1,8 g. El Ra del disco tras el ensayo es de 0,78.

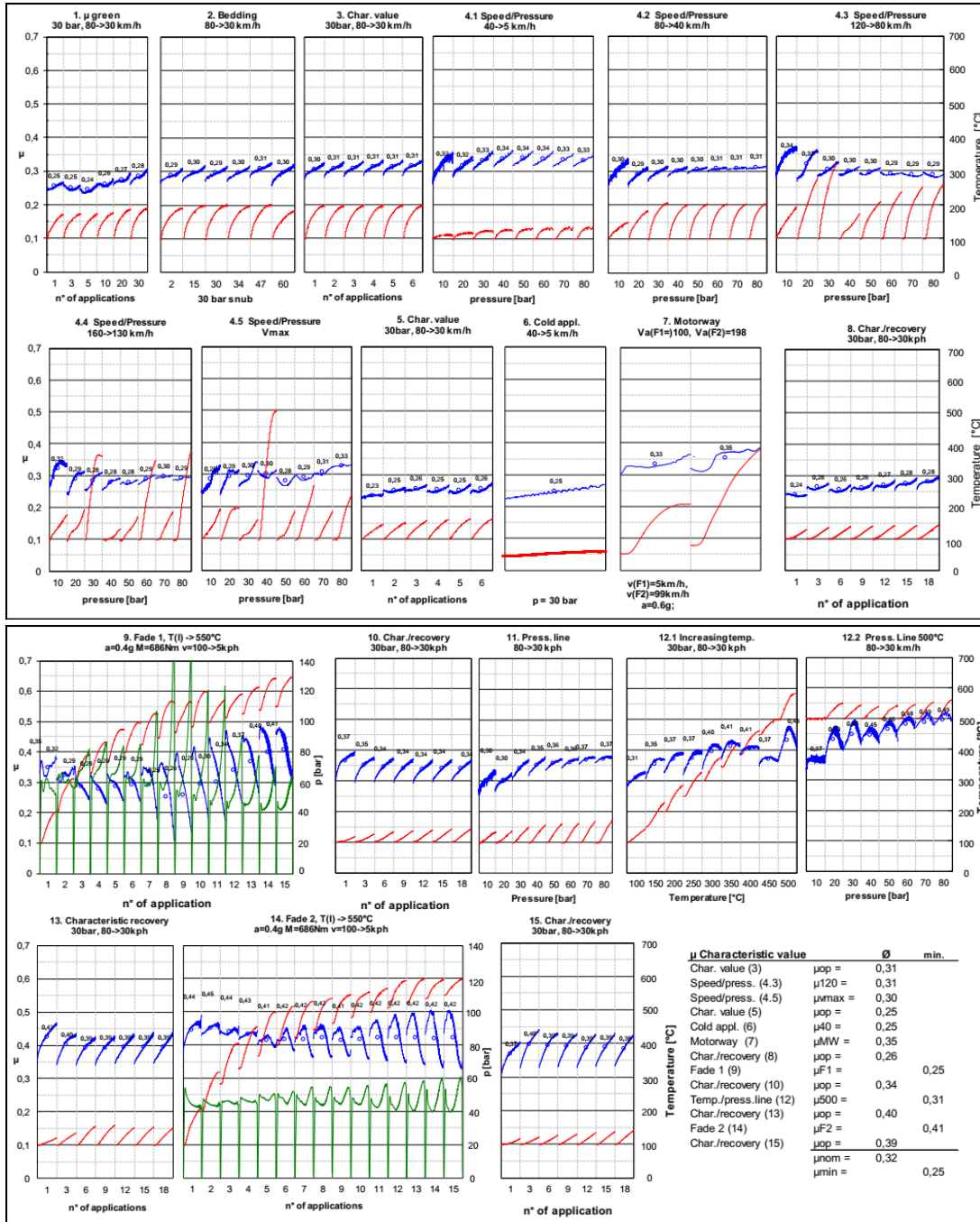


Figura 4.33. Resultados de la prueba SAE J2522 de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS).



La Tabla 4.5 muestra los resultados generales obtenidos en el ensayo SAE J2522 con los sulfuros metálicos.

**Tabla 4.5.** Resumen parcial de los resultados de SAE J2522 usando la misma formulación, pero diferentes sulfuros metálicos.

	<b>Sección</b>	<b>F0</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>F4</b>	<b>F5</b>
Performance	Characteristic Green	0.28	0.32	0.29	0.31	0.29	0.27
	Burnish	0.29	0.36	0.33	0.33	0.32	0.29
	Characteristics	0.30	0.39	0.36	0.36	0.33	0.31
Speed	Sens. 40-0	0.33	0.39	0.37	0.32	0.36	0.33
	Sens. 80-40	0.30	0.37	0.35	0.35	0.32	0.30
	Sens. 120-80	0.32	0.40	0.35	0.32	0.32	0.30
	Sens. 160-130	0.33	0.40	0.34	0.30	0.31	0.28
	Sens. 200-170	0.32	0.43	0.35	0.26	0.30	0.30
Pressure	Sens. 80-40	0.30	0.37	0.36	0.32	0.33	0.30
	Sens. 80-40	0.30	0.37	0.35	0.35	0.32	0.30
	Sens. 80-40	0.30	0.37	0.35	0.34	0.33	0.30
	Sens. 80-40	0.29	0.37	0.33	0.31	0.34	0.31
Performance	Characteristics	0.31	0.38	0.32	0.28	0.28	0.25
	Cold appl.	0.26	0.32	0.27	0.26	0.28	0.25
	Motorway	0.35	0.40	0.36	0.27	0.34	0.34
	Characteristics	0.28	0.37	0.31	0.30	0.29	0.26
	Fade 1	0.25	0.37	0.32	0.26	0.22	0.25
Recovery	Recovery 1	0.36	0.38	0.39	0.36	0.31	0.37
	Recovery 1	0.36	0.40	0.39	0.36	0.31	0.35
	Recovery 1	0.36	0.39	0.38	0.35	0.31	0.34
	Recovery 1	0.36	0.39	0.37	0.39	0.30	0.34
Performance	Pressure Sens. 100 °C	0.37	0.38	0.37	0.39	0.31	0.34

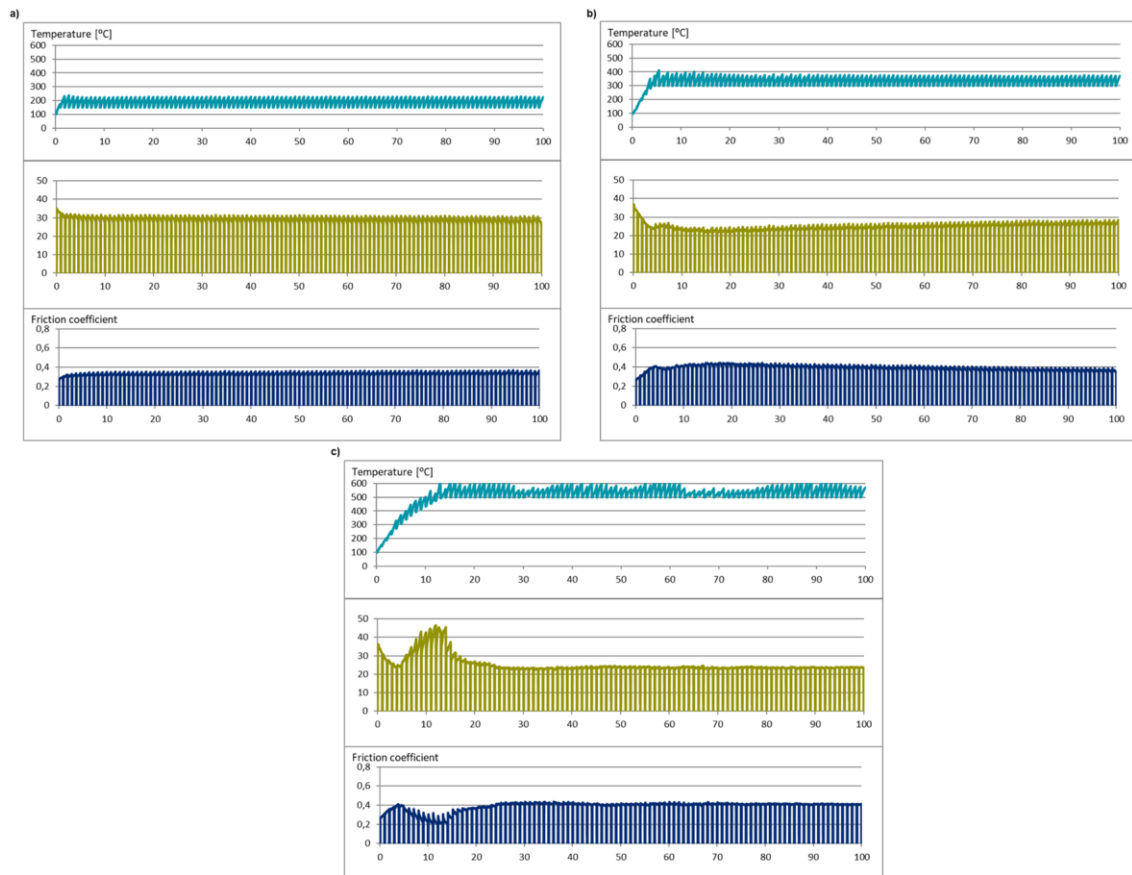
	Temperature Inc.	0.41	0.41	0.40	0.44	0.32	0.38
	Pressure Sens. 500 °C	0.47	0.44	0.43	0.43	0.43	0.45
	Recovery 2	0.41	0.43	0.42	0.43	0.39	0.40
	Fade 2	0.46	0.41	0.39	0.35	0.42	0.41
	Recovery 3	0.42	0.44	0.39	0.36	0.43	0.39
Degaste	Pastilla (mm)	1.1	0.80	0.82	0.90	0.90	1.08
	Disco (g)	1.3	3.90	1.70	1.80	1.40	11.97
	Disco - Ra	0.39	0.60	0.39	0.42	0.68	0.78
Fricción	$\mu$ general (media)	0.34	0.39	0.36	0.34	0.33	0.32
	$\mu$ 80 kph, 30 Bar, 100 ° (media)	0.34	0.39	0.36	0.35	0.34	0.32
	$\Delta\mu$	0.22	0.12	0.166	0.181	0.21	0.21

#### 4.4.2. Desgaste SAE J2707

##### Desgaste de F0 (Sin sulfuro metálico)

La Figura 4.34 presenta los resultados obtenidos con F0 en el test estándar SAE J2707 a 150, 300 y 500°C. En el test a 150°C el coeficiente de fricción tiene un valor medio de 0,349 y un desgaste de la pastilla de 0,08 cm<sup>3</sup>. Además, se observa que la temperatura oscila entre 150 y 250°C. El Ra del disco tras el ensayo es de 0,88. En el ensayo a 300°C el coeficiente global es de 0,378 y la temperatura varía entre 300 y 410°C a lo largo de todo el test. El desgaste experimentado por la pastilla en esta sección es de 0,02 cm<sup>3</sup> y el Ra del disco es 0,82. Por último, en el test a 500°C se observa un coeficiente medio de 0,388 y una temperatura entre los 500 y los 600°C, estos parámetros conducen a un desgaste de la pastilla de 0,034 cm<sup>3</sup> y un Ra del disco de 0,45.

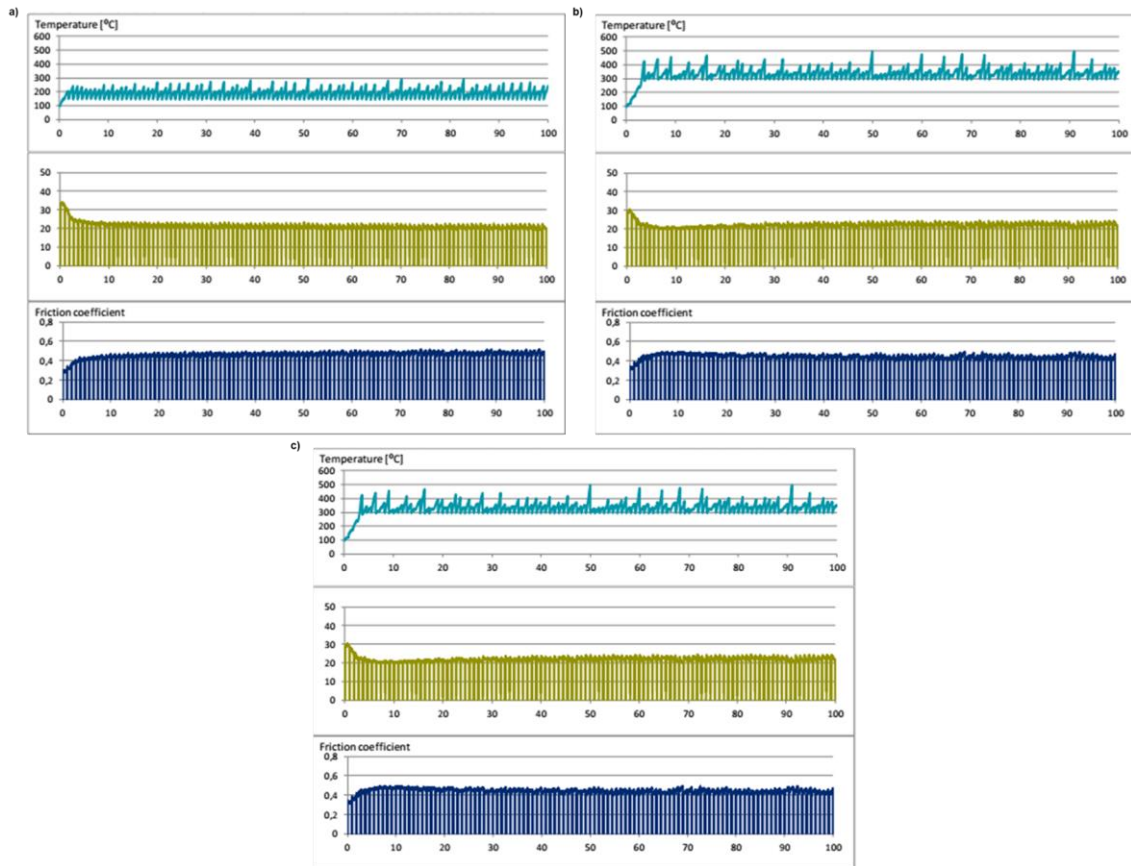
Los resultados obtenidos en este ensayo no se pueden utilizar ya que algunas de las materias primas utilizadas en esta formulación son distintas y porque se utilizó un equipo y por tanto condiciones de prensado diferentes.



**Figura 4.34.** Resultados de la prueba SAE J2707 de F0 (Sin sulfuro metálico) a 150 (a), 300 (b) y 500(c) °C.

#### Desgaste de F1 ( $Sb_2S_3$ )

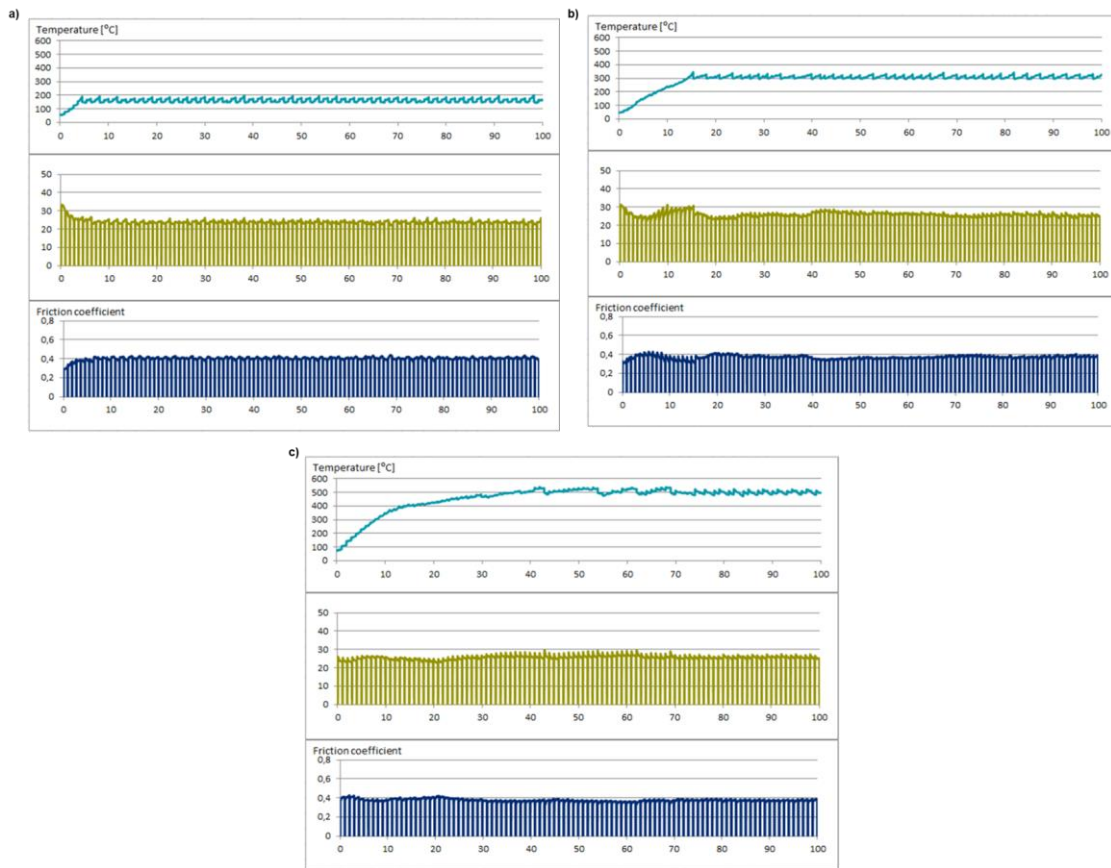
La Figura 4.35 presenta los resultados obtenidos con F1 en el test estándar SAE J2707 a 150, 300 y 500°C. En el test a 150°C el coeficiente de fricción tiene un valor medio de 0,48 y un desgaste de la pastilla de 0,0032 cm<sup>3</sup>. Además, se observa que la temperatura oscila entre 150 y 300°C. El Ra del disco tras el ensayo es de 0,42. En el ensayo a 300°C el coeficiente global es de 0,44 y la temperatura varía entre 300 y 500°C a lo largo de todo el test. El desgaste experimentado por la pastilla en esta sección es de 0,016 cm<sup>3</sup> y el Ra del disco es 0,60. Por último, en el test a 500°C se observa un coeficiente medio de 0,44 y una temperatura de entre los 500 y los 600°C, estos parámetros conducen a un desgaste de la pastilla del 0,046 cm<sup>3</sup> y un Ra del disco de 0,67.



**Figura 4.35.** Resultados de la prueba SAE J2707 de F1 ( $Sb_2S_3$ ) a 150 (a), 300 (b) y 500(c) °C.

#### Desgaste de F2 (FeS)

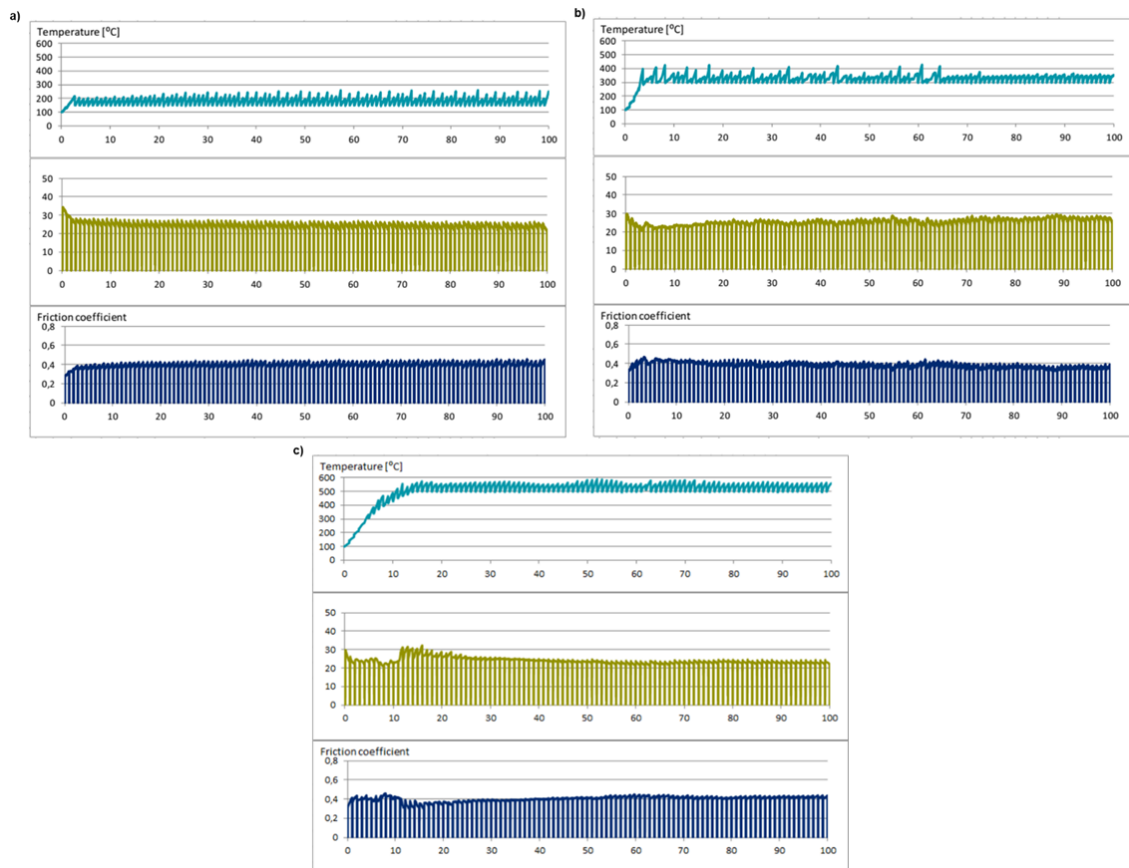
La Figura 4.36 muestra los resultados obtenidos de F2 en el test estándar SAE J2707 a 150, 300 y 500°C. A 150°C se obtiene un coeficiente de fricción medio de 0,40. En esta sección la temperatura es muy estable y constante, el valor máximo que alcanza es 200°C. El desgaste de la pastilla y el Ra del disco tras el ensayo es de 0,012 cm<sup>3</sup> y 0,45 respectivamente. En el ensayo a 300°C (Figura 4.32.b) el coeficiente es variable y tiene un valor medio de 0,37. La temperatura, la cual es muy constante, varía entre 300 y 350°C a lo largo de todo el test. Tras el ensayo se observa un desgaste de la pastilla de 0,029 cm<sup>3</sup>. El Ra del disco es de 0,54. En la Figura 4.32.c que corresponde al test a 500°C se observa un coeficiente de fricción medio de 0,37 y el valor máximo que alcanza la temperatura es de 520°C. En esta sección el desgaste de la pastilla es 0,032 cm<sup>3</sup> y el Ra del disco, 0,57.



**Figura 4.36.** Resultados de la prueba SAE J2707 de F2 (FeS) a 150 (a), 300 (b) y 500(c) °C.

### Desgaste de F3 (SnS)

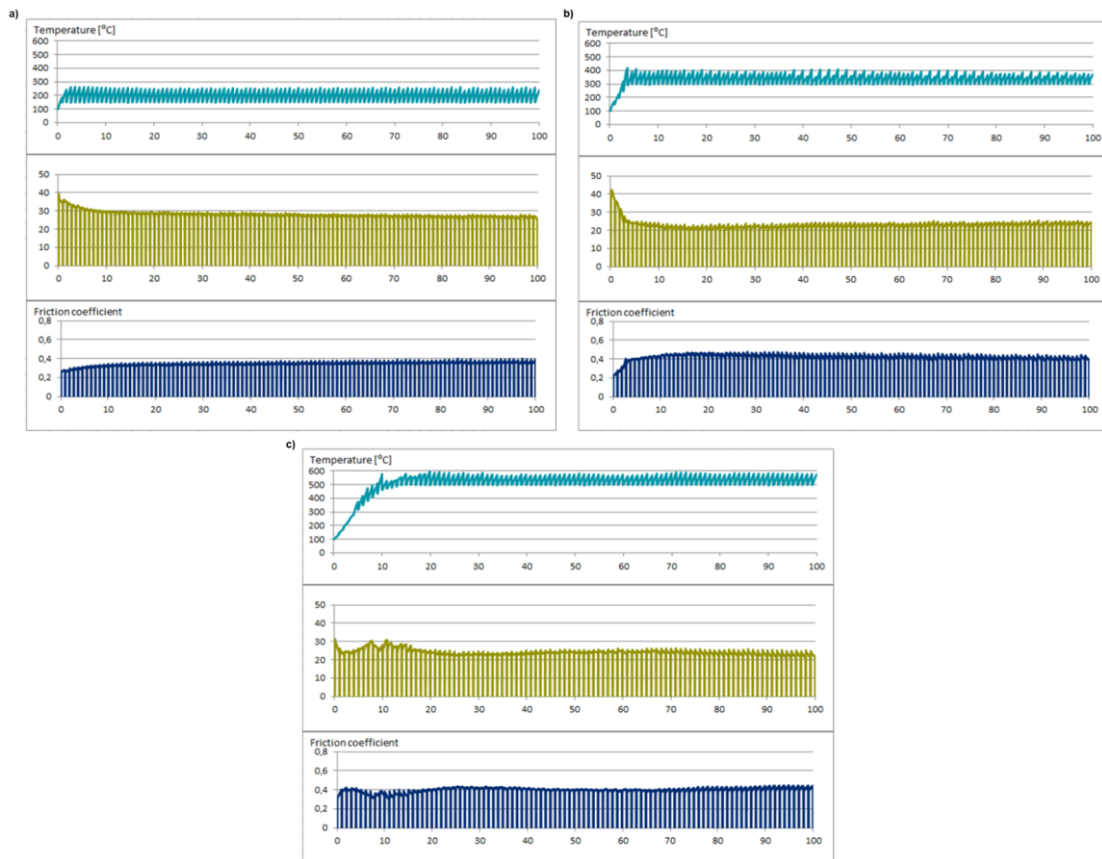
La Figura 4.37 presenta los resultados obtenidos con F3 en el test estándar SAE J2707 a 150, 300 y 500°C. En el test a 150°C, el coeficiente de fricción tiene un valor medio de 0,42 y un desgaste de la pastilla de 0,006 cm<sup>3</sup>. Además, se observa que la temperatura oscila entre 150 y 260°C. El Ra del disco tras el ensayo es de 0,41. A 300°C, Figura 4.33.b, el coeficiente global es de 0,37 y la temperatura varía entre 300 y 410°C a lo largo de todo el test. El desgaste experimentado en la pastilla y el Ra del disco en esta sección es 0,022 cm<sup>3</sup> y 0,57 respectivamente. Por último, en el test a 500°C se observa un coeficiente medio de 0,40 y una temperatura entre 500 y 590°C. Esto conduce a un desgaste de 0,027 cm<sup>3</sup> y un Ra de 0,5.



**Figura 4.37.** Resultados de la prueba SAE J2707 de F3 (SnS) a 150 (a), 300 (b) y 500(c) °C.

#### Desgaste de F4 (Compuesto de FeS y SnS)

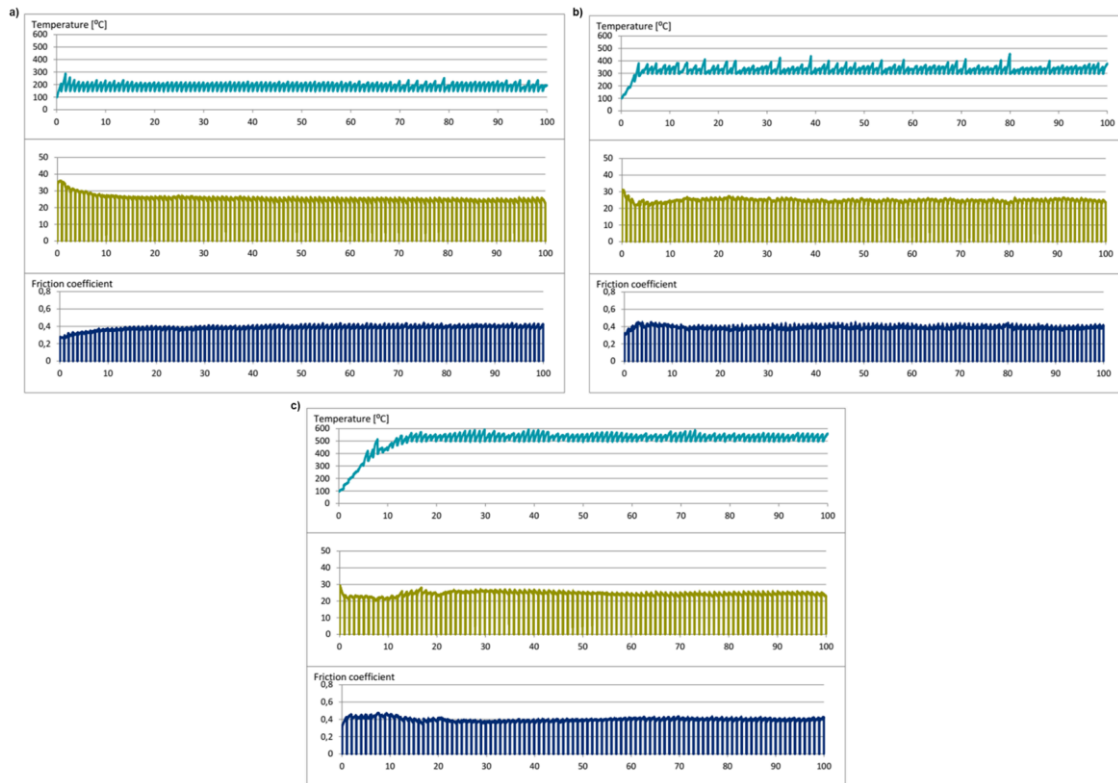
La Figura 4.38 muestra los resultados obtenidos para la muestra F4 tras el ensayo SAE J2707 a 150, 300 y 500°C. A 150°C se obtiene un coeficiente de fricción medio de 0,38. En esta sección la temperatura alcanza valores de 270°C. El desgaste de la pastilla y Ra del disco tras el ensayo es de 0,004 cm<sup>3</sup> y 0,42 respectivamente. En el ensayo a 300°C el coeficiente es variable y tiene un valor medio de 0,41. Por lo que respecta a la temperatura, los valores registrados se encuentran entre los 300 y 410°C. Tras esta sección se observa un desgaste de la pastilla del 0,013 cm<sup>3</sup> y un Ra del disco de 0,51. A 500°C se observa un coeficiente medio de 0,40 y el valor máximo que alcanza la temperatura es 600°C. En esta sección el desgaste de la pastilla es 0,031 cm<sup>3</sup> y el Ra del disco 0,67.



**Figura 4.38.** Resultados de la prueba SAE J2707 de F4 (Compuesto de Fe ySnS) a 150 (a), 300 (b) y 500(c) °C.

#### Desgaste de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

La Figura 4.39 presenta los resultados obtenidos con F5 en el test estándar SAE J2707 a 150, 300 y 500°C. En el test a 150°C, el coeficiente de fricción tiene un valor medio de 0,40 y un desgaste de la pastilla de 0,003 cm<sup>3</sup>. Además, se observa que la temperatura alcanza los 300°C al inicio del test después, oscila entre valores de 150 y 260°C. El Ra del disco tras el ensayo es 0,75. A 300°C, Figura 4.35.b, el coeficiente global es de 0,39 y la temperatura varía entre 300 y 460°C a lo largo de todo el test. El Ra del disco y desgaste de la pastilla tras esta sección es de 0,050 y 0,015 cm<sup>3</sup> respectivamente. Por último, en el test a 500°C se observa un coeficiente medio de 0,40 y una temperatura de entre los 500 y 600°C. Esto conduce a un desgaste de las pastillas del 0,028 cm<sup>3</sup> y un Ra del rotor de 0,4.



**Figura 4.39.** Resultados de la prueba SAE J2707 de F5 (Mezcla mecánica de Fe y SnS) a 150 (a), 300 (b) y 500(c) °C.

La Tabla 4.6 muestra los resultados generales obtenidos en el ensayo SAE J2522 con los sulfuros metálicos.

**Tabla 4.6.** Resumen parcial de los resultados de SAE J2707 usando la misma formulación, pero diferentes sulfuros metálicos.

Código	150 °C			300 °C			500 °C		
	CoF Global	Desgas. Pastilla (cm <sup>3</sup> )	Ra Disco	CoF Global	Desgas. Pastilla (cm <sup>3</sup> )	Ra Disco	CoF Global	Desgas. Pastilla (cm <sup>3</sup> )	Ra Disco
F0	0,35	0,08	0,88	0,38	0,02	0,82	0,39	0,034	0,45
F1	0,48	0,0032	0,42	0,44	0,016	0,60	0,44	0,046	0,67
F2	0,40	0,012	0,45	0,37	0,029	0,54	0,37	0,032	0,57
F3	0,42	0,006	0,41	0,37	0,022	0,57	0,40	0,027	0,5
F4	0,38	0,004	0,42	0,41	0,013	0,51	0,40	0,031	0,67
F5	0,40	0,003	0,75	0,39	0,015	0,015	0,40	0,028	0,4

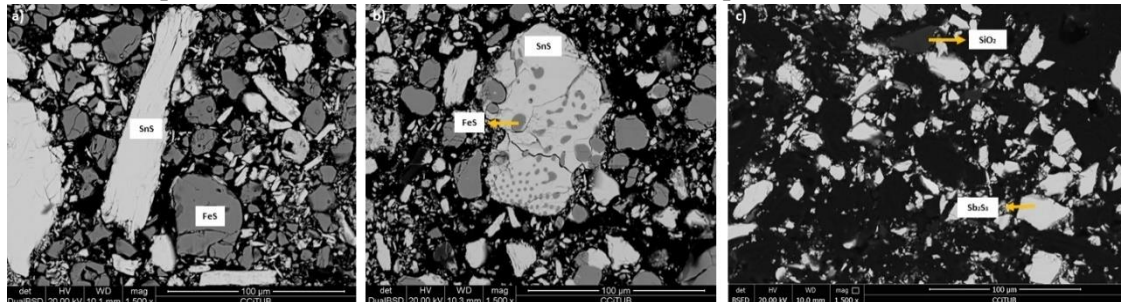


## 4.5. Caracterización estructural

### 4.5.1. Caracterización estructural sulfuros metálicos

#### 4.5.1.1. Materias primas

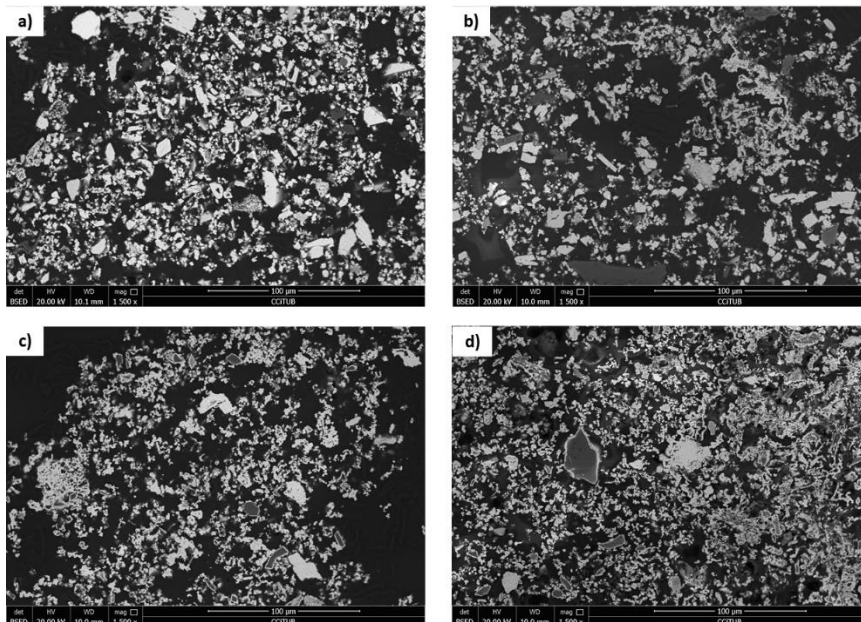
La Figura 4.40 ilustra la microestructura de los sulfuros metálicos (FeS, SnS, Compuesto de FeS y SnS y  $Sb_2S_3$ ) estudiados en esta tesis. Como se puede ver en las micrografías, el compuesto de FeS y SnS tiene una microestructura diferente a la mezcla mecánica de los mismos sulfuros metálicos, las partículas de sulfuro de hierro están recubiertas por sulfuro de estaño.



**Figura 4.40.** Micrografías SEM de la mezcla mecánica (a), el compuesto (b) de FeS y SnS y  $Sb_2S_3$  (c).

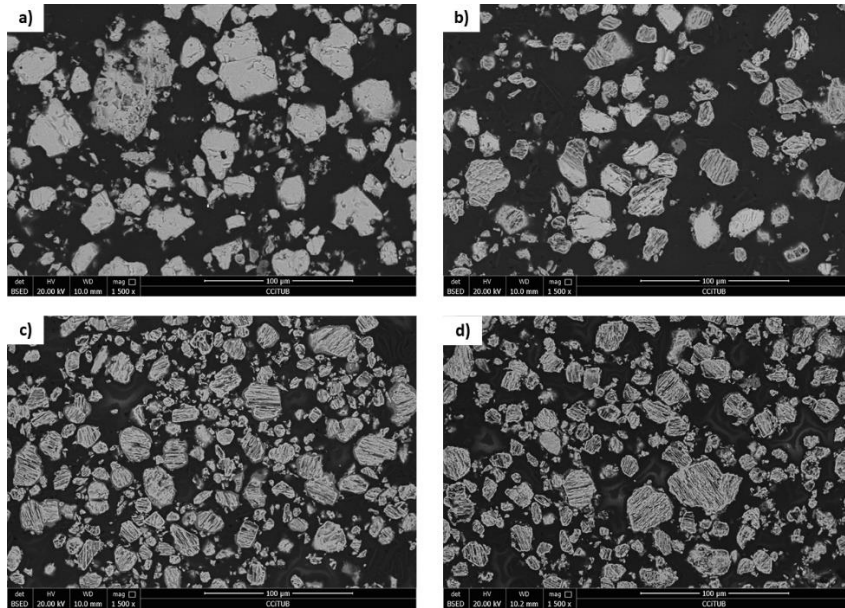
#### 4.5.1.2. Tratamientos térmicos

La Figura 4.41 muestra la microestructura del sulfuro de antimonio tras el tratamiento térmico a 400, 500, 600 y 700°C. Como se puede ver, la microestructura del sulfuro es compacta y la del óxido, que proviene de la oxidación del sulfuro antimonio, es porosa.



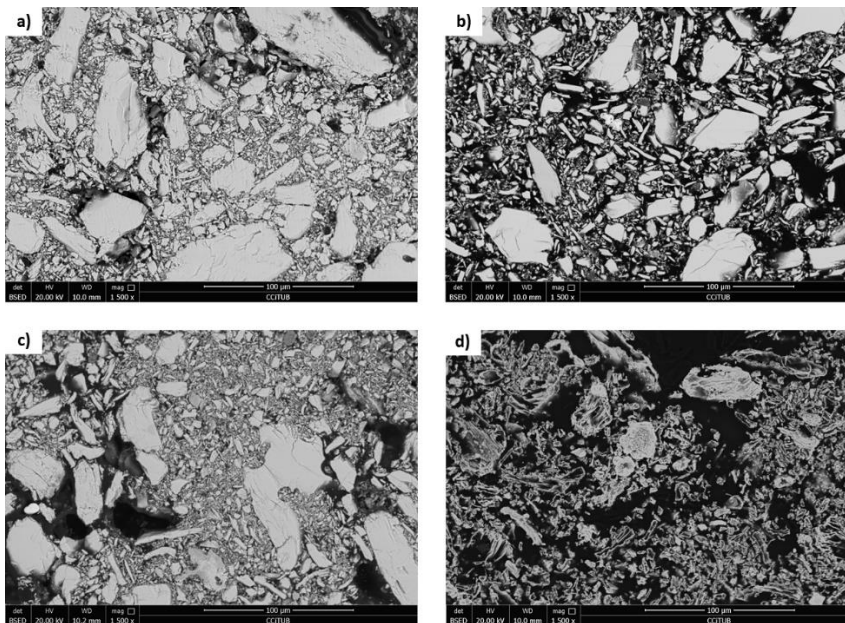
**Figura 4.41.** Micrografía SEM-BSE del sulfuro de antimonio después del tratamiento térmico a 400 (a), 500 (b), 600 (c) y 700 (d) °C.

La Figura 4.42 muestra la microestructura del sulfuro de hierro tras el tratamiento térmico a 400, 500, 600 y 700°C. Como se puede ver en la micrografía, la microestructura del sulfuro es compacta y la del óxido, que proviene de la oxidación del sulfuro de hierro, es porosa.



**Figura 4.42.** Micrografía SEM-BSE del sulfuro de hierro después del tratamiento térmico a 400 (a), 500 (b), 600 (c) y 700 (d) °C.

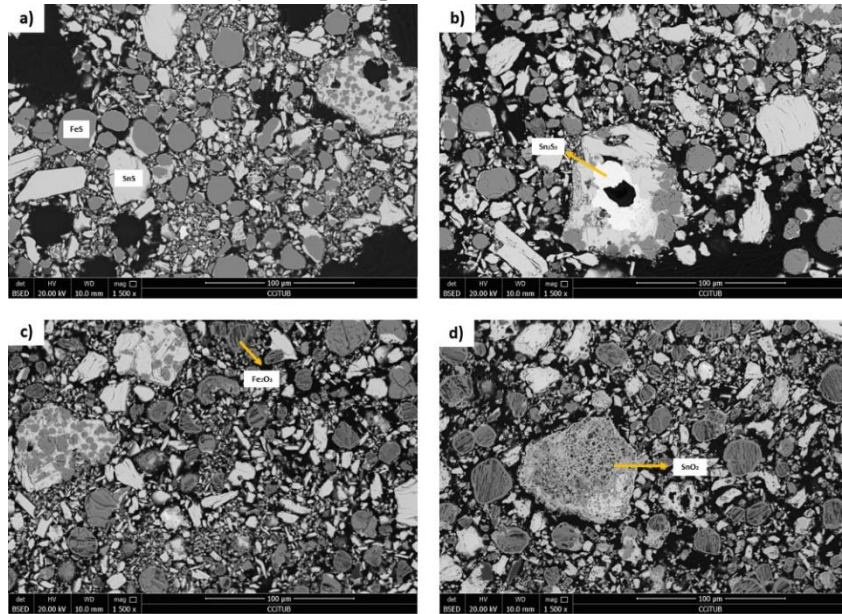
La Figura 4.43 muestra la microestructura del sulfuro de estaño tras el tratamiento térmico a 400, 500, 600 y 700°C. Como se puede ver en la micrografía, la microestructura del sulfuro es compacta y la del óxido, que proviene de la oxidación del sulfuro de estaño, es porosa.



**Figura 4.43.** Micrografía SEM-BSE del sulfuro de estaño después del tratamiento térmico a 400 (a), 500 (b), 600 (c) y 700 (d) °C.

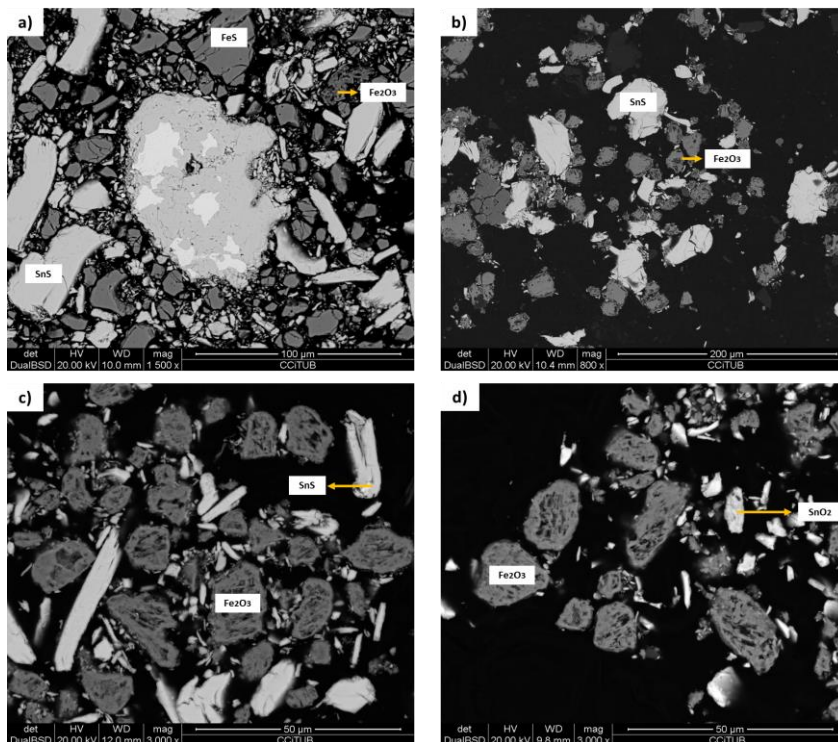
La Figura 4.44 muestra la microestructura del compuesto de sulfuro de hierro y estaño tras el tratamiento térmico a 400, 500, 600 y 700 °C. Como se puede ver en la micrografía, la

microestructura del sulfuro es compacta y la del óxido, que proviene de la oxidación del compuesto de sulfuro de hierro y estaño, es porosa.



**Figura 4.44.** Micrografía SEM-BSE del compuesto de sulfuro de hierro y estaño después del tratamiento térmico a 400 (a), 500 (b), 600(c) y 700 (d) °C.

En la muestra de la mecánica de sulfuro de hierro y estaño, Figura 4.45, se observa la misma evolución de la microestructura que en el FeS y SnS solos (Figuras 4.41 y 4.42).

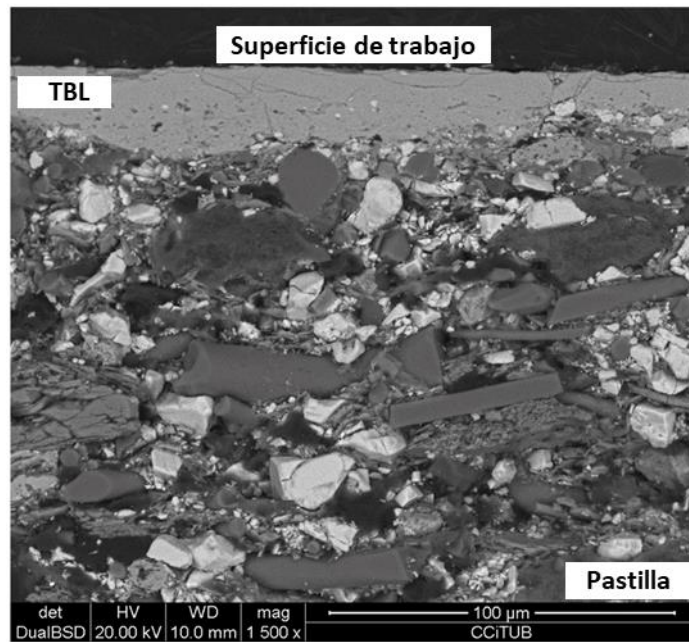


**Figura 4.45.** Micrografía SEM-BSE de la mezcla mecánica de sulfuro de hierro y estaño después del tratamiento térmico a 400 (a), 500 (b), 600(c) y 700 (d) °C.

## 4.5.2. Pastillas de freno

### 4.5.2.1. Sección transversal de las pastillas de freno

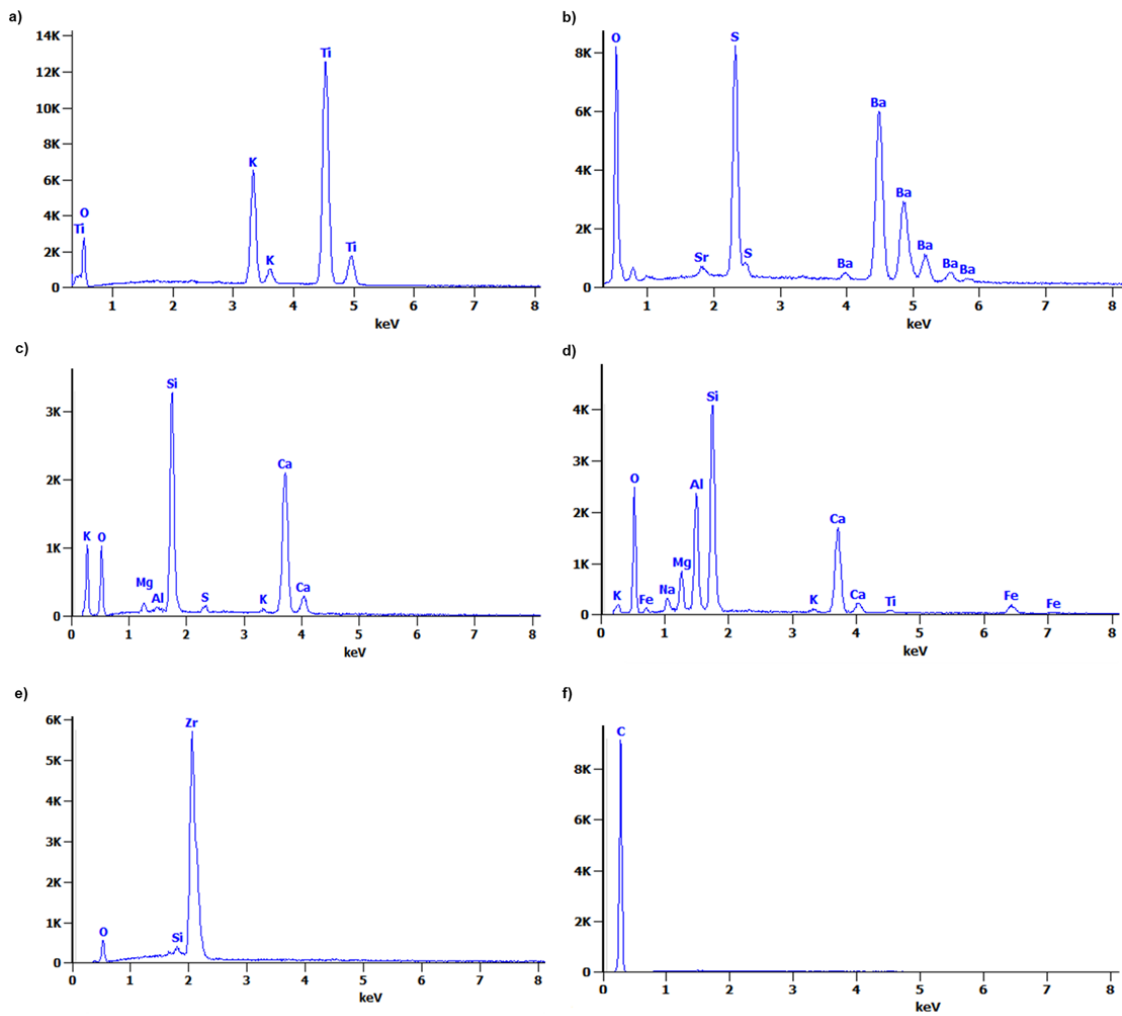
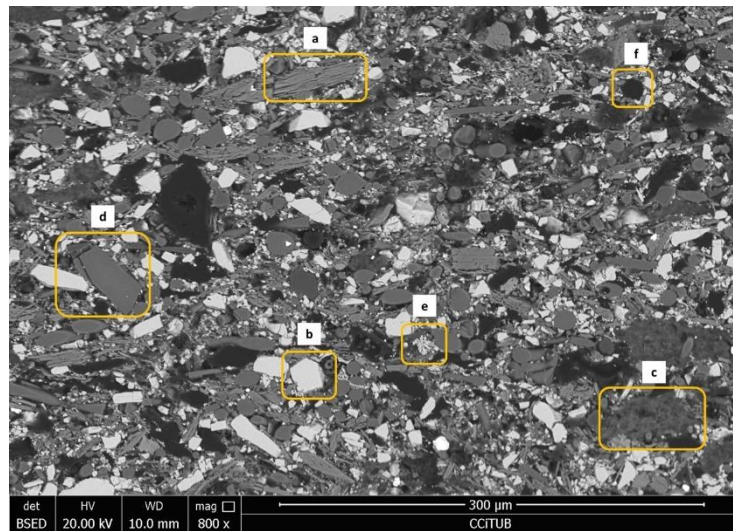
En la Figura 4.46 se muestra un ejemplo de sección transversal de una pastilla de freno. Como se puede ver en la micrografía, en la parte superior de la pastilla se encuentra la superficie de trabajo donde se forma la capa de transferencia (*tribofilm*). Por debajo de la superficie y, en este caso, de la capa de transferencia se observan las materias primas que conforman la pastilla de freno.



**Figura 4.46.** Micrografía de la sección transversal de una pastilla de freno después de un ensayo dinámico.

#### Caracterización de F0 (sin sulfuro metálico)

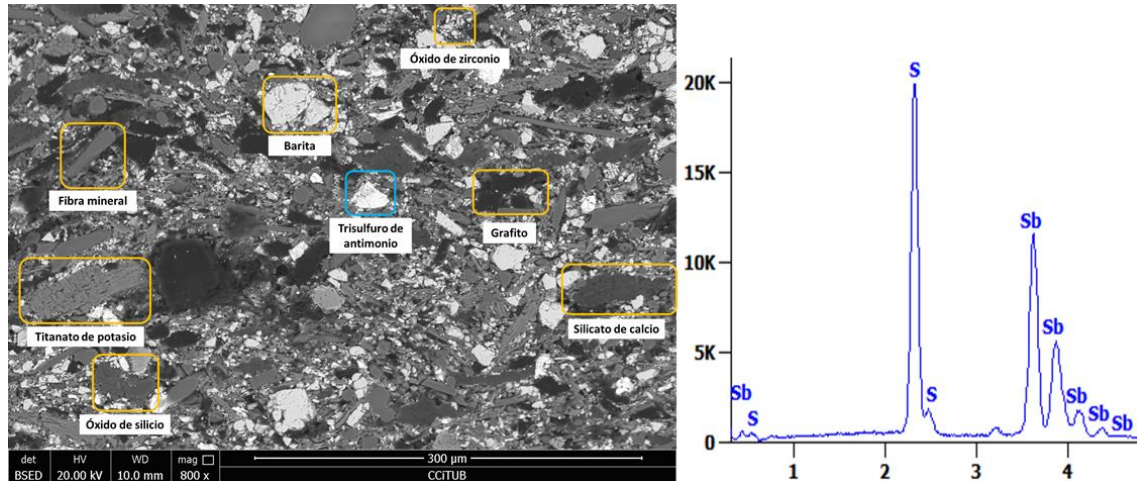
La Figura 4.47 muestra las diferentes materias primas, con sus respectivos EDS, que se pueden encontrar en la pastilla de freno. La materia prima (a) está compuesta de Ti, K y O, elementos que encajan con el titanato de potasio. En el caso del producto (b), los elementos detectados son el Ba, S, O y Sr, composición que concuerda con la barita. Por lo que respecta la materia prima (c), ésta compuesta de Si, Ca, O y trazas de K, Al, Mn y S. Esta composición encaja con el silicato de calcio. El producto (d) contiene O, Fe, Si, Ca, Mg, Al, K, Na y Ti, lo que indica que es una fibra mineral formada por diferentes óxidos. La materia prima (e) contiene Zr, O y Si, lo que concuerda con el óxido de zirconio. Por último, se detecta que el producto (f) corresponde al gráfico. Por lo tanto, las materias primas identificadas son la barita, el grafito, el titanato de potasio, el óxido de zirconio, el silicato de calcio y fibras minerales. Todas las materias primas están distribuidas homogéneamente a lo largo de la pastilla de freno. Tal y como indica el EDS el sulfato de bario, óxido de zirconio y silicato de calcio son productos impuros.



**Figura 4.47.** Micrografía de la sección transversal de una pastilla de freno F0 y EDS de las diferentes materias primas.

### Caracterización de F1 ( $Sb_2S_3$ )

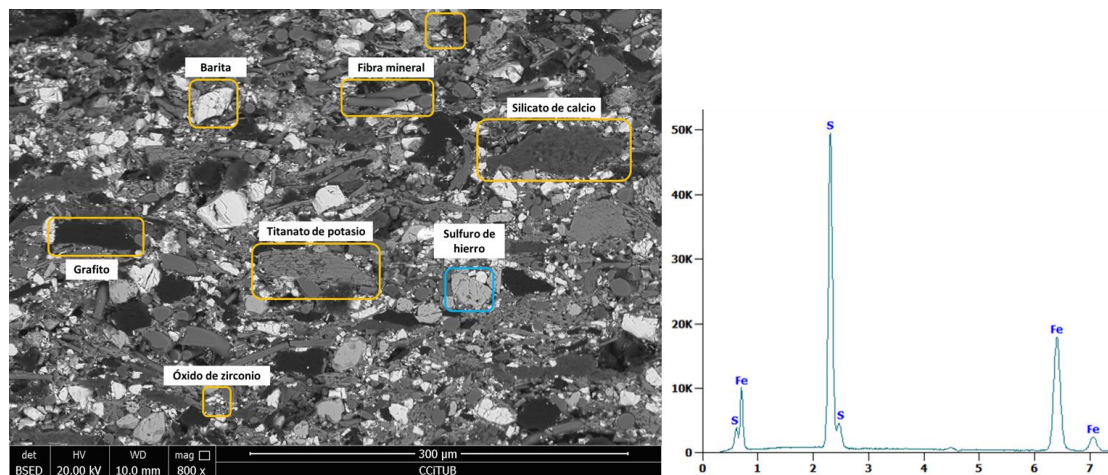
En la pastilla de freno F1, Figura 4.48, además de las materias primas identificadas anteriormente también se detecta el sulfuro de antimonio (marcado con un cuadrado azul). La microestructura del sulfuro metálico es la misma que la observada en la caracterización estructural de los sulfuros metálicos (Figura 4.39).



**Figura 4.48.** Micrografía de la sección transversal de una pastilla de freno F1 y EDS del sulfuro de antimonio.

### Caracterización de F2 ( $FeS$ )

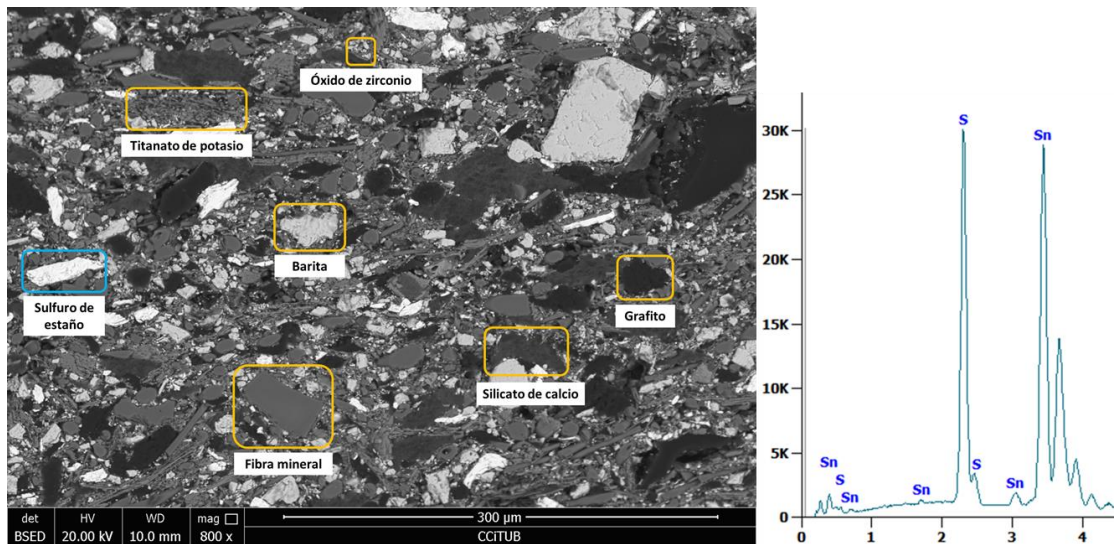
La Figura 4.49 muestra las diferentes materias primas que se pueden encontrar en la pastilla de freno F2. En esta formulación además de las materias que se detectan en F0 (sin sulfuro metálico) también se detecta sulfuro de hierro el cual tiene la misma microestructura que la observada en la caracterización del polvo de sulfuro metálico.



**Figura 4.49.** Micrografía de la sección transversal de una pastilla de freno F2 y EDS del sulfuro de hierro.

### Caracterización de F3 ( $SnS$ )

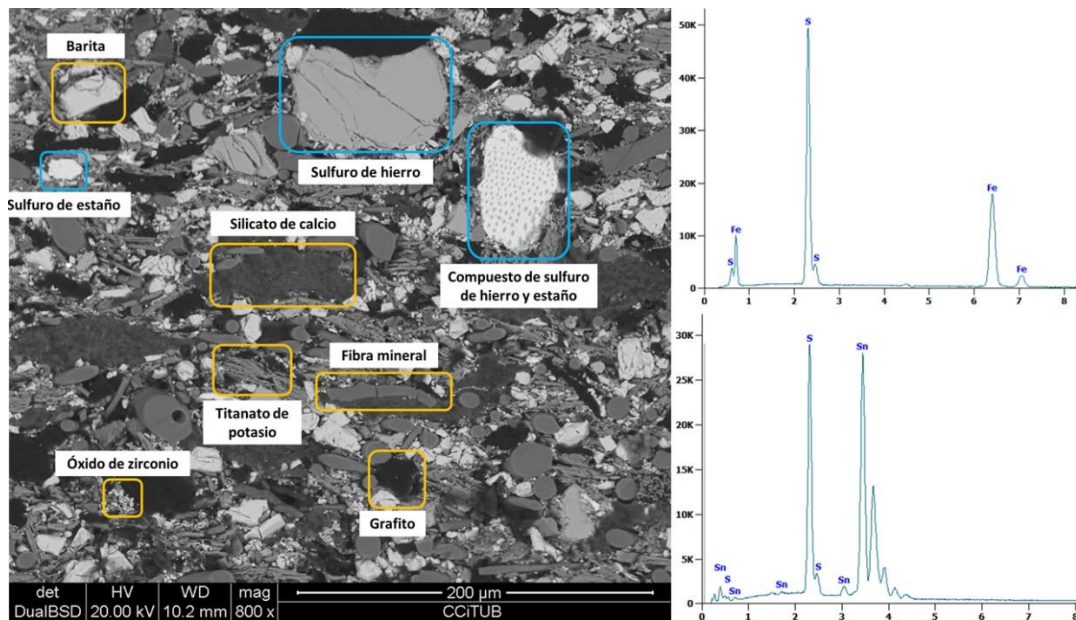
En la pastilla de freno F3, Figura 4.50, además de las materias primas comunes identificadas anteriormente también se detecta el sulfuro de estaño. Como en los casos anteriores la microestructura del sulfuro es la misma que la se observó en la caracterización microestructural de esta materia prima.



**Figura 4.50.** Micrografía de la sección transversal de una pastilla de freno F3 y EDS del sulfuro de hierro.

#### Caracterización de F4 (Compuesto de FeS y SnS)

La Figura 4.51 muestra las diferentes materias primas que se pueden encontrar en la pastilla de freno F4. En esta formulación además de las materias que se detectan en F0 (sin sulfuro metálico) también se detectan tres nuevas materias primas que corresponden al sulfuro de hierro, sulfuro de estaño y compuestos de sulfuro de hierro y estaño. Estos sulfuros tienen la misma microestructura que la observada en la caracterización microestructural de esta materia prima.

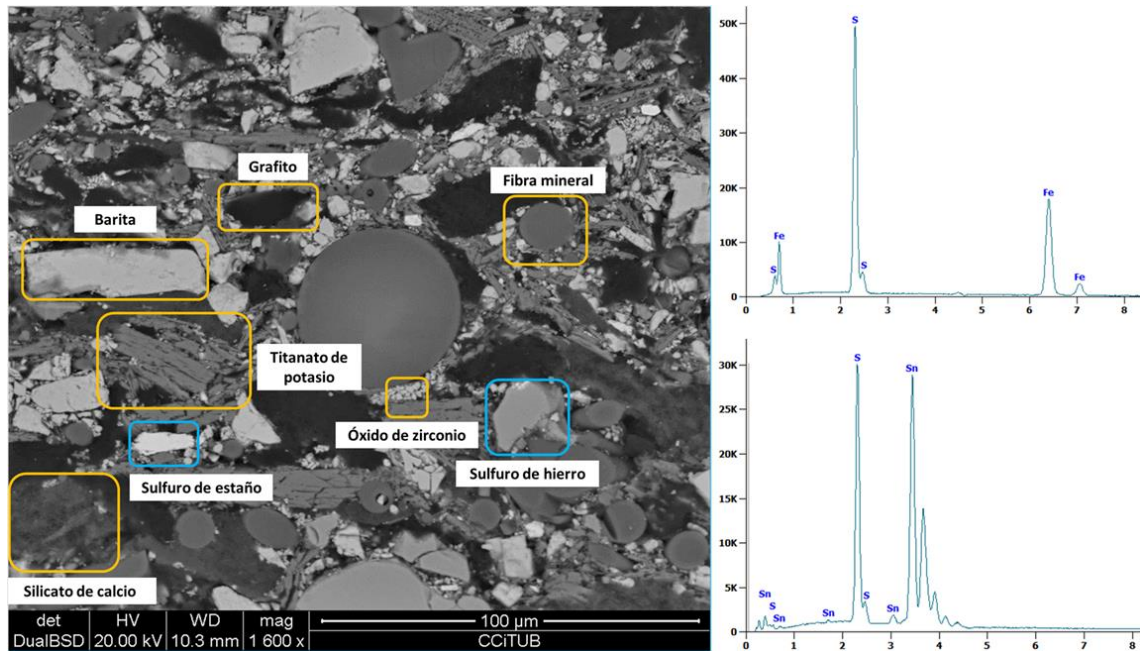


**Figura 4.51.** Micrografía de la sección transversal de una pastilla de freno F4 y EDS del sulfuro de hierro.

#### Caracterización de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

En la pastilla de freno F5, Figura 4.52, se detectan las mismas materias primas que en F2 (FeS) y F3 (SnS). Al igual que en el resto de formulaciones que contienen sulfuro metálico, la

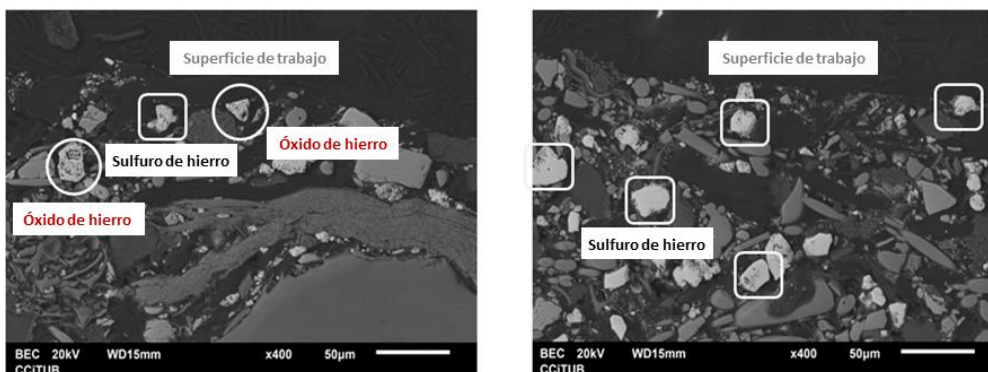
microestructura del sulfuro de hierro y sulfuro de estaño es la misma que se muestra en la caracterización microestructural de estas materias primas.



**Figura 4.52.** Micrografía de la sección transversal de una pastilla de freno F5 y EDS del sulfuro de hierro.

#### 4.5.2.2. Pastillas de freno SAE J2522 superficie de trabajo

Como se comenta en la sección 3.2.1, las pastillas de freno del ensayo J2522 se acondicionan antes de llevar a cabo el test mediante el proceso de escorchado. En este proceso se quema la superficie a temperaturas superiores a 400°C, que es donde reaccionan las partículas de sulfuro de hierro. Para ver la reactividad producida durante este proceso, se caracterizaron las pastillas de freno después del acondicionamiento. La Figura 4.53 muestra una pastilla de freno después del escorchado donde se aprecia la presencia de algunas partículas de sulfuro de hierro que se encuentran en proceso de oxidación. Estas partículas sólo se encontraron en la superficie o muy cerca de ella, por lo tanto, este proceso no produce una oxidación relevante.

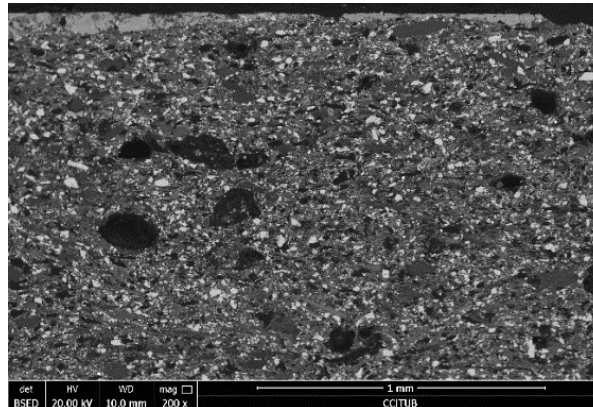


**Figura 4.53.** Micrografías de sección transversal de la superficie de una pastilla de freno con sulfuro de hierro después del escorchado.



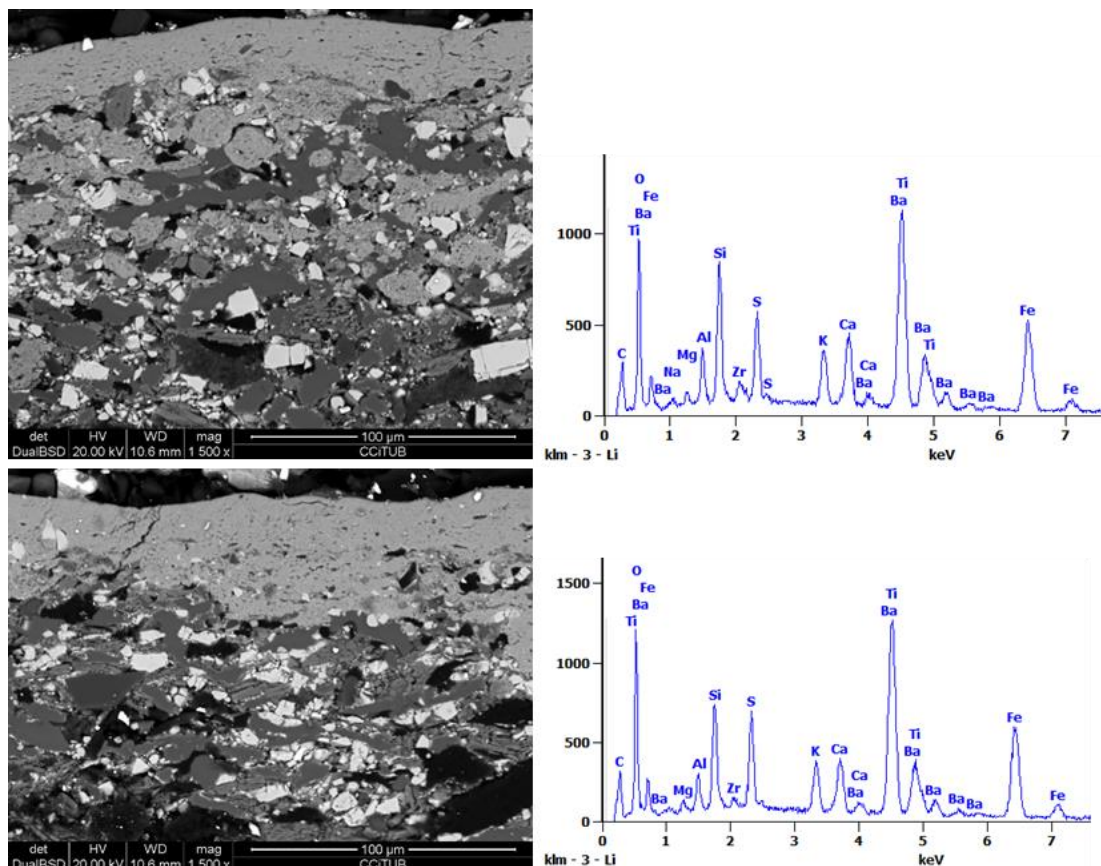
### Caracterización de F0 (sin sulfuro metálico)

Como se puede ver en la Figura 4.54, la superficie de trabajo de la pastilla de freno F0 es heterogénea y está cubierta por una capa discontinua.



**Figura 4.54.** Micrografía de la sección transversal de la pastilla de freno F0 - Sin sulfuro metálico tras el test J2522.

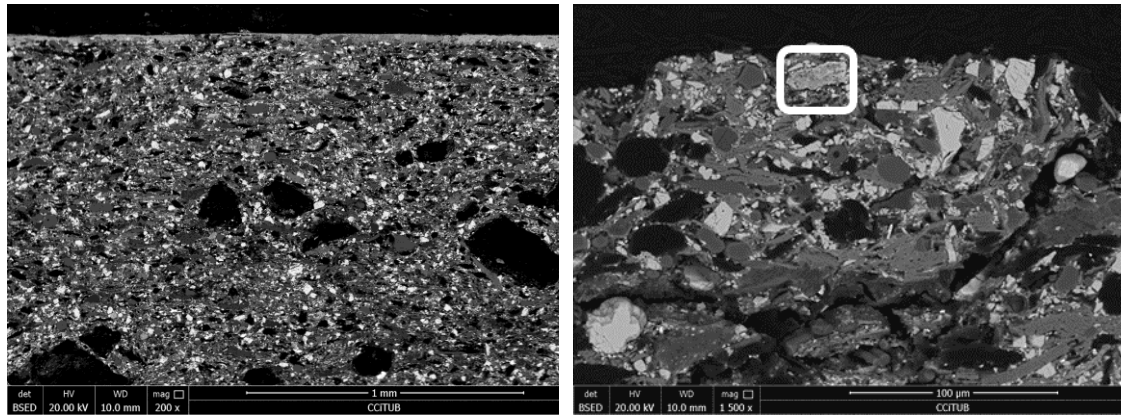
La Figura 4.55 muestra en detalle la superficie de trabajo de F0, donde se puede ver una capa de transferencia con un grosor medio  $>40 \mu\text{m}$ . Los EDS muestran que los elementos predominantes en la capa son: Fe, O, Ba, S, Si, Ti, K, Al, Ca, Zr y Mg.



**Figura 4.55.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F0 - Sin sulfuro metálico tras el test J2522 y EDS de la capa de transferencia.

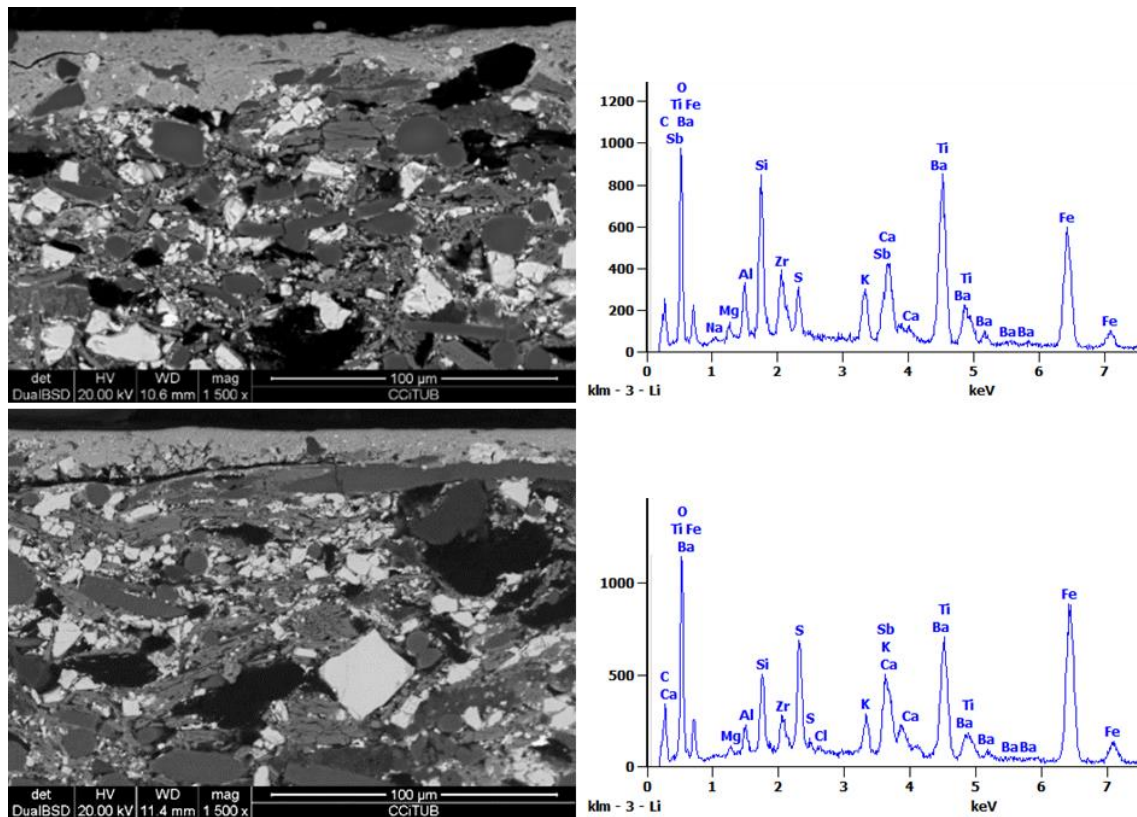
### Caracterización de F1 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )

En la Figura 4.56 se presenta la sección transversal de la pastilla de freno F1, donde se puede ver que la superficie de trabajo es homogénea y está cubierta por la capa de transferencia. Además, también se detectan partículas de sulfuro de antimonio oxidadas cerca de la superficie.



**Figura 4.56.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F1 -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tras el test J2522. El recuadro blanco indica una partícula de sulfuro metálico oxidado.

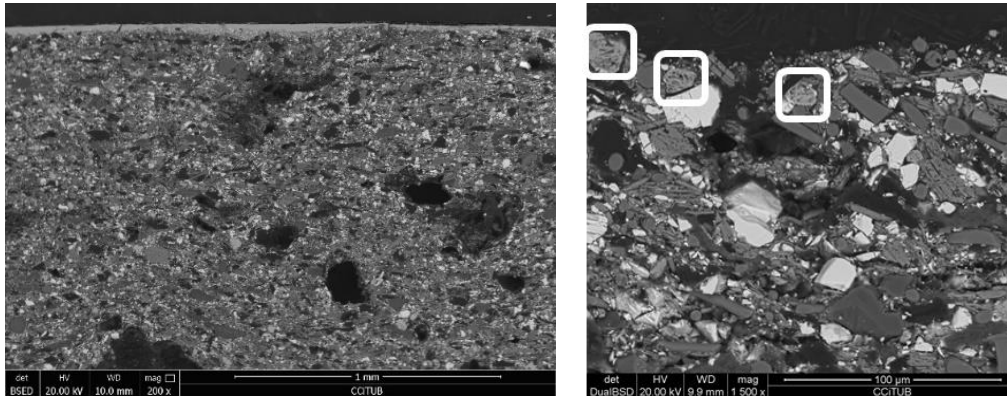
La Figura 4.57 muestra que la capa de transferencia que se forma sobre la pastilla F1 tiene un grosor medio de 29  $\mu\text{m}$  y es continua a lo largo de toda la superficie. Como se ve en los EDS, los elementos presentes en la capa de transferencia son el Fe, O, Ba, S, Si, Ti, K, Al, Ca, Zr, Mg y Sb.



**Figura 4.57.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F1 -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tras el test J2522 y EDS de la capa de transferencia.

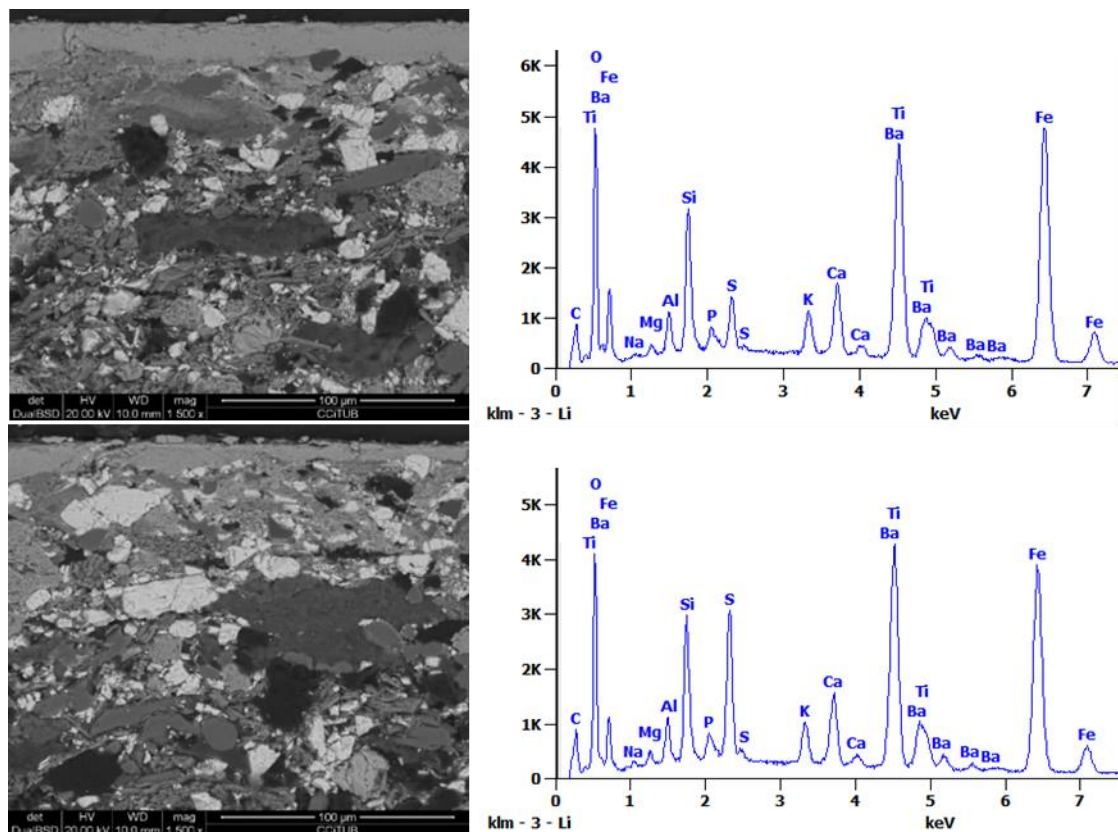
### Caracterización de F2 (FeS)

En la Figura 4.58 se puede ver que la superficie de trabajo de la pastilla de freno F0 es homogénea y está cubierta por una capa continua.



**Figura 4.58.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F2 - FeS tras el test J2522. Los recuadros blancos indican partículas de sulfuro metálico oxidado.

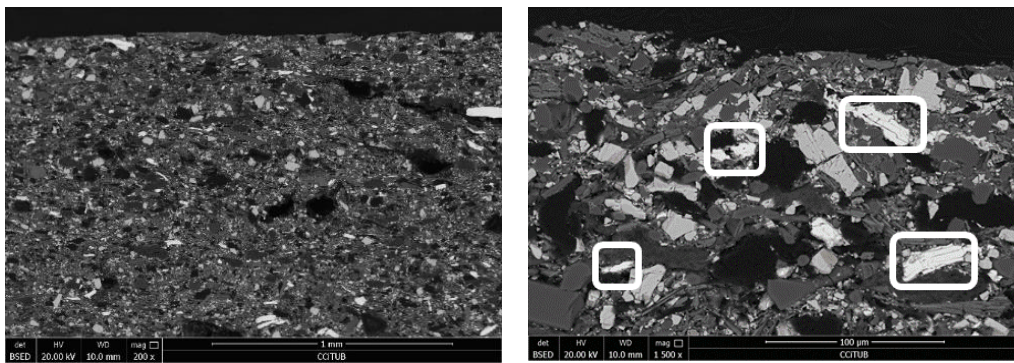
La Figura 4.59 muestra la superficie de trabajo de F2 donde se puede ver que la capa de transferencia que se forma en la superficie. Esta capa tiene un espesor medio de 24  $\mu\text{m}$  y es continua a lo largo de toda el área de trabajo. Los EDS muestran que los elementos predominantes en la capa son los mismos que los observados en F0.



**Figura 4.59.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F2 - FeS tras el test J2522 y EDS de la capa de transferencia.

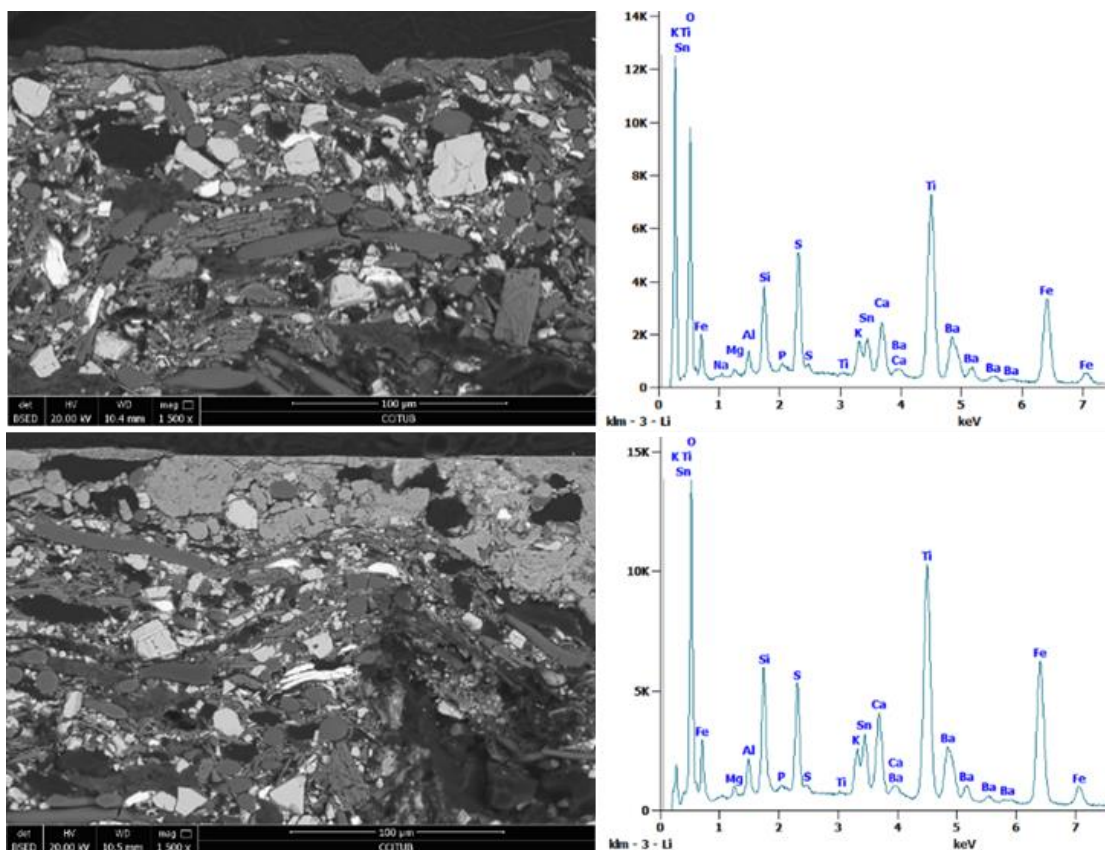
### Caracterización de F3 (SnS)

Como se puede ver en la Figura 4.60, la superficie de trabajo de la pastilla de freno F3 es homogénea y muestra pocas zonas cubiertas por una capa de transferencia.



**Figura 4.60.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F3 - SnS tras el test J2522. Los recuadros blancos muestran partículas de sulfuro de estaño.

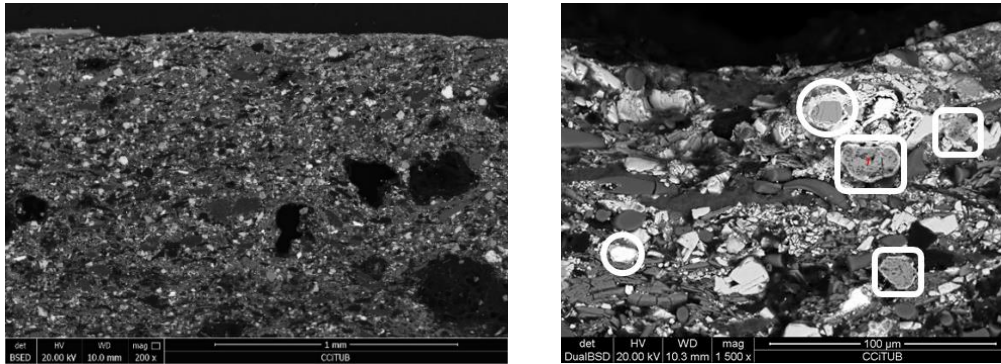
En la Figura 4.61 se muestra de forma detallada la superficie de trabajo de la pastilla de freno F3. Con esta formulación la capa tiene un espesor medio de  $>30 \mu\text{m}$  y es muy discontinua. Como se puede observar en los EDS, los elementos presentes en la capa de transferencia son el Fe, O, Ba, S, Si, Ti, C, K, Al, Ca, Na, P, Mg y Sn.



**Figura 4.61.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F3 - SnS tras el test J2522 y EDS de la capa de transferencia.

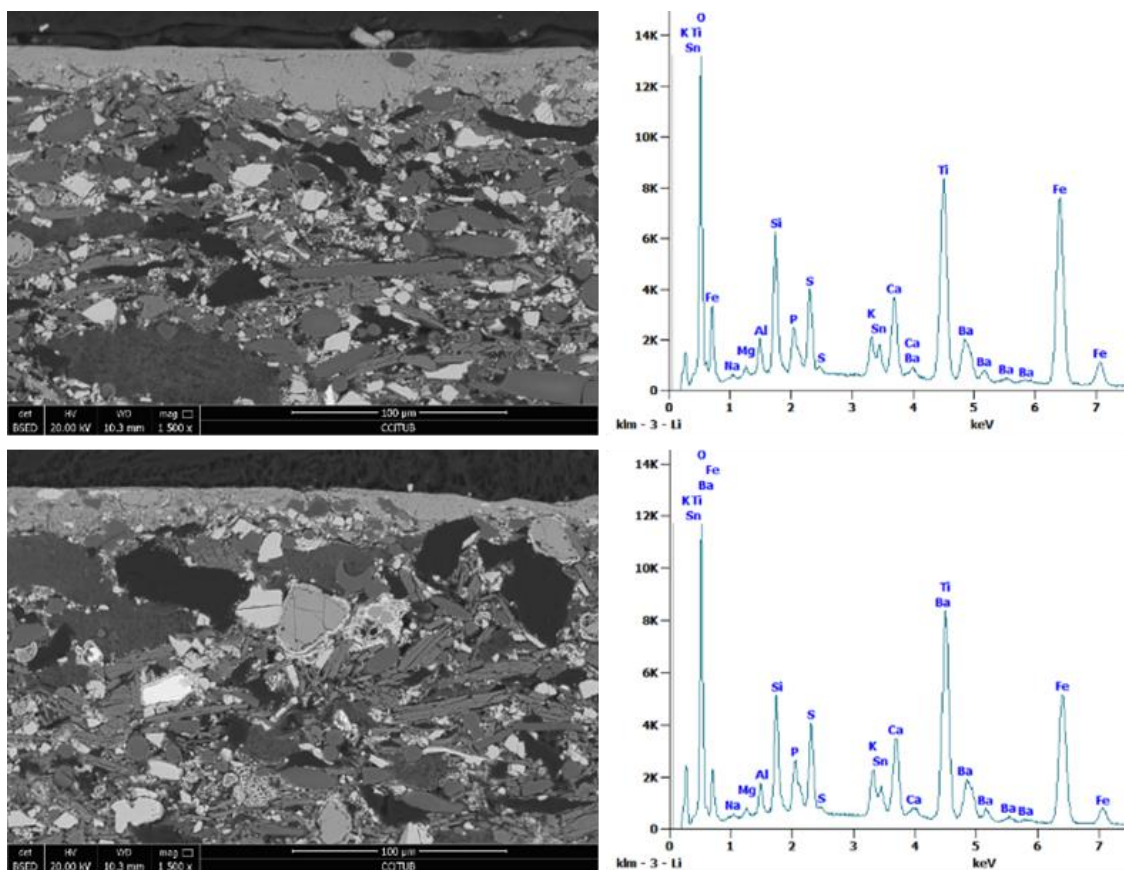
### Caracterización de F4 (Compuesto de FeS y SnS)

En la Figura 4.62 se puede ver que la superficie de trabajo de la pastilla de freno F4 es homogénea y está cubierta por una capa discontinua.



**Figura 4.62.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F4 - Compuesto de FeS y SnS tras el test J2522. Los círculos blancos muestran partículas de sulfuro de estaño y compuesto sin oxidar y los cuadrados muestran el sulfuro de hierro oxidado.

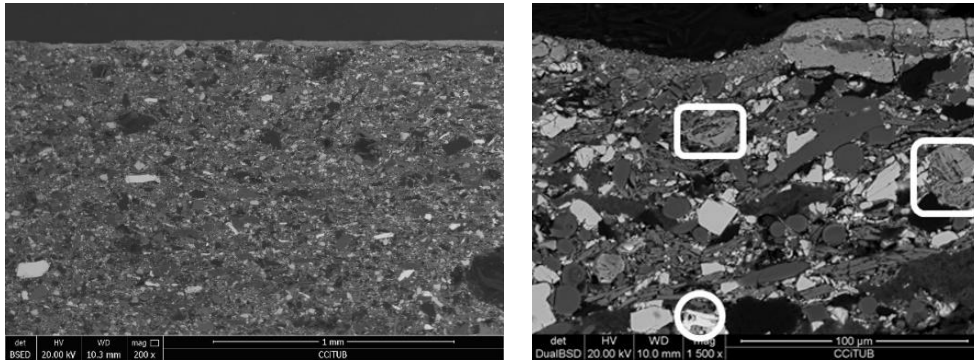
La Figura 4.63 muestra la superficie de trabajo de F4 donde se puede ver la superficie de la capa de transferencia tiene un espesor medio de 37 µm. Los EDS muestran que los elementos predominantes en la capa son los mismos que en F3.



**Figura 4.63.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F4 - Compuesto de FeS y SnS tras el test J2522 y EDS de la capa de transferencia.

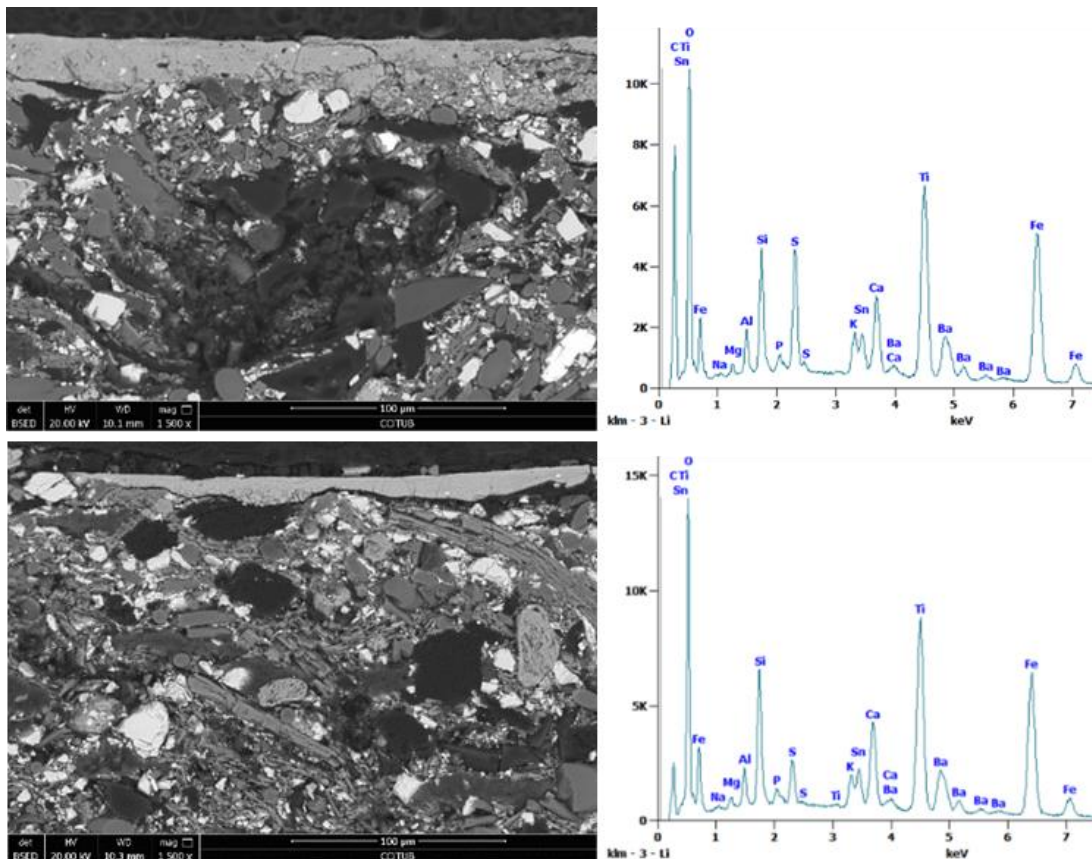
### Caracterización de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

En la Figura 4.64 se puede ver que la superficie de trabajo de la pastilla de freno F5 es homogénea y está cubierta por una capa continua. Además, también se detectan partículas de óxido de hierro.



**Figura 4.64.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F5 - Mezcla mecánica de FeS y SnS tras el test J2522. Los círculos blancos muestran partículas de sulfuro de estaño sin oxidar y los cuadrados muestran el sulfuro de hierro oxidado.

En la Figura 4.65 se muestra la superficie de trabajo de la pastilla de freno F5 donde se puede ver que la capa tiene un espesor medio de 28 µm. Como se ve en los EDS, los elementos presentes en la capa de transferencia son los mismos que en F3 y F4.



**Figura 4.65.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F5 - Mezcla mecánica de FeS y SnS tras el test J2522 y EDS de la capa de transferencia.

La Tabla 4.7 muestra un resumen de las propiedades de las capas de transferencia formadas sobre la superficie de las pastillas de freno tras el ensayo SAE J2522.

**Tabla 4.7.** Propiedades de las capas de transferencia formadas en el ensayo SAE J2522 usando la misma formulación, pero diferentes sulfuros metálicos. (\*= Espesor  $\leq 25\mu\text{m}$ , \*\*=  $25\mu\text{m} \geq$  Espesor  $\leq 50\mu\text{m}$ ).

Código	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Continuidad
F0 (sin sulfuro metálico)	**	Discontinua
F1 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )	**	Continua
F2 (FeS)	*	Continua
F3 (SnS)	**	Discontinua
F4 (Compuesto FeS y SnS)	**	Discontinua
F5 (Mezcl. mecánica FeS y SnS)	**	Continua

La Tabla 4.8 muestra una clasificación, en función del porcentaje en peso, de los elementos detectados en las capas de transferencia de las pastillas de freno después del ensayo SAE J2522.

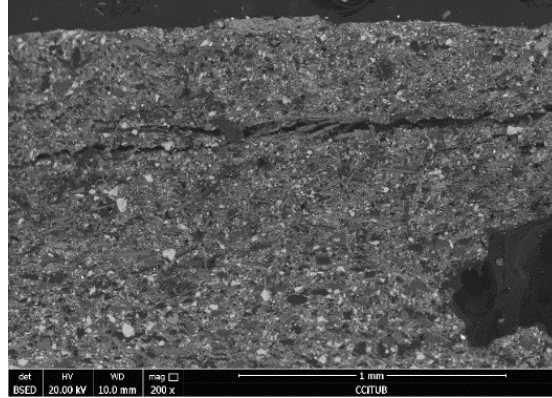
**Tabla 4.8.** Clasificación de los elementos detectados en las capas de transferencia de las pastillas de freno.

Código	Elementos principales ( $x > 15\%$ )	Elementos secundarios ( $15 \geq x \geq 5\%$ )	Elementos minoritarios ( $x < 5\%$ )
F0 (sin sulfuro metálico)	Fe, Ba	O, Si, S, Ca, Ti	Al, K, C
F1 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )	Fe, Ba	O, Si, S, Ti	Al, K, Sb, C, Mg
F2 (FeS)	Fe, Ba	O, Ti	Al, Si, S, C, Ca
F3 (SnS)	Fe, Ba, O	S, Ti, Sn	Al, K, Na, Si, P, Ca
F4 (Compuesto FeS y SnS)	Fe, Ba, O	Ti	Al, K, Na, Si, P, S Ca, Sn
F5 (Mezcla mecánica FeS y SnS)	Fe, Ba, O	Si, Ca, Ti	Al, K, Na, S, P, Mg, Sn

### 4.5.2.3. Pastillas de freno SAE J2707

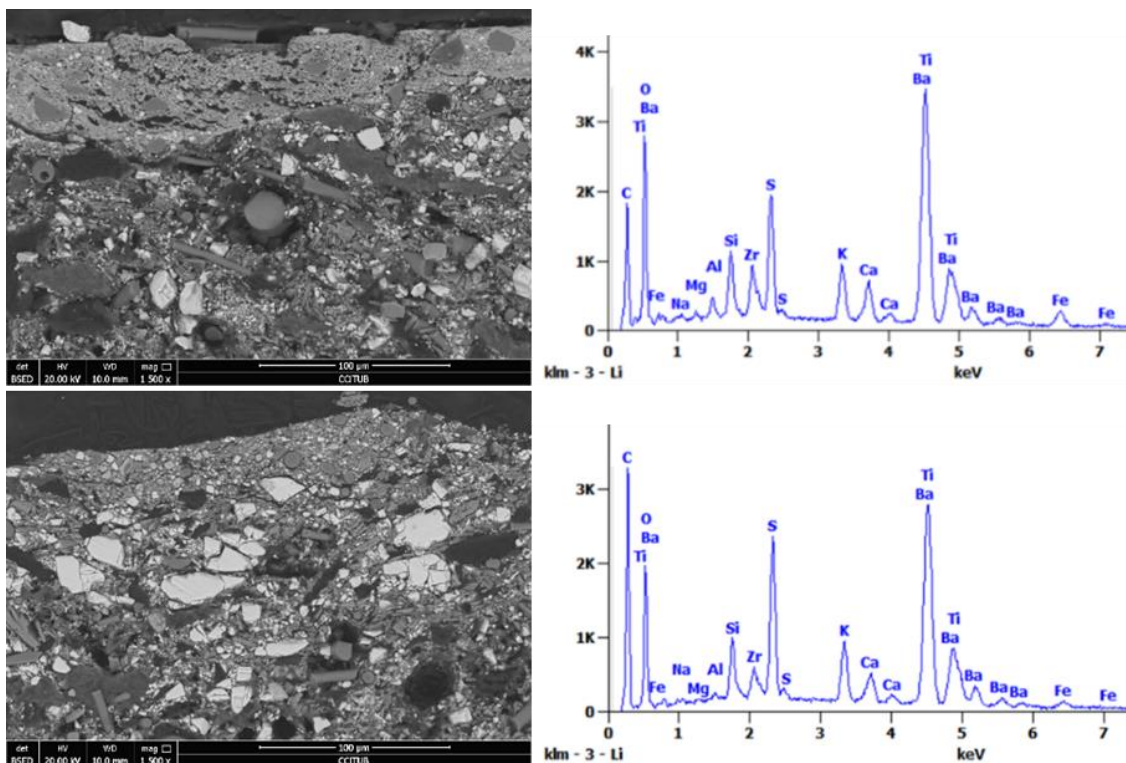
#### Caracterización de F0 (sin sulfuro metálico)

Como se puede ver en la Figura 4.66, la superficie de trabajo de la pastilla de freno F0 es muy heterogénea y tiene una capa de transferencia muy discontinua.



**Figura 4.66.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F0 - Sin sulfuro metálico tras el test J2707.

La Figura 4.67 muestra la superficie de trabajo de F0 donde se puede ver una capa de transferencia en la superficie de trabajo que tiene un grosor medio  $>35 \mu\text{m}$ . Los EDS muestran que los elementos predominantes en la capa son: Fe, O, Ba, S, Si, Ti, K, Al, Ca, Zr y Mg.

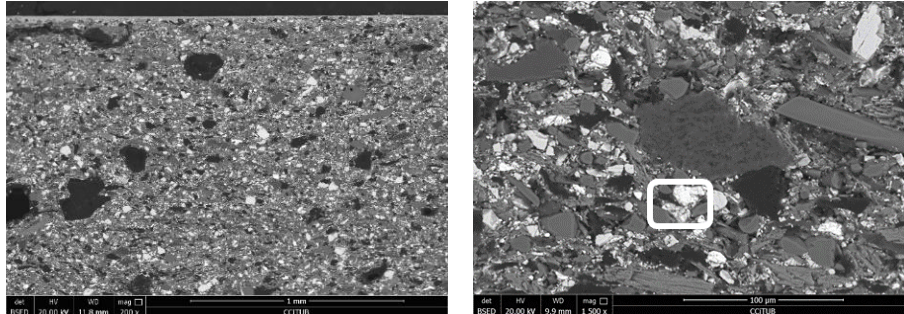


**Figura 4.67.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F0 - Sin sulfuro metálico tras el test J2707 y EDS de la capa de transferencia.



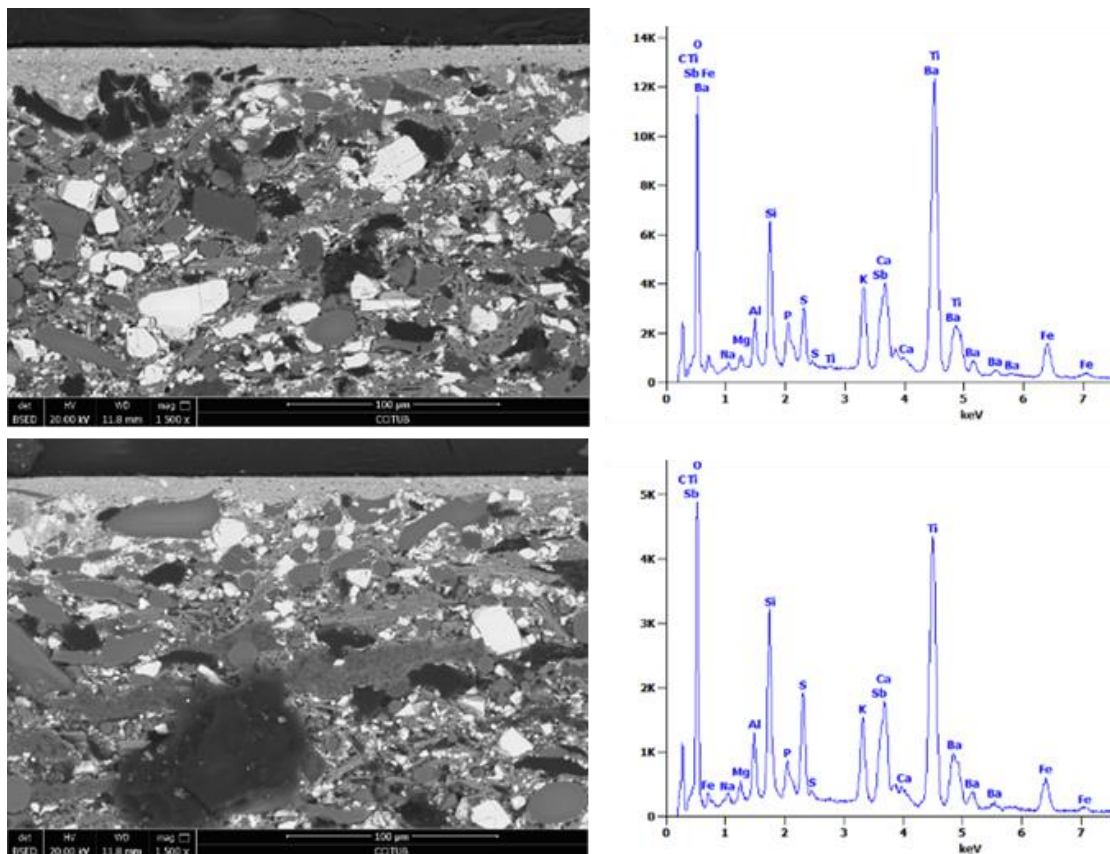
### Caracterización de F1 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )

En la Figura 4.68 se presenta la sección transversal de la pastilla de freno F1, donde se puede ver que la superficie de trabajo es homogénea y está cubierta completamente por la capa de transferencia. Además, también se detectan partículas de sulfuro de antimonio oxidadas cerca de la superficie.



**Figura 4.68.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F1 -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tras el test J2707. El recuadro blanco muestra una partícula de sulfuro metálico oxidada.

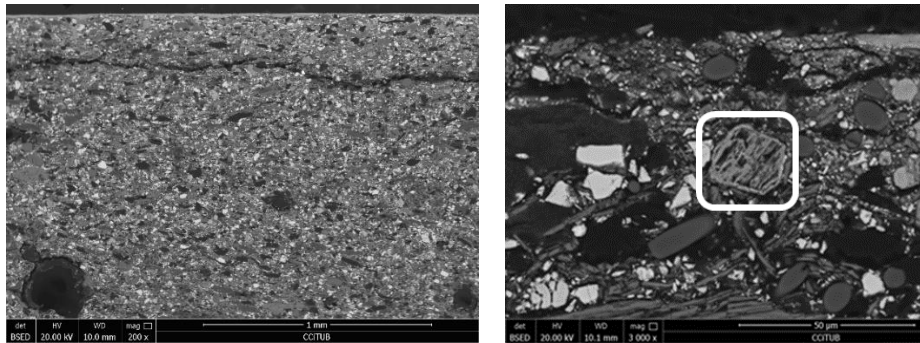
La Figura 4.69 muestra la superficie de trabajo de F1 donde se puede ver una capa de transferencia en la superficie de trabajo con un grosor aproximado de 20  $\mu\text{m}$ . Los EDS muestran que los elementos predominantes en la capa son los mismo que en la pastilla F1 del test J2522.



**Figura 4.69.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F1 -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del test J2707 y EDS de la capa de transferencia.

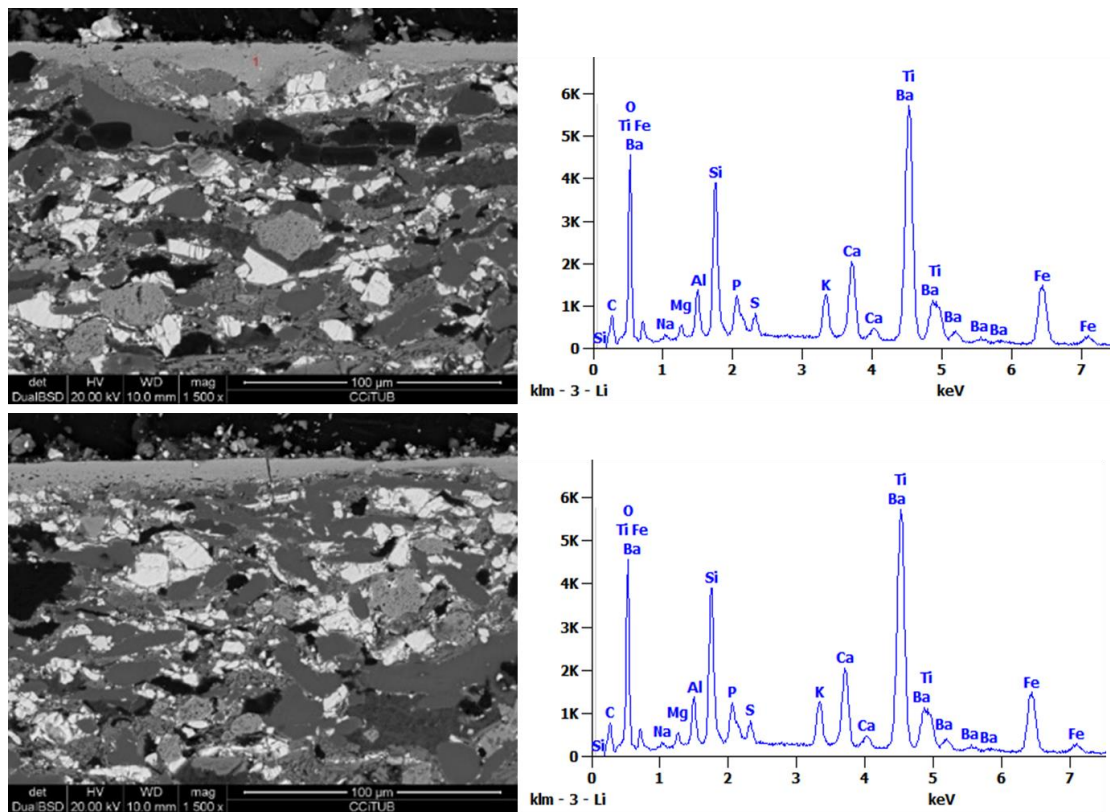
### Caracterización de F2 (FeS)

En la Figura 4.70 se puede ver que la superficie de trabajo de la pastilla de freno F0 es muy homogénea y está cubierta por una capa continua. Además, también se identifican partículas de sulfuro de hierro oxidadas.



**Figura 4.70.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F2 - FeS tras el test J2707. Los recuadros blancos indican partículas de sulfuro metálico oxidado.

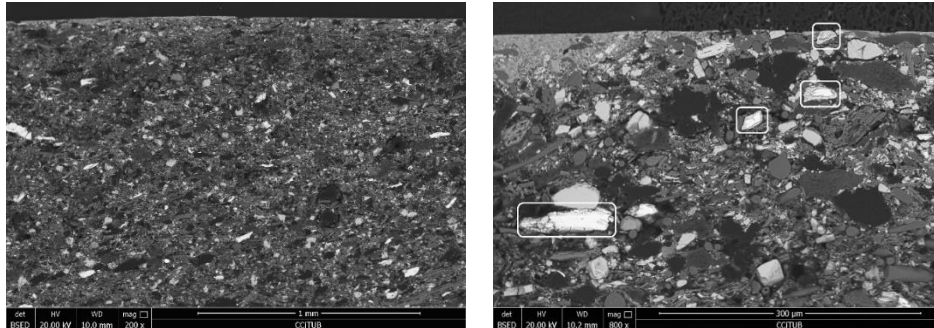
La Figura 4.71 muestra la superficie de trabajo de F2 donde se puede ver la capa de transferencia tiene un espesor medio de 19  $\mu\text{m}$  y es continua a lo largo de toda el área de trabajo. Los EDS muestran que los elementos predominantes en la capa son los mismos que en el ensayo J2522.



**Figura 4.71.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F2 - FeS del test J2707 y EDS de la capa de transferencia.

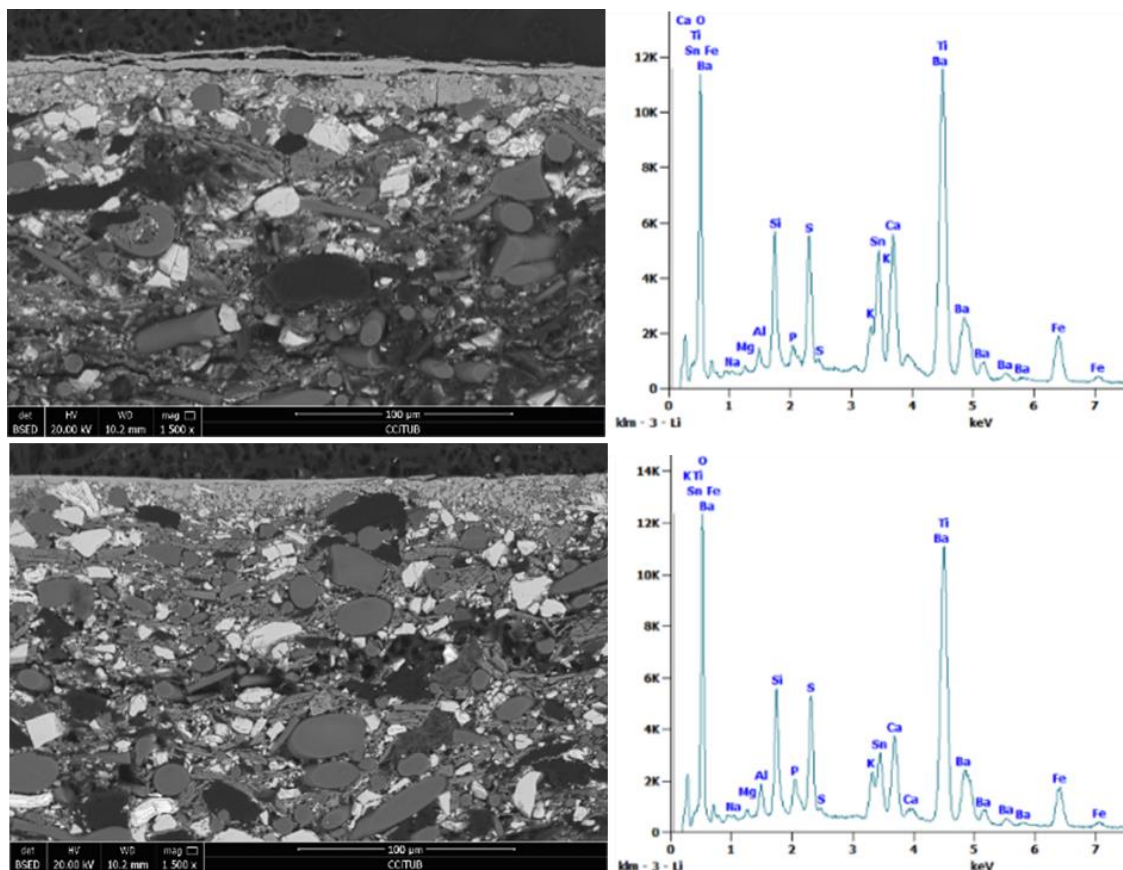
### Caracterización de F3 (SnS)

Como se puede ver en la Figura 4.72, la superficie de trabajo de la pastilla de freno F3 es homogénea y está cubierta por la capa de transferencia. También se detectan partículas de sulfuro de estaño oxidadas.



**Figura 4.72.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F3 - SnS tras el test J2707. Los recuadros blancos muestran partículas de sulfuro de estaño oxidadas.

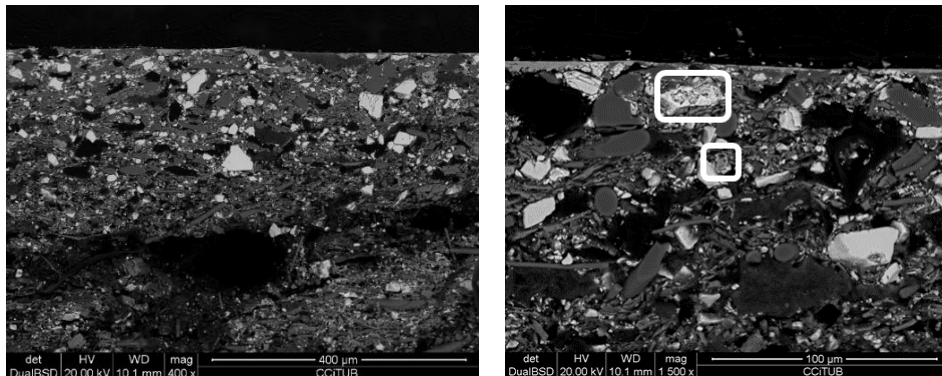
En la Figura 4.73 se presenta la superficie de trabajo de la pastilla de freno F3. Con esta formulación se observa que la superficie tiene una capa continua y con un espesor medio de 38  $\mu\text{m}$ . Como se ve en los EDS, los elementos presentes en la capa de transferencia son el Fe, O, Ba, S, Si, Ti, C, K, Al, Ca, Na, P, Mg y Sn.



**Figura 4.73.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F3 - SnS del test J2707 y EDS de la capa de transferencia.

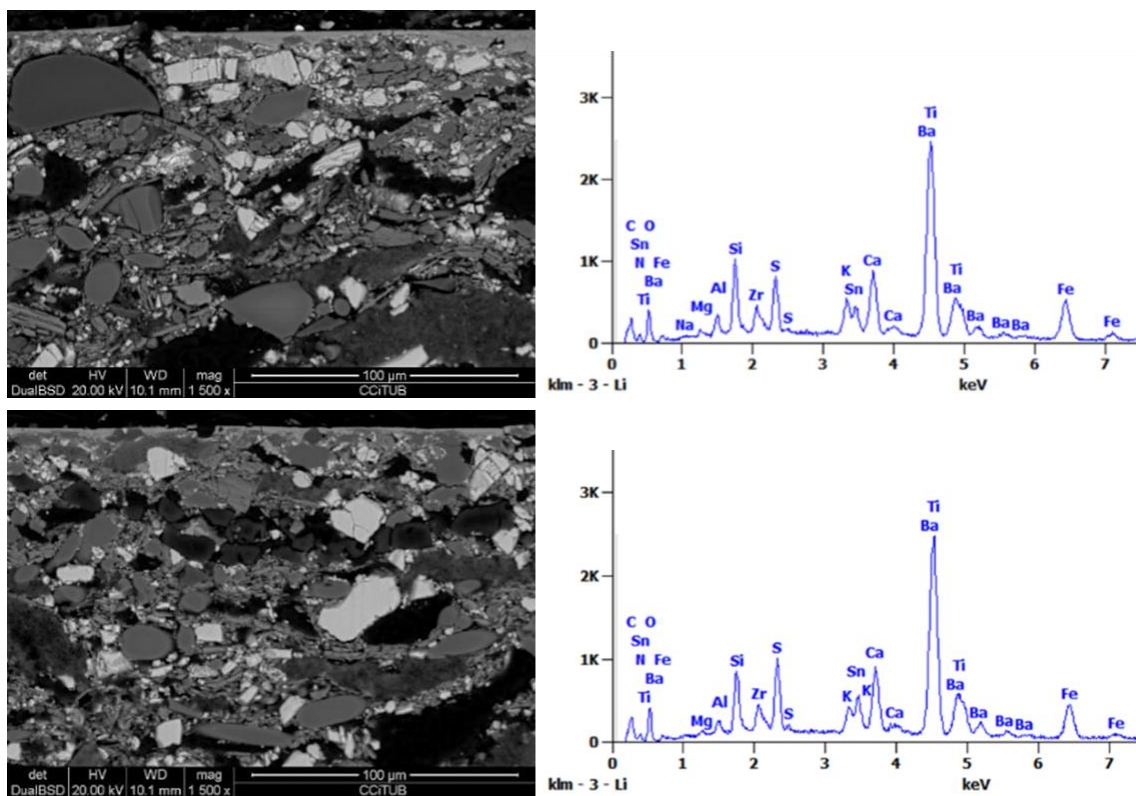
F4 (Compuesto de FeS y SnS)

En la Figura 4.74 se puede ver que la superficie de trabajo de la pastilla de freno F4 es homogénea y está cubierta por una capa discontinua.



**Figura 4.74.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F4 - Compuesto de FeS y SnS tras el test J2522. Los recuadros blancos muestran partículas de sulfuro de estaño y el sulfuro de hierro oxidadas.

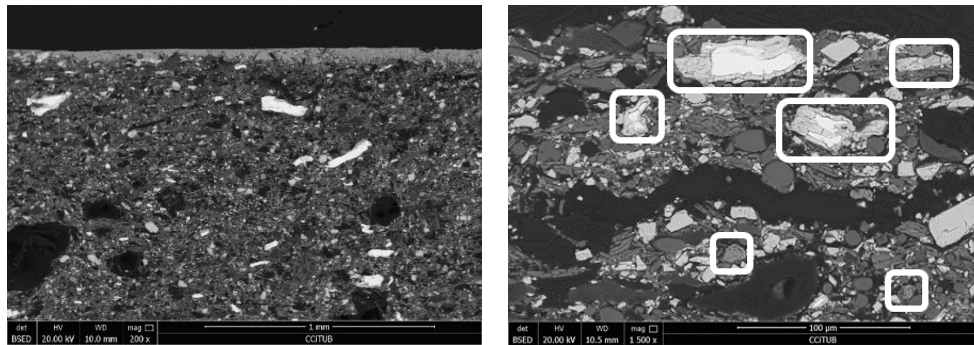
La Figura 4.75 muestra la superficie de trabajo de la F4 donde se puede ver la capa de transferencia que se forma en la superficie, la cual tiene un espesor medio de 20 μm. Los EDS muestran que los elementos predominantes en la capa son los mismos que en F3.



**Figura 4.75.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F4 - Compuesto de FeS y SnS del test J2707 y EDS de la capa de transferencia.

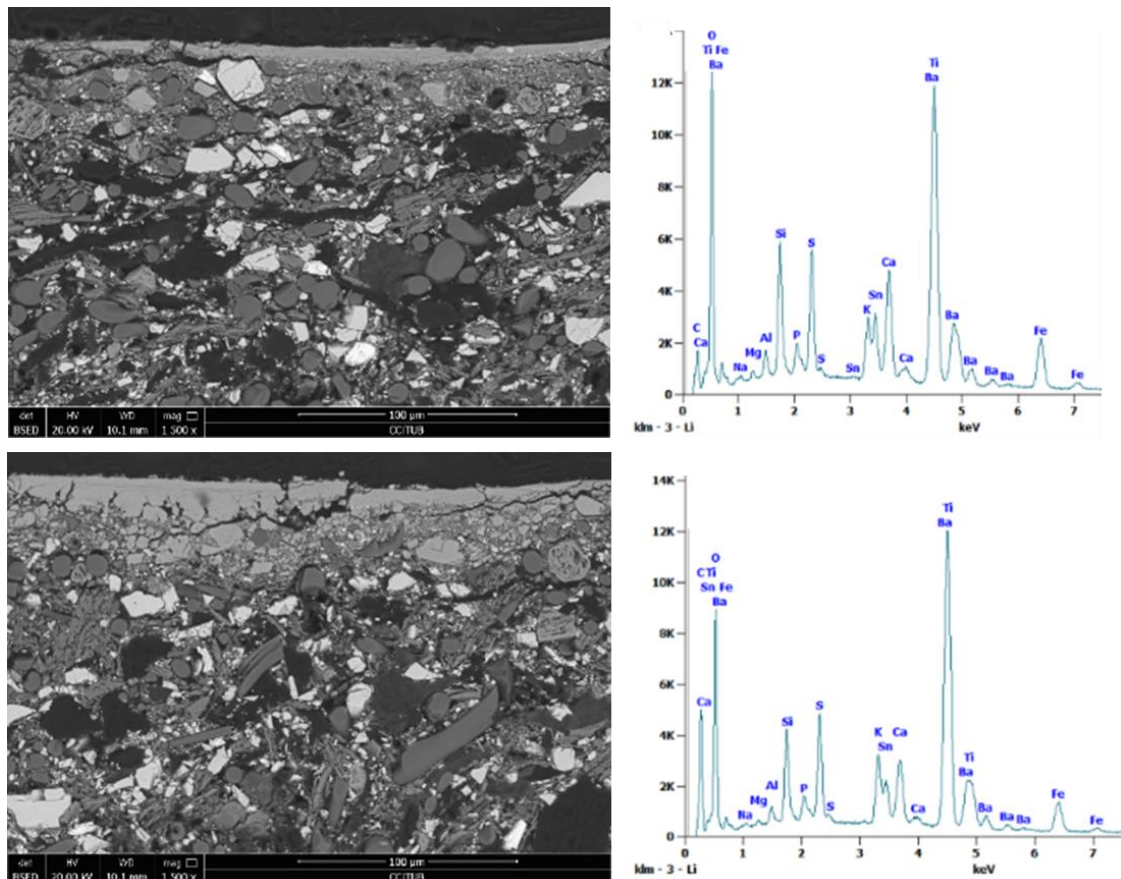
F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

En la Figura 4.76 se puede ver que la superficie de trabajo de la pastilla de freno F5 es homogénea y está cubierta por una capa continua. Además, también se detectan partículas de óxido de hierro y estaño.



**Figura 4.76.** Micrografías de la sección transversal de la pastilla de freno F4 - Compuesto de FeS y SnS tras el test J2707. Los recuadros blancos muestran partículas de sulfuro de estaño y hierro oxidadas.

En la Figura 4.77 se muestra la superficie de trabajo de la pastilla, la cual tiene una capa de transferencia con un espesor medio de 40 µm. Como se puede ver en los EDS, los elementos presentes en la capa de transferencia son los mismos que en F3 y F4.



**Figura 4.77.** Micrografías de la superficie de trabajo de la pastilla de freno F5 - Mezcla mecánica de FeS y SnS del test J2707 y EDS de la capa de transferencia.

La Tabla 4.9 muestra un resumen de las propiedades de las capas de transferencia formadas sobre la superficie de las pastillas de freno tras el ensayo SAE J2707.

**Tabla 4.9.** Propiedades de las capas de transferencia formadas en las pastillas de freno en el ensayo SAE J2707 usando la misma formulación, pero diferentes sulfuros metálicos. (\* (fina) = Espesor  $\leq 25\mu\text{m}$ , \*\* (gruesa) =  $25\mu\text{m} \geq \text{Espesor} \leq 50\mu\text{m}$ ).

Código	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Continuidad
F0 (Sin sulfuro metálico)	**	Discontinua
F1 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )	*	Continua
F2 (FeS)	*	Continua
F3 (SnS)	**	Continua
F4 (Compuesto FeS y SnS)	*	Discontinua
F5 (Mezcl. mecánica FeS y SnS)	**	Continua

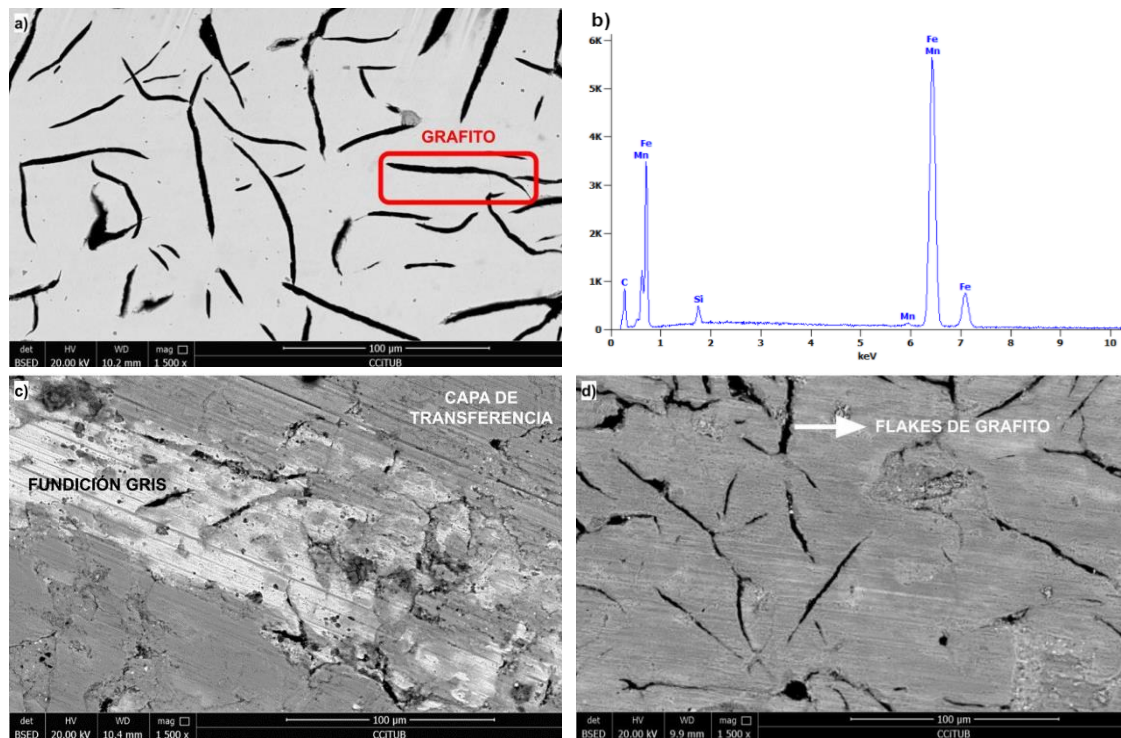
La Tabla 4.10 muestra una clasificación, en función del porcentaje en peso, de los elementos detectados en las capas de transferencia de las pastillas de freno después del ensayo SAE J2707.

**Tabla 4.10.** Clasificación de los elementos detectados en las capas de transferencia de las pastillas de freno.

Código	Elementos principales ( $x > 15\%$ )	Elementos secundarios ( $15 \geq x \geq 5\%$ )	Elementos minoritarios ( $x < 5\%$ )
F0	O, Ba, Ti	Fe, Si	Al, K, S, Si, Na, Mg, C, P, Ca
F1 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )	O, Ba, Ti	Fe, Sb, Si	Al, K, S, Si, Na, Mg, C, P, Ca
F2 (FeS)	O, Ba, Ti	Fe	Al, K, S, Si, Na, Mg, C, P, Ca
F3 (SnS)	O, Ba, Ti	Fe, Sn,	Al, K, S, Si, Na, Mg, C, P, Ca
F4 (Compuesto FeS y SnS)	O, Ba, Ti	Fe, Sn,	Al, K, S, Si, Na, Mg, C, P, Ca
F5 (Mezcla mecánica FeS y SnS)	O, Ba, Ti	Fe, Sn,	Al, K, S, Si, Na, Mg, C, P, Ca

### 4.5.3. Disco de freno

La Figura 4.78 muestra la superficie de un disco de freno nuevo y ensayado en un dinamómetro. Como se puede ver en la Figura 4.78.a, la microestructura del disco de freno de fundición gris consiste en una matriz metálica con *flakes* de grafito distribuidos homogéneamente y con orientación aleatoria. En el EDS, Figura 4.78.b, se detectan los elementos que indica la especificación del rotor Fe, C, Mn y Si. Después de un ensayo de fricción, en la superficie del rotor se pueden hallar zonas con o sin capa de transferencia como la que se muestra en la Figura 4.78.c. Las zonas con capa de transferencia corresponden a las áreas de color gris oscuro y las zonas sin capa corresponden a las áreas de color gris claro/blanco. Cuando la capa de transferencia es lo suficientemente fina los *flakes* de grafito se pueden ver en las microfotografías de la superficie del disco (Figura 4.78.d).

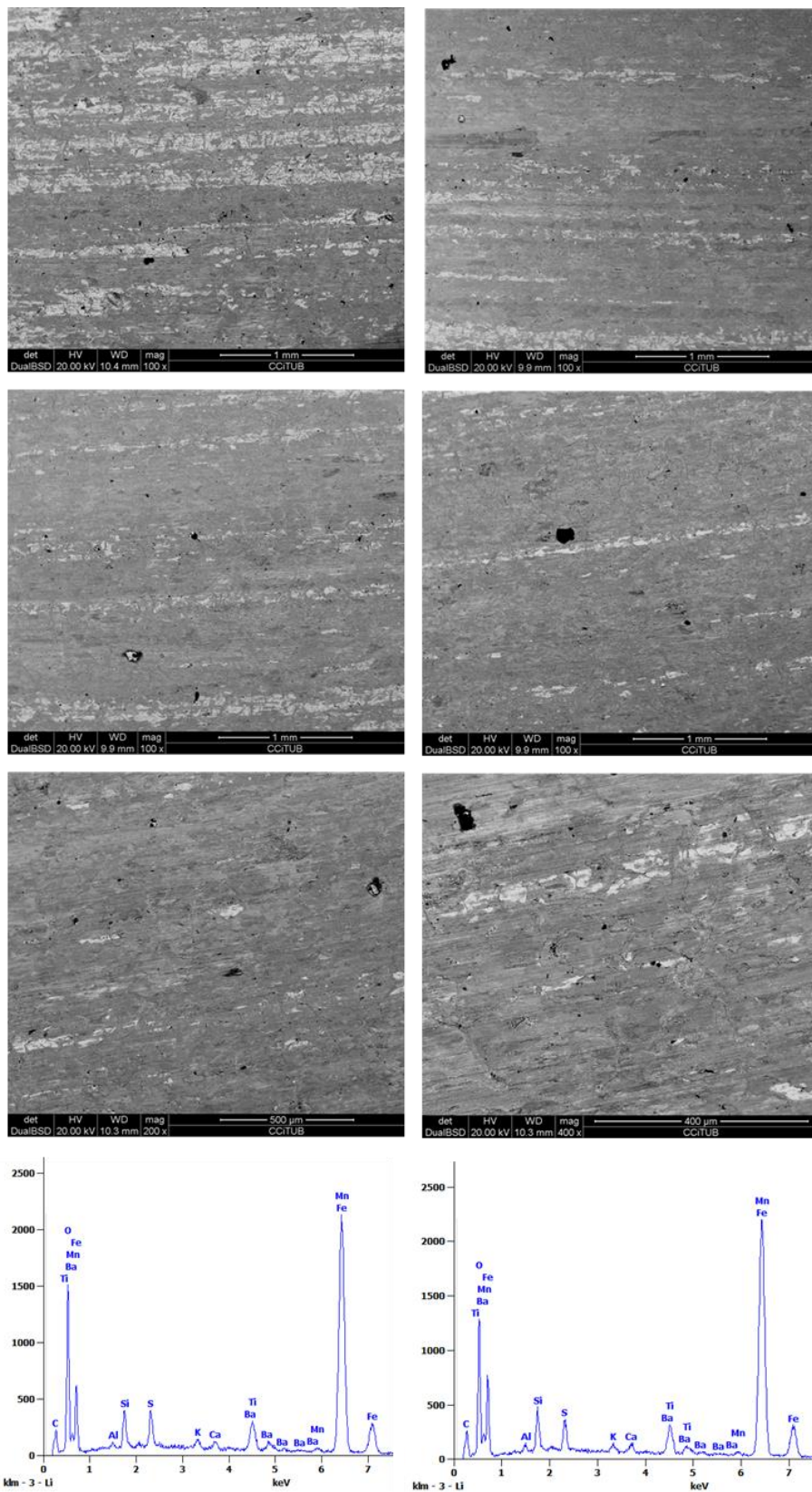


**Figura 4.78.** Superficie del disco de freno nuevo (a), con su respectivo EDS (b) y después de un ensayo dinámico (c y d).

#### 4.5.3.1. Discos de freno SAE J2522

##### Caracterización de F0 (sin sulfuro metálico)

Las microfotografías de la Figura 4.79 muestran la superficie del disco de freno de F0 después del ensayo SAE J2522. La capa de transferencia formada sobre el rotor es gruesa, ya que no se ven los *flakes* del grafito, y es discontinua. Como se ve en las imágenes, hay áreas donde han saltado trozos de capa de transferencia y se ve el disco (zonas de color gris claro). En ciertas zonas, incluso se forman canales en la capa de transferencia en la misma dirección que la de deslizamiento del disco de freno. Los elementos detectados en la superficie del disco mediante EDS son principalmente Fe y O, sin embargo, también se identifican trazas de C, Ba, S, K, Si, Mn, Al, Ti y Ca.

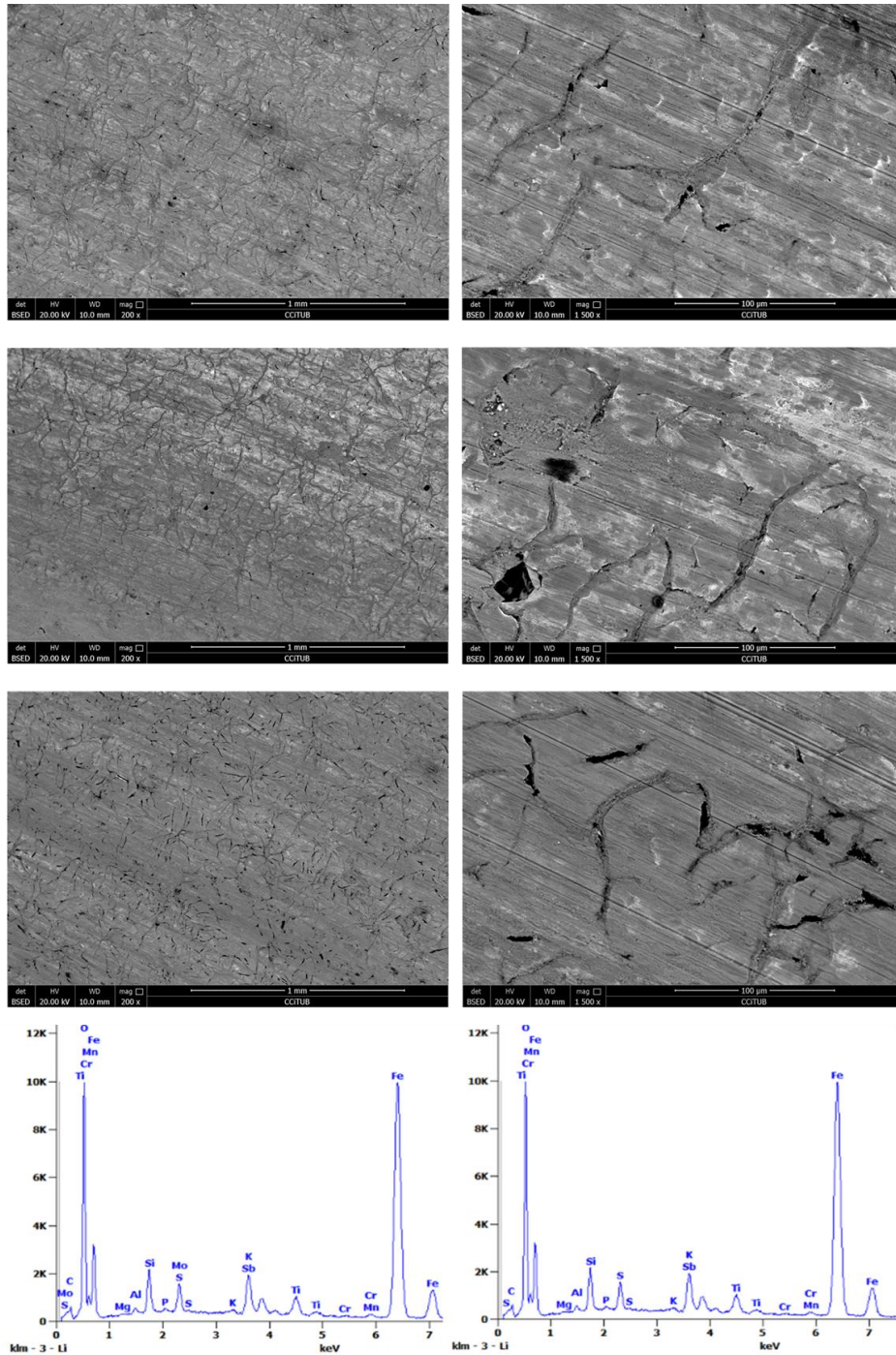


**Figura 4.79.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F0 - Sin sulfuro metálico después del test J2522.



### Caracterización de F1 ( $Sb_2S_3$ )

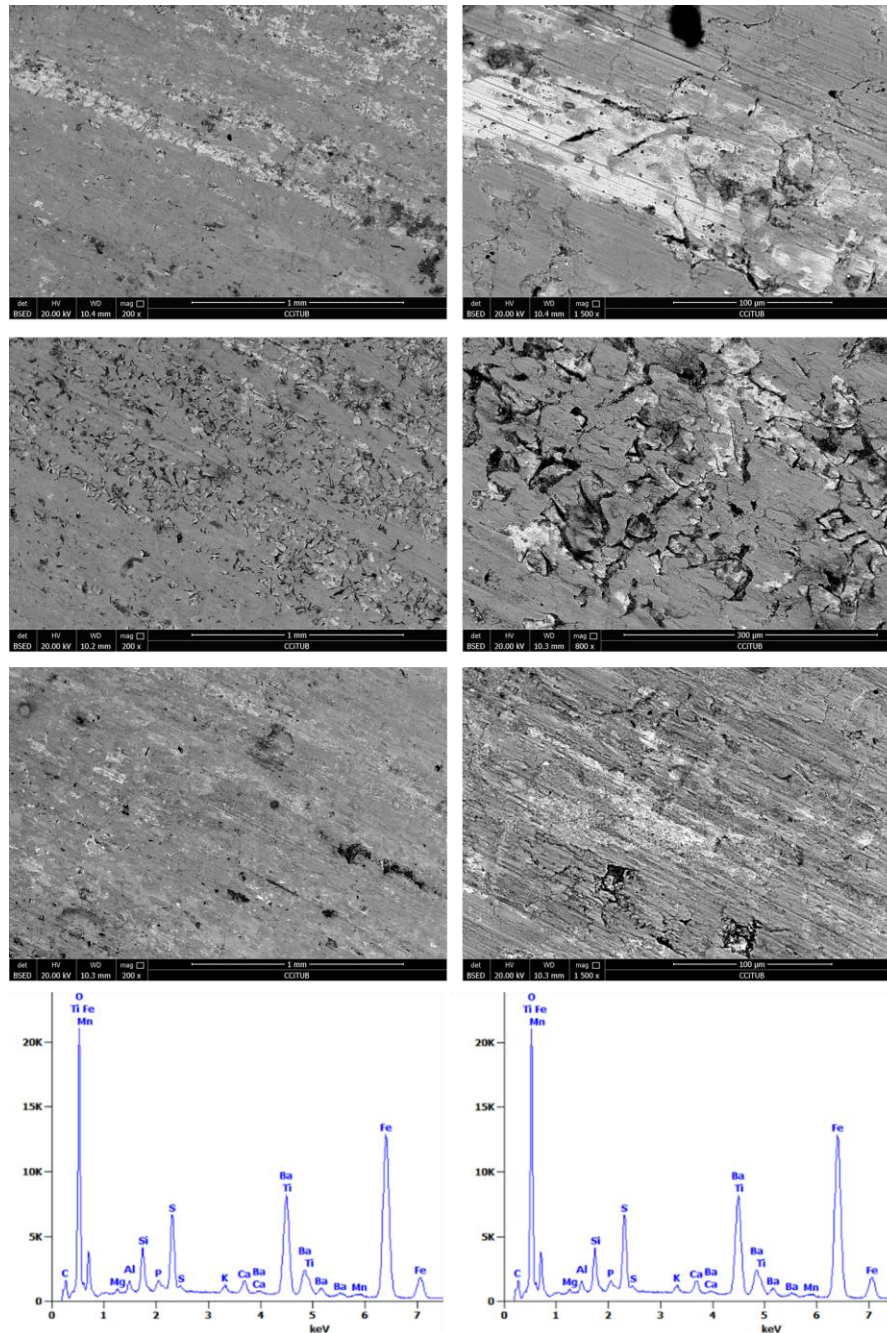
La Figura 4.80 muestra la superficie del disco de freno de F3 después del test J2522. Como se puede ver en la micrografía, la capa de transferencia es continua y cubre homogéneamente toda la superficie del rotor. Además, esta capa es fina ya que permite ver de forma muy sutil los *flakes* de grafito. El EDS muestra que los elementos presentes en la superficie del disco son los mismos que en la formulación anterior, sin embargo, también se detectan trazas de Sb.



**Figura 4.80.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F1 -  $Sb_2S_3$  después del test J2522.

### Caracterización de F2 (FeS)

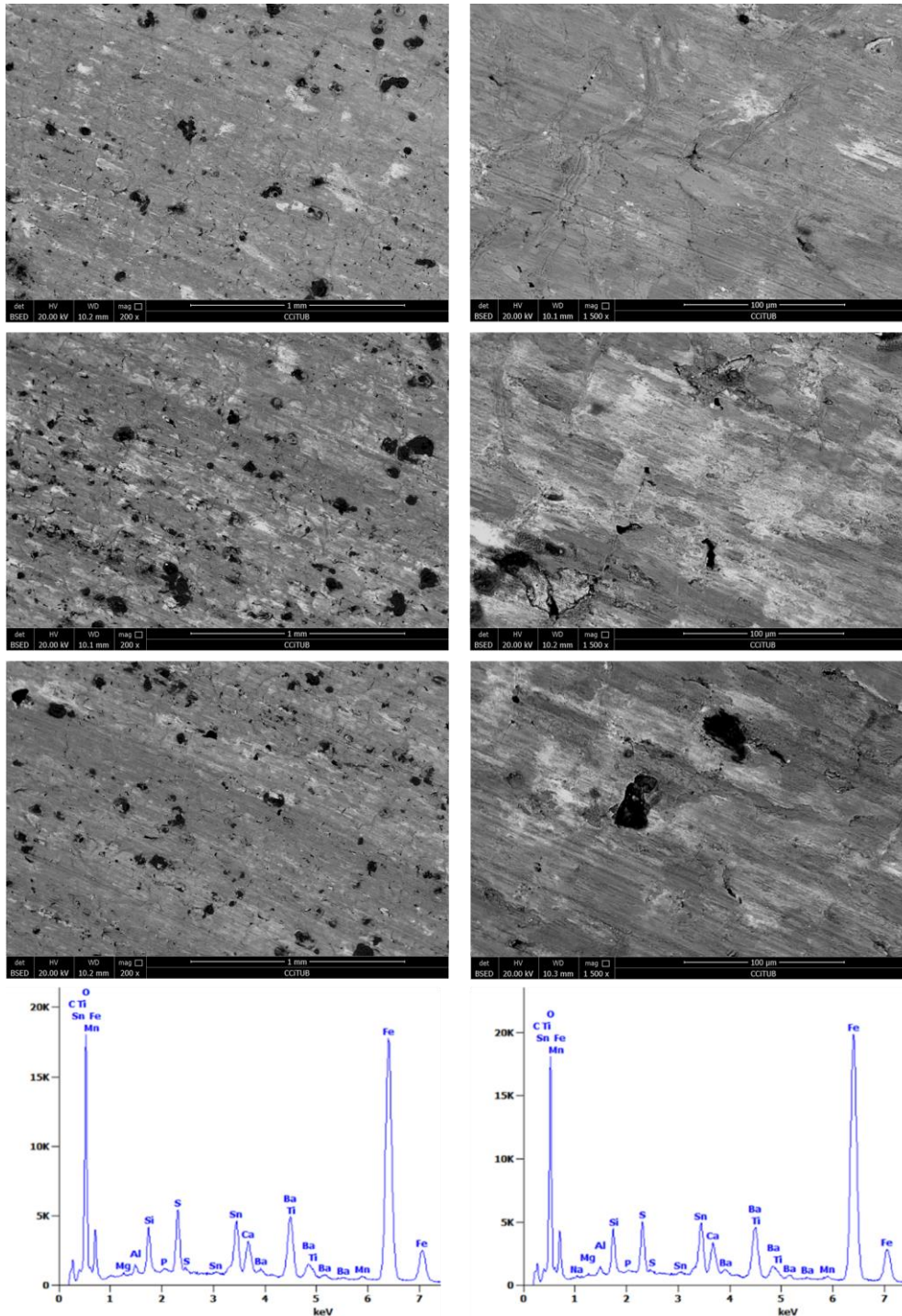
Las micrografías de la Figura 4.81 muestra la superficie del disco de freno de F2 después del ensayo SAE J2522. La capa de transferencia formada sobre el rotor es gruesa, no se ven los *flakes* del grafito, y presenta discontinuidad en ciertas zonas. Como se ve en las imágenes, hay áreas donde han saltado fragmentos de la capa de transferencia y se ve el disco (zonas de color gris claro). En ciertas zonas, incluso se forman canales en la capa en la misma dirección de deslizamiento del disco de freno. Los EDS muestran que los elementos presentes en la superficie son los mismos que en F0 donde, el Fe y O son los predominantes y el resto de elementos están presentes de forma minoritaria.



**Figura 4.81.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F2 - FeS después del test J2522.

### Caracterización de F3 (SnS)

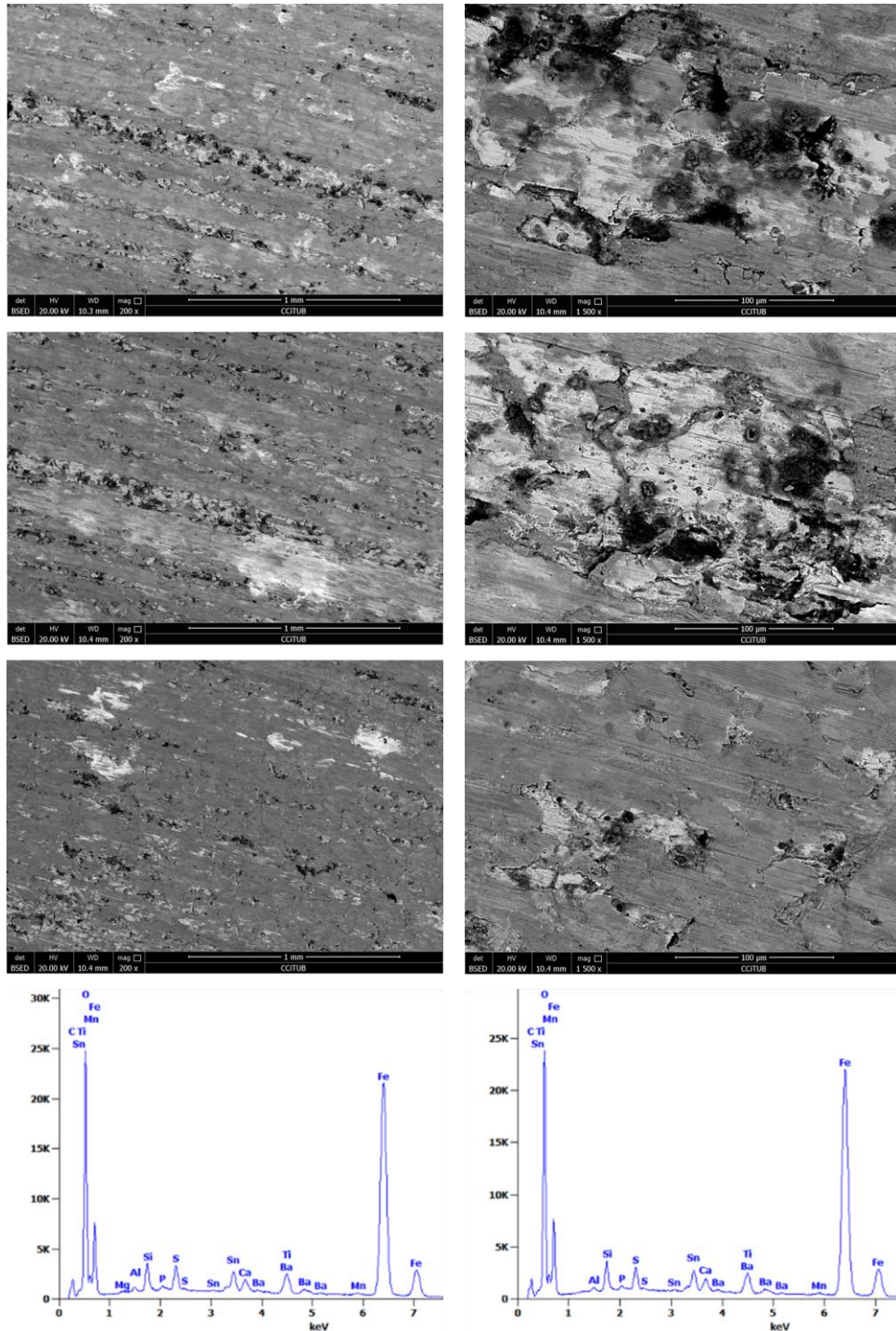
Las micrografías de la Figura 4.82 muestra la superficie del disco de freno de F3 después del ensayo SAE J2522. La capa de transferencia formada en el disco es gruesa y bastante continua. El EDS muestra que los elementos presentes en la superficie del disco son los mismos que en la formulación anterior, sin embargo, también se detectan trazas de Sn.



**Figura 4.82.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F3 - SnS después del test J2522.

### Caracterización de F4 (Compuesto de FeS y SnS)

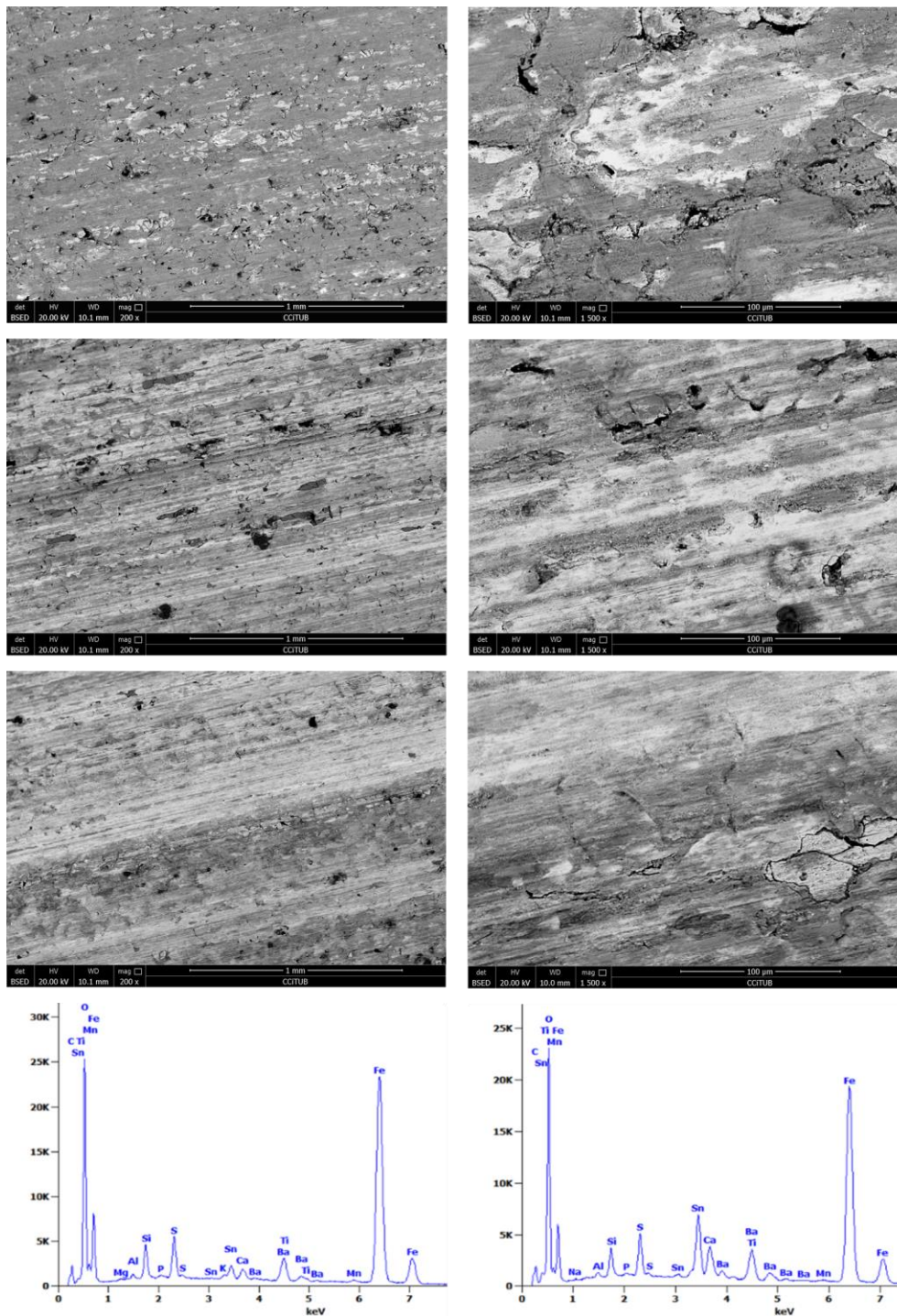
En la Figura 4.83 se presenta la superficie del disco de freno de F4 después del test J2522. Como se puede ver en las micrográficas, la capa de transferencia formada es homogénea y gruesa. Sin embargo, pese a mostrar una capa continua en casi toda la superficie, se observan zonas de disco sin cubrir (zonas grises claro). Los elementos detectados en la superficie del rotor mediante EDS son los mismos que en la formulación anterior.



**Figura 4.83.** Micrográficas y EDS de la superficie del disco de freno de F4 - Compuesto de FeS y SnS después del test J2522.

### F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

Las micrografías de la Figura 4.84 muestran la superficie del disco de freno de F5 después del ensayo SAE J2522. La capa de transferencia formada sobre el rotor es continua pero heterogénea, además, el grosor de la capa varía en función de la zona. Los elementos detectados en la superficie del disco mediante EDS son los mismos que en F3 y F4.



**Figura 4.84.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F5 - Mezcla mecánica de FeS y SnS después del test J2522.

La Tabla 4.11 muestra un resumen de las propiedades de las capas de transferencia formadas sobre la superficie de los discos de freno tras el ensayo SAE J2522.

**Tabla 4.11.** Propiedades de las capas de transferencias formadas sobre la superficie de los discos de freno en el ensayo SAE J2522 usando la misma formulación, pero diferentes sulfuros metálicos. (\* (fina) = se ve el grafito, \*\* (gruesa) = no se ve el grafito, \*\*\* (fina/gruesa)).

Código	Espesor	Continuidad
F0 (sin sulfuro metálico)	**	Discontinua
F1 (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	*	Continua
F2 (FeS)	**	Discontinua
F3 (SnS)	**	Continua
F4 (Compuesto FeS y SnS)	**	Continua
F5 (Mezcl. mecánica FeS y SnS)	**	Continua

La Tabla 4.12 muestra una clasificación, en función del porcentaje en peso, de los elementos detectados en la superficie de los discos de freno después del ensayo SAE J2522.

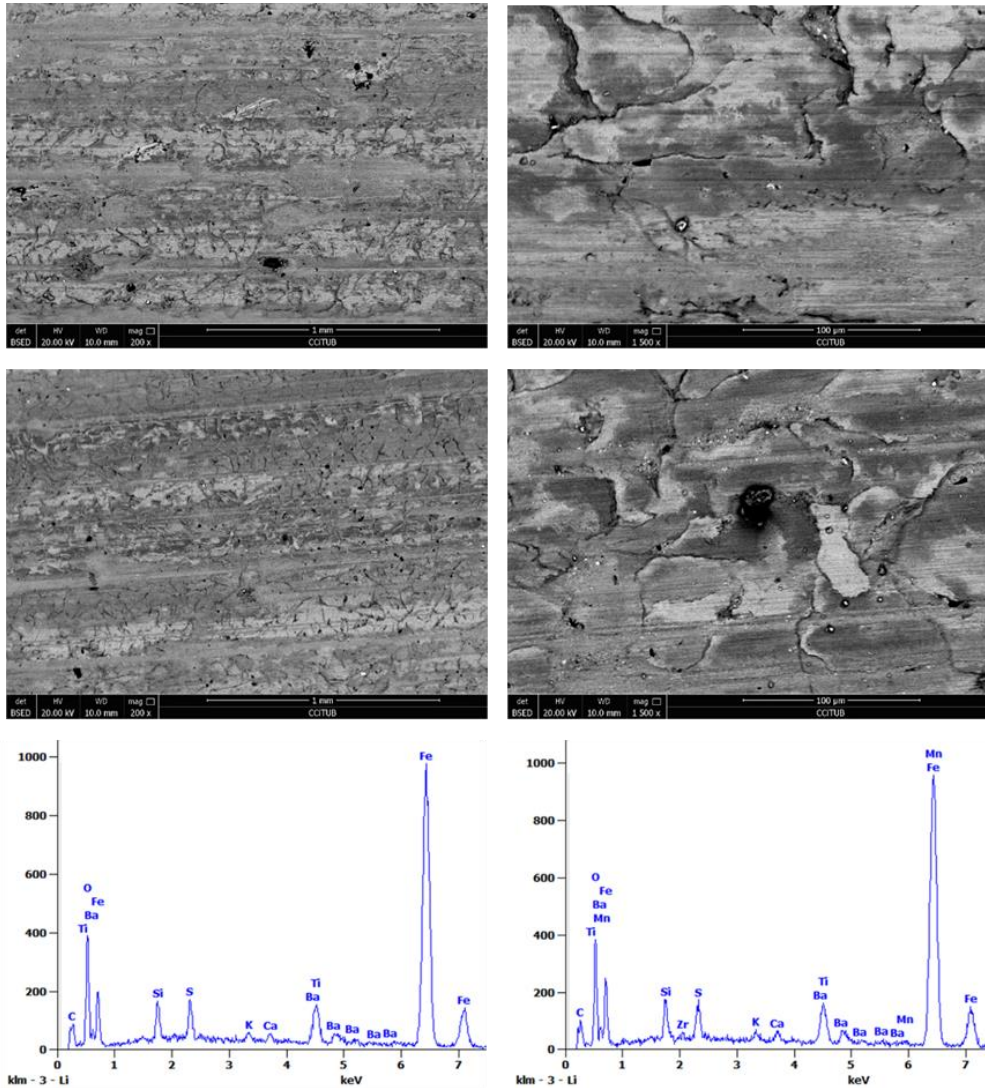
**Tabla 4.12.** Clasificación de los elementos detectados en la superficie de los discos de freno tras el ensayo SAE J2707.

Código	Elementos principales (x>15%)	Elementos secundarios (15≥x≥5%)	Elementos minoritarios (x<5%)
F0 (sin sulfuro metálico)	Fe, O		Si, C, Ba, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg
F1 (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	Fe, O	Sb	Si, C, Ba, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg
F2 (FeS)	Fe, O		Si, C, Ba, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg
F3 (SnS)	Fe, O	Sn	Si, C, Ba, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg
F4 (Compuesto FeS y SnS)	Fe, O		Si, C, Ba, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg, Sn
F5 (Mezcla mecánica FeS y SnS)	Fe, O	Sn	Si, C, Ba, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg

### 4.5.3.2. Discos de freno SAE J2707

#### Caracterización de F0 (sin sulfuro metálico)

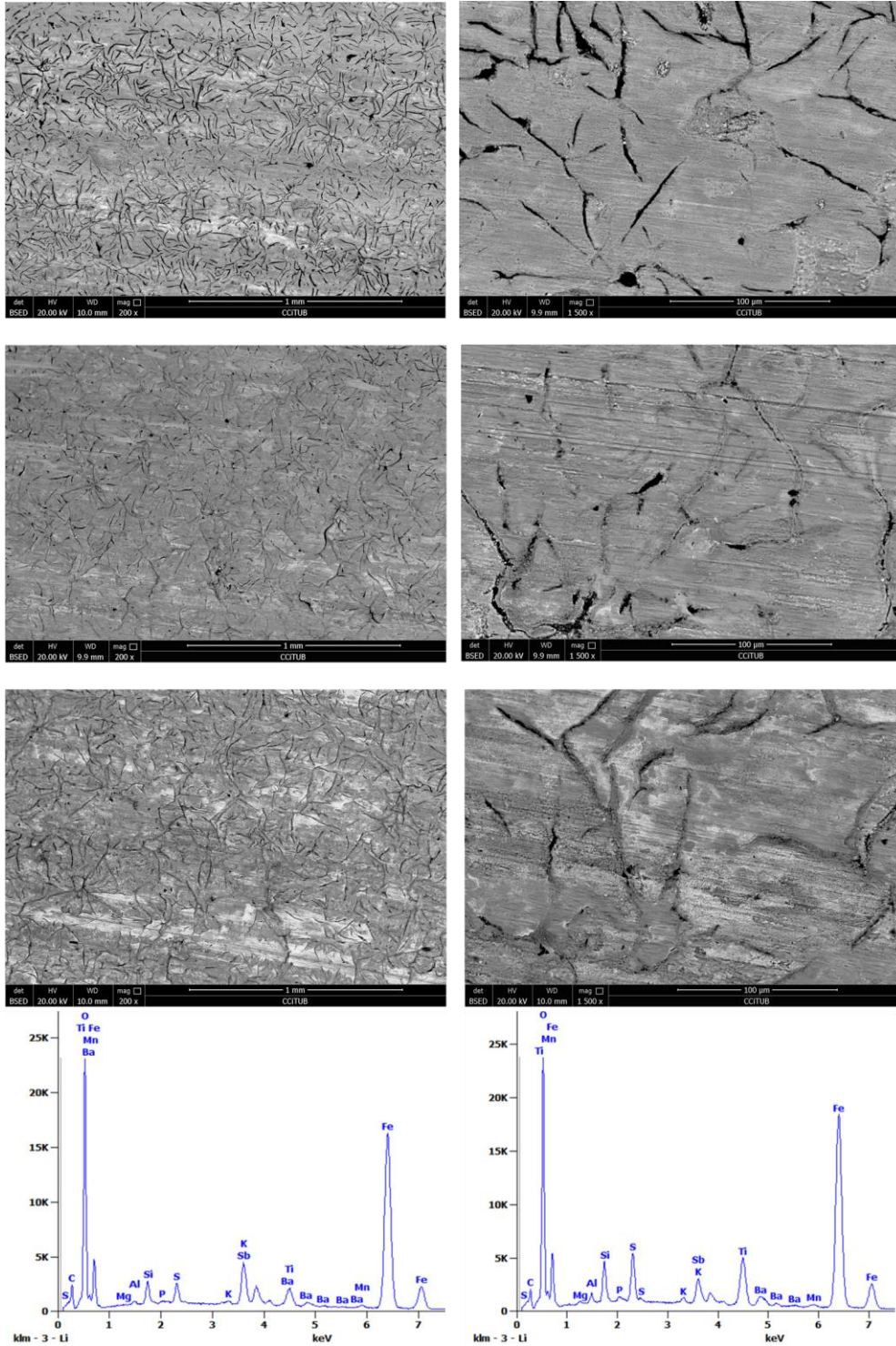
Las micrografías de la Figura 4.85 muestra la superficie del disco de freno de F0 después del ensayo SAE J2707. La capa de transferencia heterogénea y discontinua. Los elementos detectados en la superficie del disco mediante EDS son principalmente Fe y O, sin embargo, también se identifican trazas de C, Ba, S, K, Si, Mn, Al, Ti y Ca.



**Figura 4.85.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F0 - Sin sulfuro metálico después del test J2707.

### Caracterización de F1 ( $Sb_2S_3$ )

En la Figura 4.86 se muestra la superficie del disco de freno de F1 después del test J2707, la cual está cubierta completamente por una capa de transferencia continua y fina que permite ver perfectamente los *flakes* de grafito del disco. Como se puede ver en los EDS, los elementos presentes en la superficie del disco son los mismos que en F1 del ensayo SAE J2522.



**Figura 4.86.** Micrográficas y EDS de la superficie del disco de freno de F1 -  $Sb_2S_3$  después del test J2707.



### Caracterización de F2 (FeS)

Las microfotografías de la Figura 4.87 muestran la superficie del disco de freno de F2 después del ensayo SAE J2707. La capa de transferencia formada en el disco es discontinua y su espesor varía a lo largo de toda la superficie, se encuentran tanto zonas con capa gruesa como con capa fina. Los EDS indican que los elementos presentes en la superficie son los mismos que los de la pastilla con esta formulación en el ensayo SAE J2522.

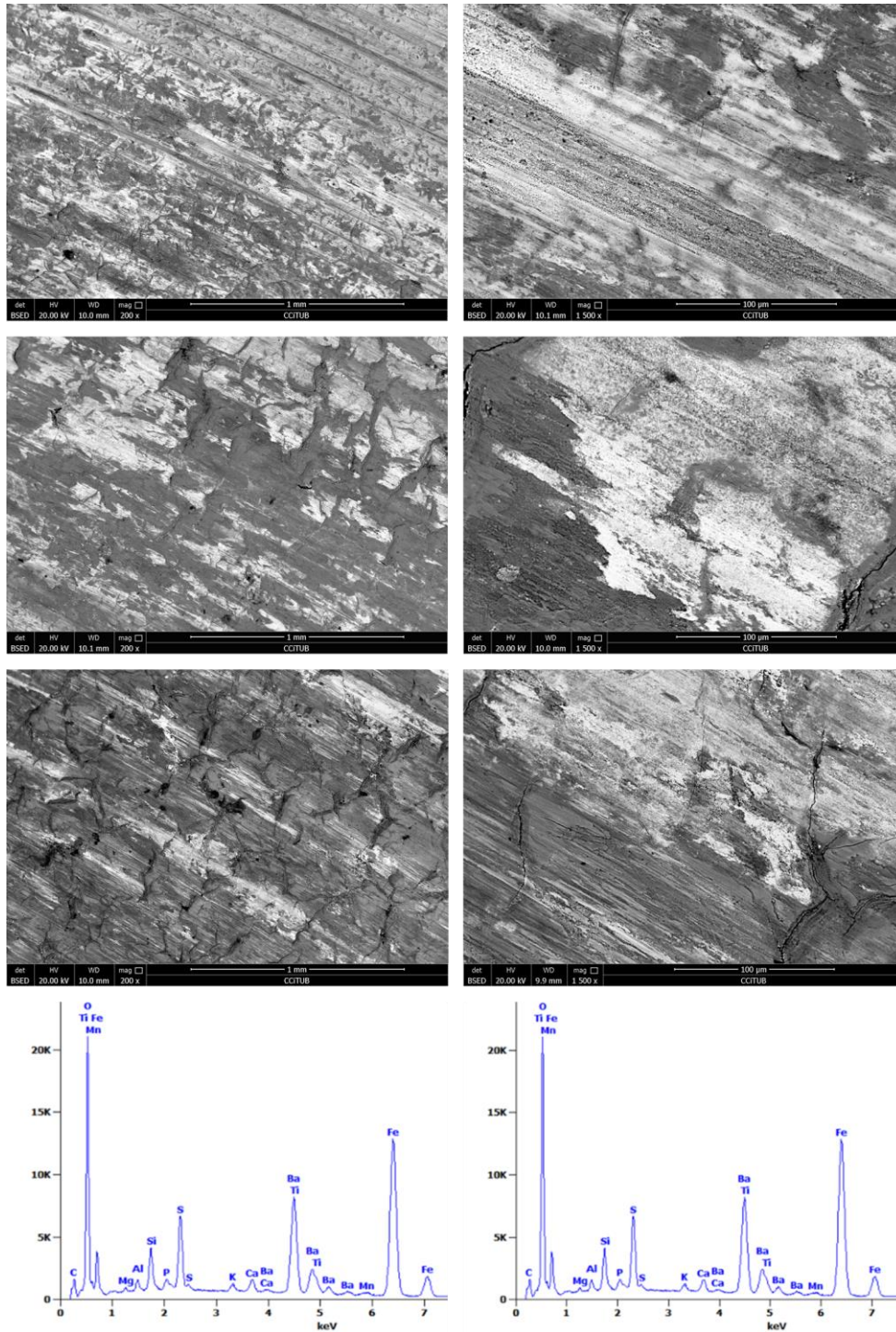
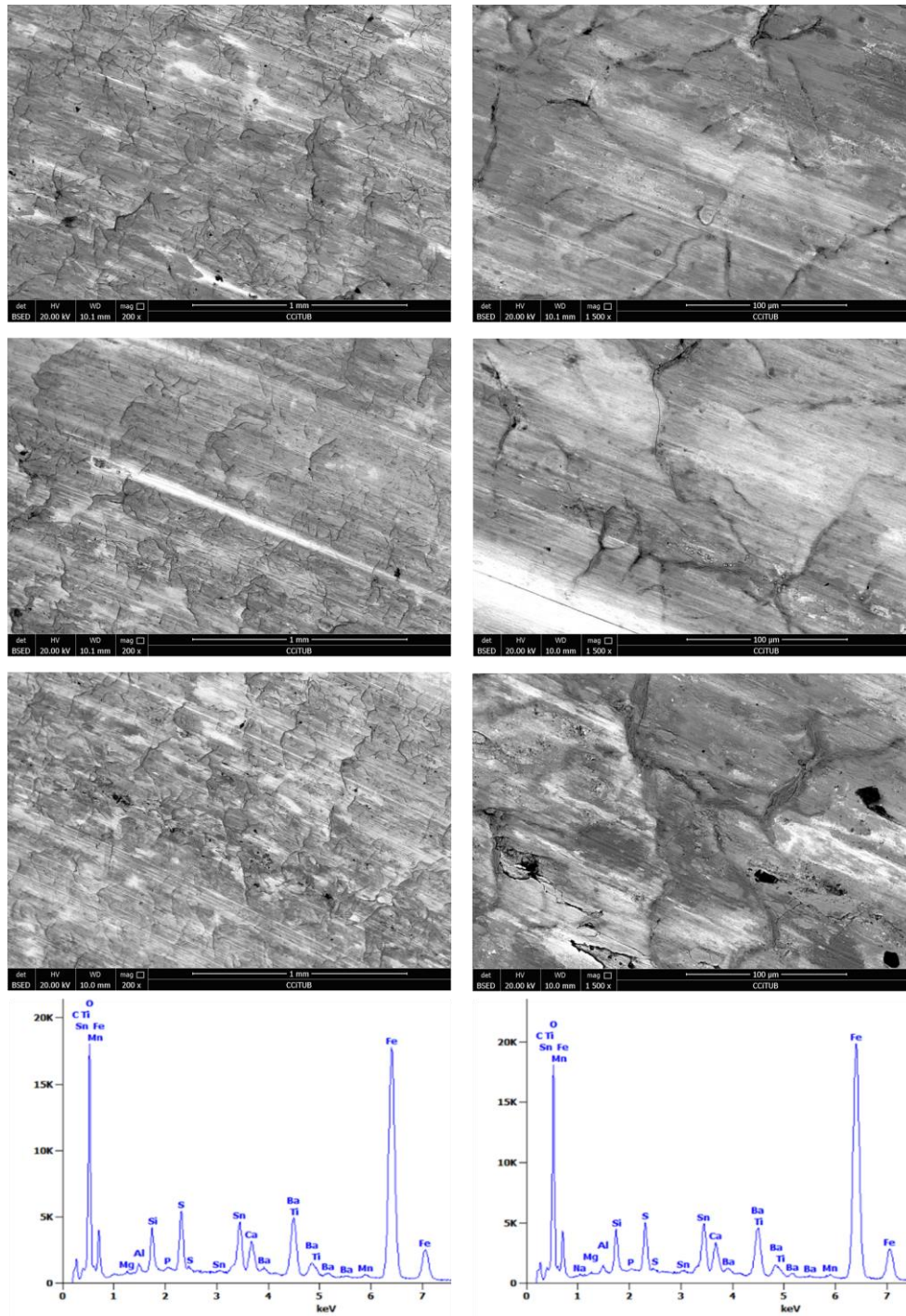


Figura 4.87. Microfotografías y Superficie del disco de freno de F2 - FeS después del test J2707.

### Caracterización de F3 (SnS)

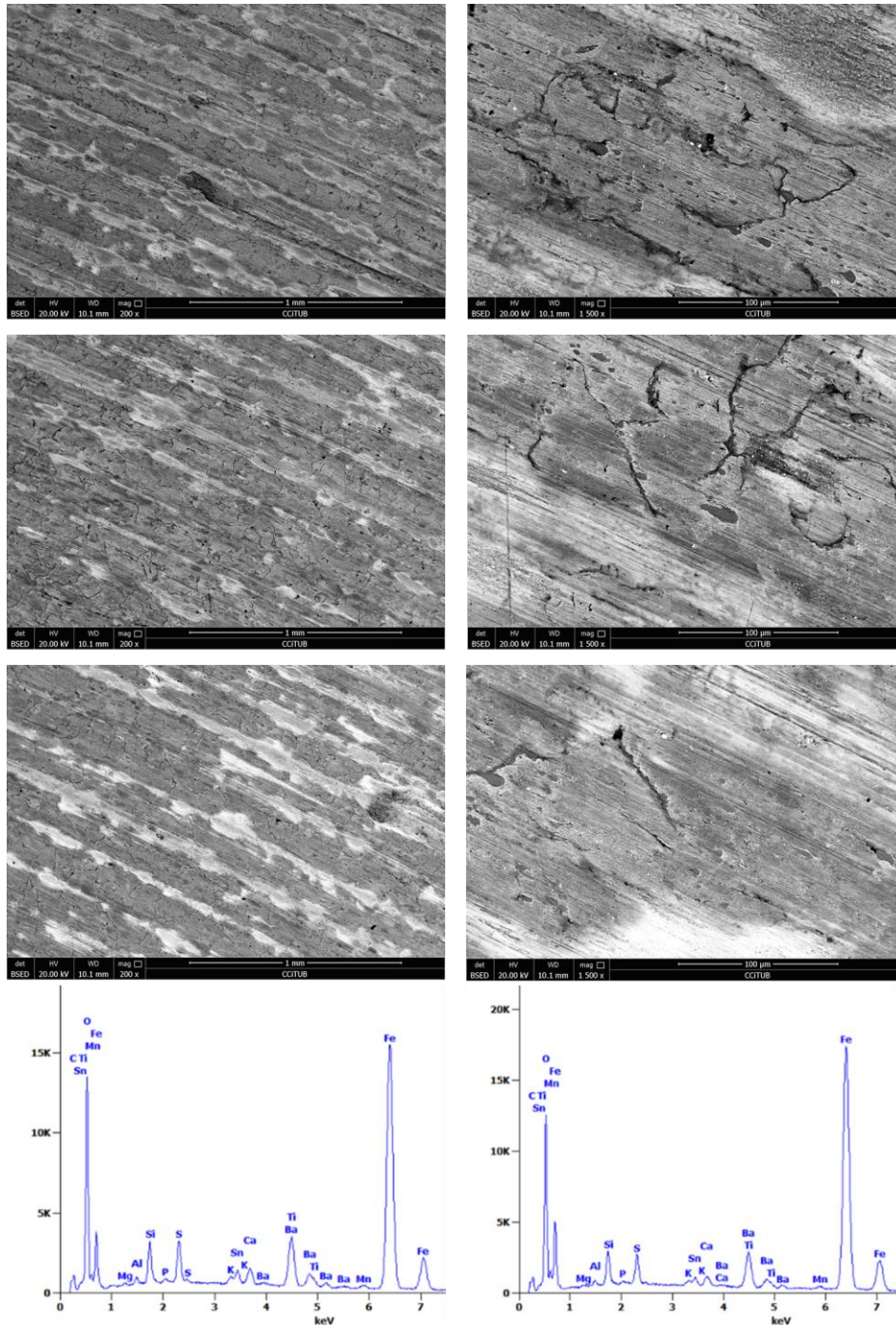
Las micrografías de la Figura 4.88 muestran la superficie del disco de freno de F3 después del ensayo SAE J2707. La capa formada sobre el rotor es homogénea y fina, se pueden ver los *flake* del grafito. No obstante, aunque la capa es continua en casi toda la superficie, se han encontrado zonas donde es discontinua y se forman canales. Los elementos detectados en la superficie del disco mediante EDS son los mismos que en F3 del test SAE J2522.



**Figura 4.88.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F3 - SnS después del test J2707.

#### F4 (Compuesto de FeS y SnS)

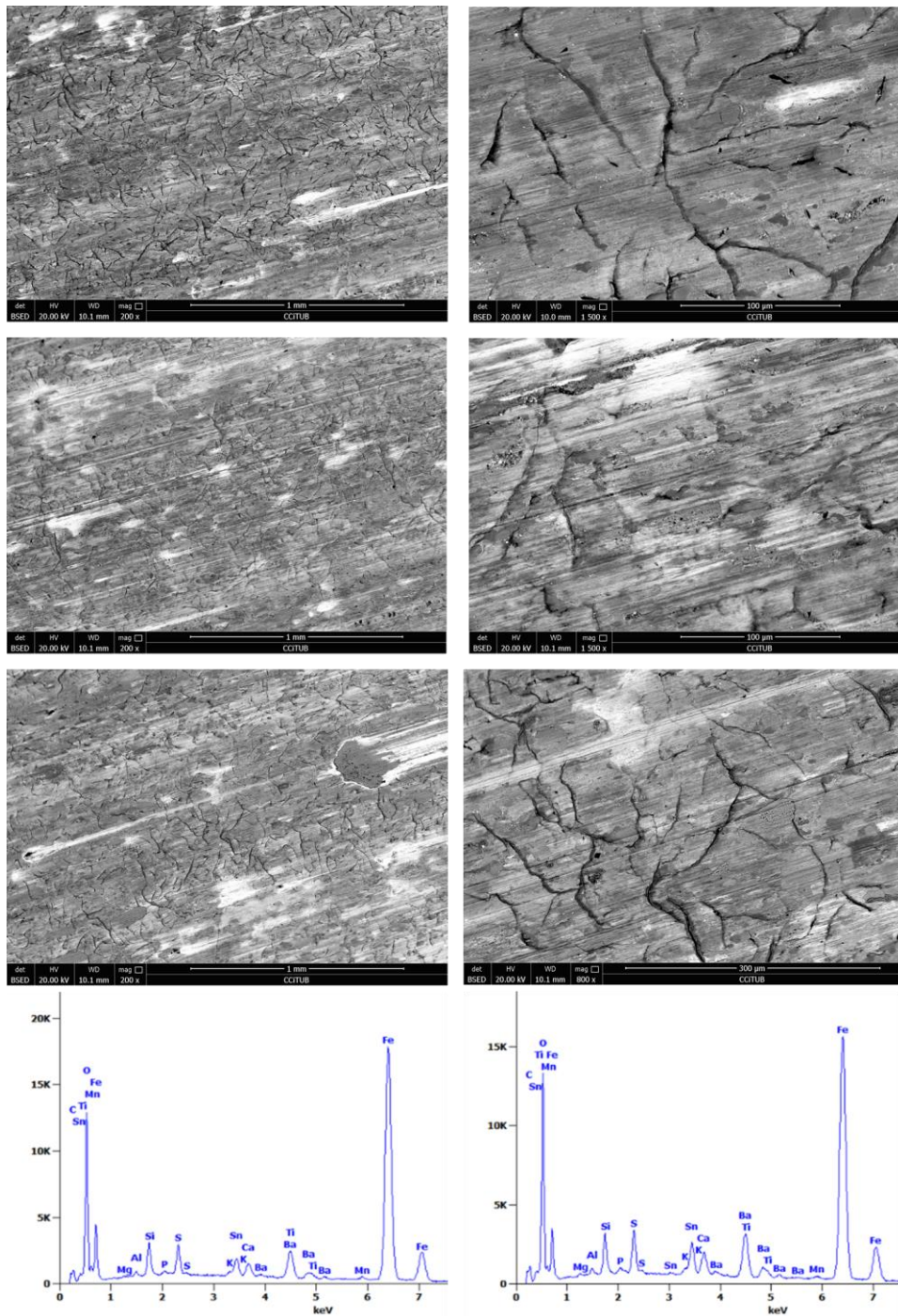
En la Figura 4.89 se presenta la superficie del disco de freno de F4 después del test J2707. Como se puede ver, la capa de transferencia formada tras este ensayo es homogénea y gruesa pero discontinua. Además, se observan canales en la misma dirección del deslizamiento del disco a lo largo de toda la superficie. Debido a que la capa es muy gruesa, en los canales formados no siempre se puede ver el rotor. Los elementos detectados en la superficie del disco mediante EDS son en la pastilla anterior.



**Figura 4.89.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F4 - Compuesto de FeS y SnS después del test J2707.

### Caracterización de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

Las micrografías de la Figura 4.90 muestran la superficie del disco de freno de F5 después del ensayo SAE J2707. La capa de transferencia formada en el disco es homogénea y fina ya que se pueden ver los *flake* del grafito. La capa es continua pero también se observan zonas de disco descubiertas (zonas grises claro). Los elementos detectados en la superficie del rotor mediante EDS son que en las dos pastillas anteriores (F3 y F4).



**Figura 4.90.** Micrografías y EDS de la superficie del disco de freno de F5 - Mezcla mecánica de FeS y SnS después del test J2707.

La Tabla 4.13 muestra un resumen de las propiedades de las capas de transferencia formadas sobre la superficie de los discos de freno tras el ensayo SAE J2707.

**Tabla 4.13.** Propiedades de las capas de transferencias formadas sobre la superficie de los discos de freno en el ensayo SAE J2707 usando la misma formulación, pero diferentes sulfuros metálicos. (\* (fina) = se ve el grafito, \*\* (gruesa) = no se ve el grafito, \*\*\* (fina/gruesa)).

Código	Espesor	Continuidad
F0 (Sin sulfuro metálico)	*	Discontinua
F1 (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	*	Continua
F2 (FeS)	***	Discontinua
F3 (SnS)	*	Discontinua
F4 (Compuesto FeS y SnS)	**	Discontinua
F5 (Mezcl. mecánica FeS y SnS)	*	Continua

La Tabla 4.14 muestra una clasificación, en función del porcentaje en peso, de los elementos detectados en la superficie de los discos de freno después del ensayo SAE J2707.

**Tabla 4.14.** Clasificación de los elementos detectados en la superficie de los discos de freno tras el ensayo SAE J2707.

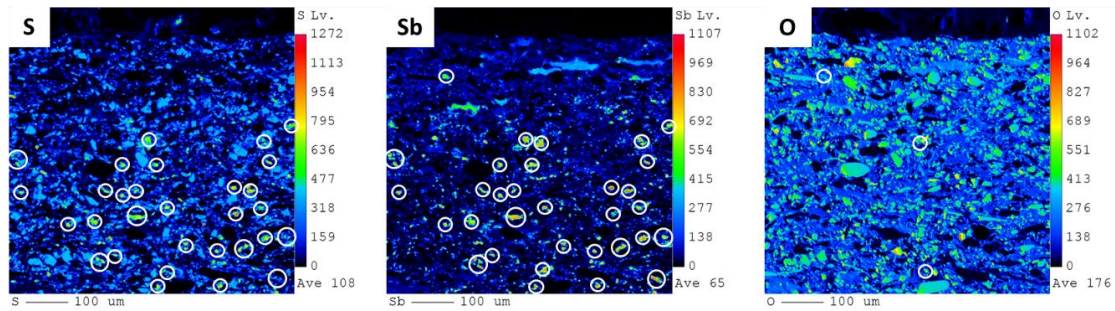
Código	Elementos principales (x>15%)	Elementos secundarios (15≥x≥5%)	Elementos minoritarios (x<5%)
F0 (Sin sulfuro metálico)	Fe, O	Ba	Si, C, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Sb, Mg
F1 (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	Fe, O	Sb, Ba	Si, C, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Sb, Mg
F2 (FeS)	Fe, O	Ba, Ti	Si, C, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg
F3 (SnS)	Fe, O	Sn, Ba	Si, C, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg
F4 (Compuesto FeS y SnS)	Fe, O	Ba	Si, C, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg, Sn
F5 (Mezcla mecánica FeS y SnS)	Fe, O	Ba, Sn	Si, C, Ti, S, Mn, K, Zr, Al, Na, Mg

## 4.5.4. Microsonda electrónica

### 4.5.4.1. Pastillas de freno SAE J2522

#### Mapas elementales de F1 ( $Sb_2S_3$ )

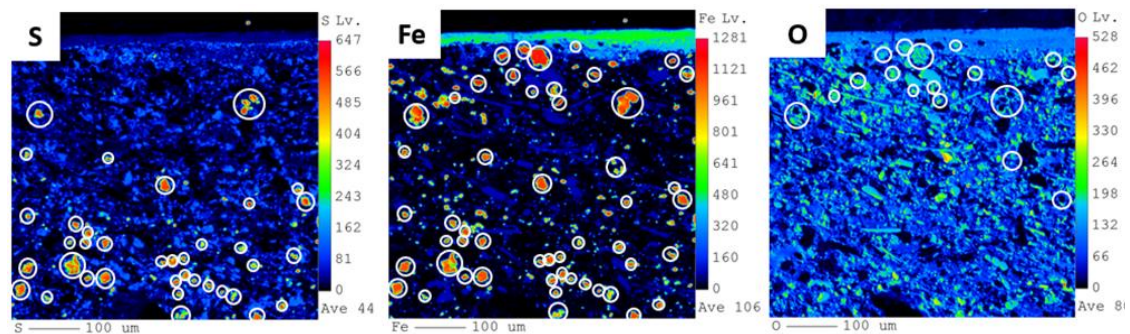
La Figura 4.91 muestra los mapas de composición de Sb, S y O de la pastilla de freno F1 ensayada según el estándar SAE J2522. Como se puede observar, casi todas las señales de S se pueden correlacionar con una señal del mapa de Sb. Esto se verifica mediante el mapa de O, donde solo se observa que tres señales de O que se puedan correlacionar con el Sb. Nótese que cerca de la superficie de trabajo hay muy pocas partículas de  $Sb_2S_3$ .



**Figura 4.91.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F1 ( $Sb_2S_3$ ) tras el ensayo J2522. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

#### Mapas elementales de F2 (FeS)

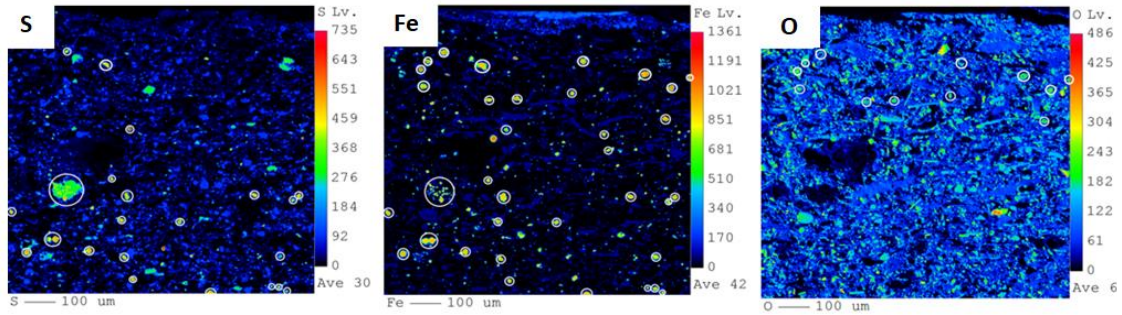
La Figura 4.92 muestra los mapas de composición de Fe, S y O de la pastilla de freno F2 ensayada según el estándar SAE J2522. Como se puede observar, el oxígeno se detecta hasta de 300 µm por debajo de la superficie indicando que todo lo que está por encima de esta la distancia es óxido de hierro. Esto se verifica mediante el mapa de S, donde se observa que la señal de S, proveniente del sulfuro de hierro, empieza a ser predominante por debajo de las 300 µm.



**Figura 4.92.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F2 (FeS) tras el ensayo J2522. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

#### Mapas elementales de F4 (Compuesto de FeS y SnS)

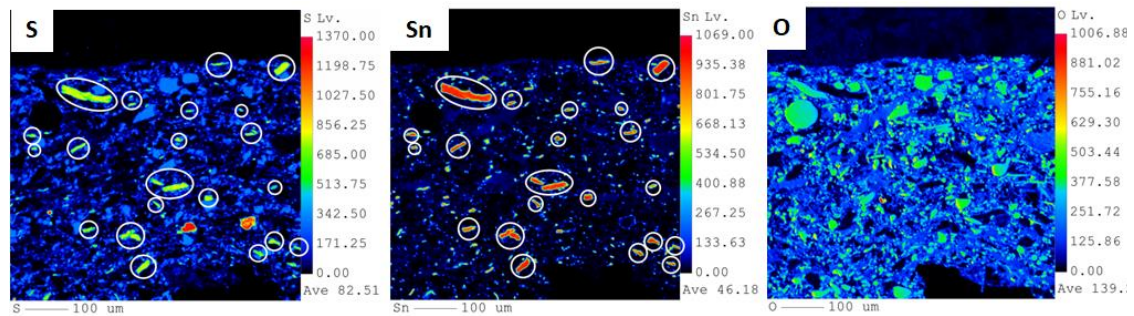
La Figura 4.93 muestra los mapas de composición de Fe, S y O de la pastilla de freno F4 tras el test SAE J2522. El mapa de oxígeno, muestra que este elemento, que corresponde al óxido de hierro, está presente hasta 200 µm. Por debajo de esta distancia, las partículas que contienen azufre, sulfuro de hierro, son las predominantes.



**Figura 4.93.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F4 (Compuesto de FeS y SnS) tras el ensayo J2522. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

Mapas elementales de F3 (SnS)

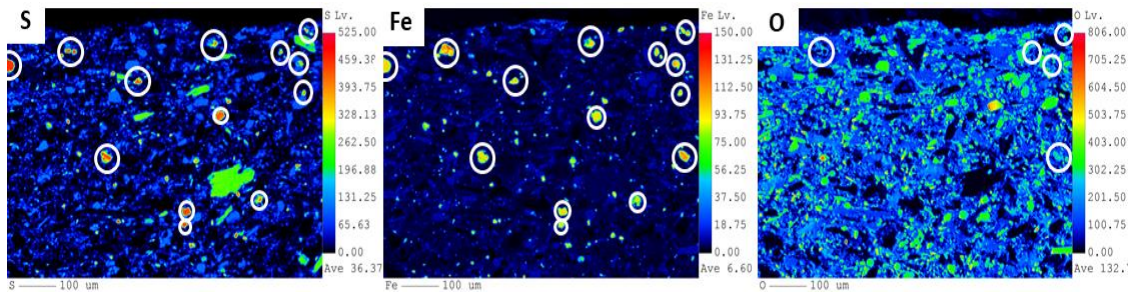
La Figura 4.94 muestra los mapas de composición de Sn, S y O de la pastilla de freno F3 después del test SAE J2522. Los mapas indican que sólo hay partículas de sulfuro de estaño. Todas las partículas del mapa de estaño se pueden correlacionar con las del mapa del sulfuro, sin embargo, en el mapa del oxígeno no se detecta ninguna partícula que se pueda correlacionar con alguna partícula del mapa de estaño.



**Figura 4.94.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F3 (SnS) tras el ensayo J2522. Los círculos blancos muestran las partículas de estaño, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

Mapas elementales de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

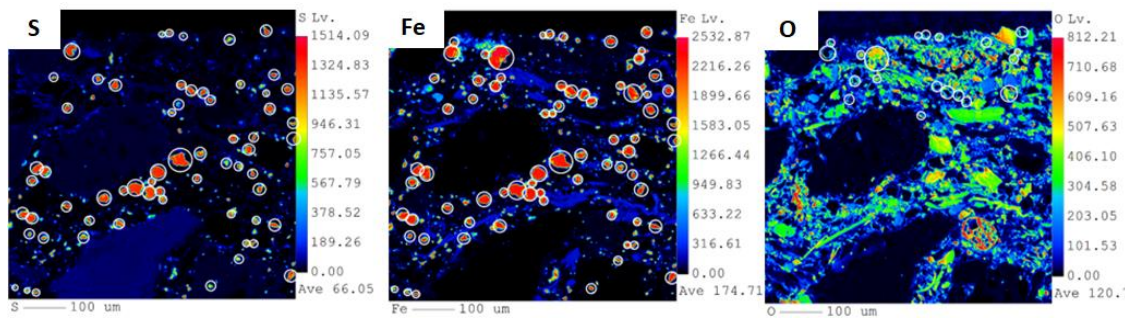
La Figura 4.95 muestra los mapas de composición de Fe, S y O de la pastilla de freno F5 ensayada según el estándar SAE J2522. Como se puede observar, el oxígeno se detecta hasta de 300  $\mu$ m por debajo de la superficie, sin embargo, cerca de la superficie también se detectan partículas de sulfuro de hierro sin reaccionar.



**Figura 4.95.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS) tras el ensayo J2522. Los círculos blancos muestran las partículas de estaño, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

#### Mapas elementales de FC (FeS)

La Figura 4.96 muestra los mapas de composición de Fe, S y O de la pastilla de freno FC tras el test SAE J2522. Como se puede observar, las partículas de oxígeno, provenientes del óxido de hierro, se detectan hasta de 200  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. A partir de esta distancia, las partículas de hierro sólo se pueden correlacionar con las partículas del azufre.



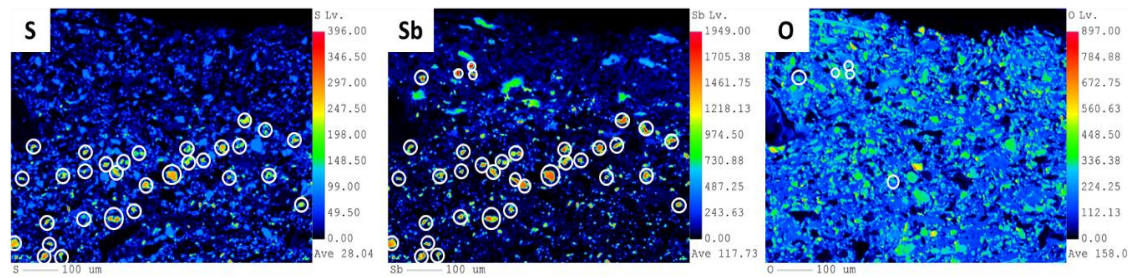
**Figura 4.96.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno FC (FeS) tras el ensayo J2522. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

#### **4.5.4.2 Pastillas de freno SAE J2707**

##### Mapas elementales de F1 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )

La Figura 4.97 muestra los mapas de composición de Sb, S y O de la pastilla de freno F1 ensayada según el estándar SAE J2707. Como se puede observar, casi todas las señales de S se pueden correlacionar con una señal del mapa de Sb. Esto se verifica mediante el mapa de O, donde solo se observan pocas señales de O que se puedan correlacionar con el Sb. Nótese que cerca de la superficie de trabajo hay muy pocas partículas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

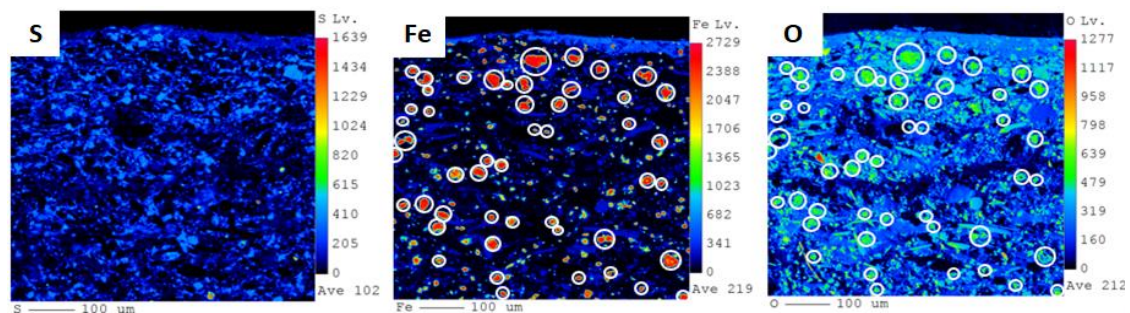




**Figura 4.97.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F1 (Sb.S.) tras el ensayo J2707. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

#### Mapas elementales de F2 (FeS)

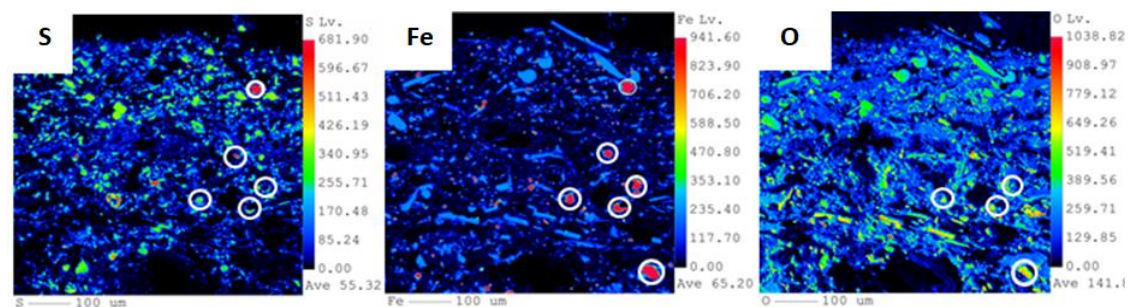
La Figura 4.98 muestra los mapas de composición de Fe, S y O de la pastilla de freno F2 tras el ensayo SAE J2707. En los mapas elementales sólo se detecta señal de las partículas de hierro y oxígeno hasta 600  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie, lo que indica que no hay sulfuro de hierro hasta esta distancia.



**Figura 4.98.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F2 (FeS) tras el ensayo J2707. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

#### Mapas elementales de F4 (Compuesto de FeS y SnS)

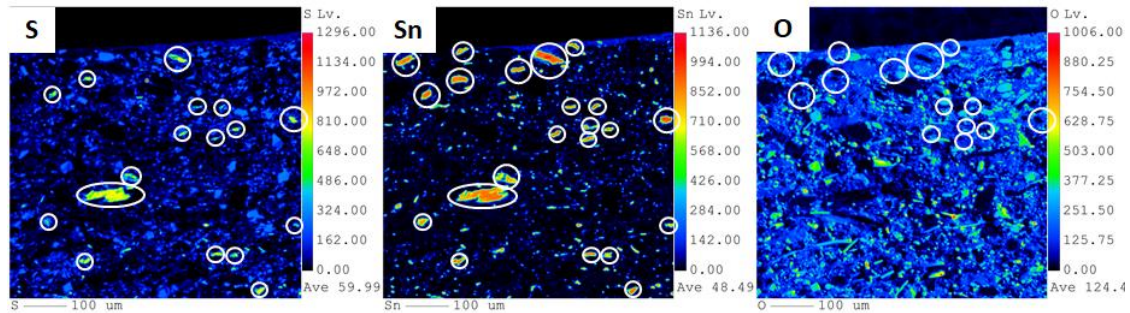
La Figura 4.99 muestra los mapas de composición de Fe, S y O de la pastilla de freno F4 tras el test SAE J2707. Mediante la correlación de los mapas de oxígeno y hierro, se determina que hay partículas de óxido de hierro hasta 550  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie de trabajo.



**Figura 4.99.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F4 (Compuesto de FeS y SnS) tras el ensayo J2707. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

### Mapas elementales de F3 (SnS)

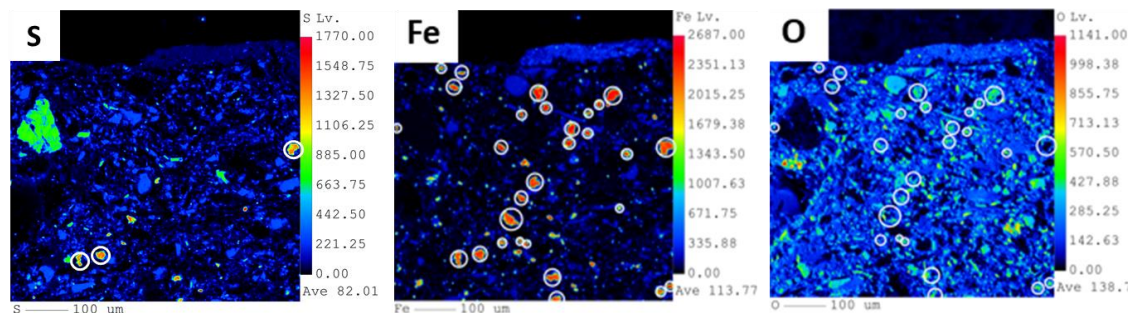
La Figura 4.100 muestra los mapas de composición de Sn, S y O de la pastilla de freno F3 tras el test SAE J2707. Como se puede observar, el oxígeno, proveniente del óxido de estaño, se detecta hasta de 200  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. A partir de esta distancia, todas las partículas del mapa de estaño sólo se pueden correlacionar con las partículas del mapa de azufre.



**Figura 4.100.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F3 (SnS) tras el ensayo J2707. Los círculos blancos muestran las partículas de estaño, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

### Mapas elementales de F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS)

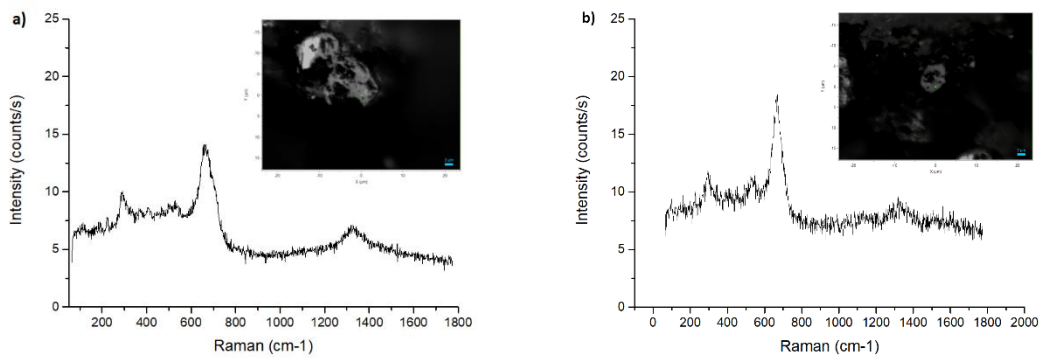
La Figura 4.101 muestra los mapas de composición de Fe, S y O de la pastilla de freno F2 tras el ensayo SAE J2707. En los mapas elementales se detecta señal de oxígeno que corresponde al óxido de hierro hasta 600  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. Como se puede ver, casi todas las señales de oxígeno se pueden correlacionar con una señal del mapa de hierro.



**Figura 4.101.** Mapas de composición EPMA / WDS de las secciones transversales de la pastilla de freno F4 (Compuesto de FeS y SnS) tras el ensayo J2707. Los círculos blancos muestran las partículas de hierro, azufre y oxígeno presentes en los mapas elementales y la correlación.

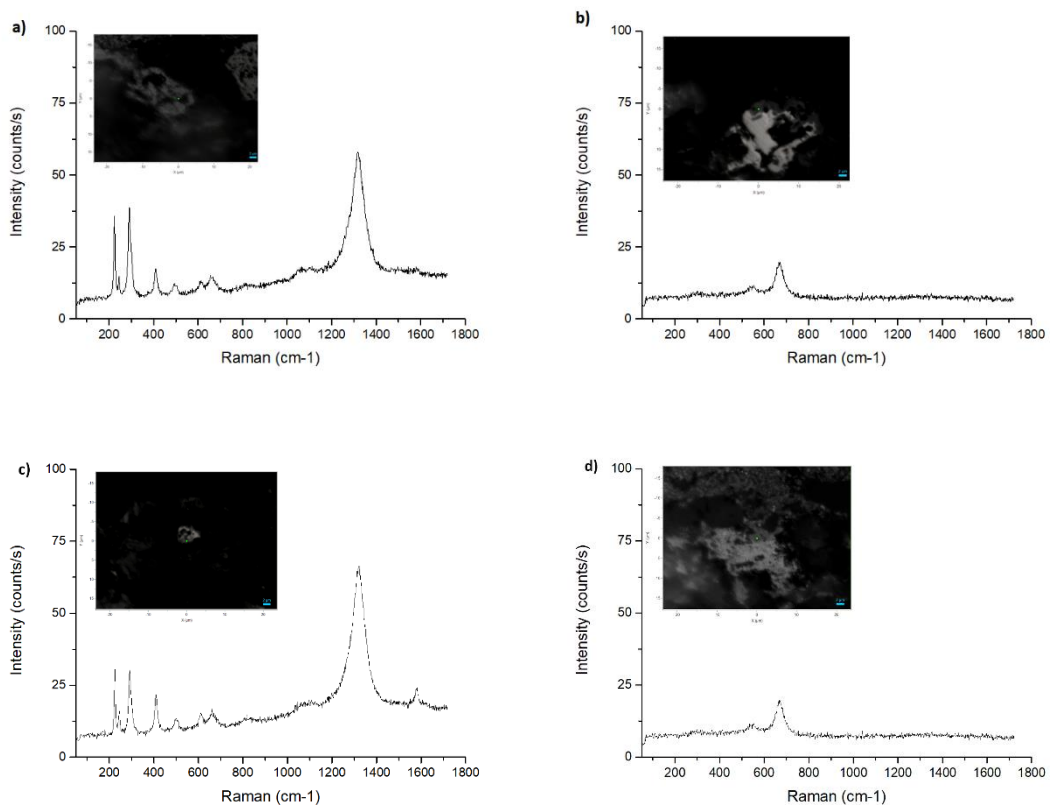
## 4.6. Estados de oxidación del sulfuro de hierro

La Figura 4.102 presenta los espectros raman de la pastilla de freno con sulfuro de hierro tras el ensayo SAE J2522. La caracterización muestra que todas las partículas oxidadas generaban los mismos picos, los cuales corresponden a la magnetita [67, 68, 69]. En esta pastilla se detecta óxido de hierro hasta las 300  $\mu\text{m}$  micras por debajo de la superficie.



**Figura 4.102.** Espectro Raman de partículas de sulfuro de hierro oxidadas de la pastilla de freno F2 (FeS) después de la prueba SAE J2522 a 125 (a) y 150  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie.

La Figura 4.103 presenta los espectros raman de la pastilla de freno con sulfuro de hierro tras el ensayo SAE J2707. Como se puede ver se detectan dos tipos diferentes de espectro. Los picos de los espectros a y b corresponden a la hematita. En cambio, los picos de los espectros b y d corresponden a la magnetita [67- 69]. La hematita se detecta cerca de la superficie, hasta 350  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Por debajo de esta distancia, sólo se detecta magnetita.



**Figura 4.103.** Espectro Raman de partículas de sulfuro de hierro oxidadas de la pastilla F2 (FeS) de freno después de la prueba SAE J2707 a 130 (a), 445 (b), 200 (c) y 500  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie.

## 5. Discusión de resultados

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos con la finalidad de determinar el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos en la pastilla de freno, así como su influencia en la formación de la capa de transferencia y el comportamiento de fricción. Esto permitirá definir los fenómenos triboquímicos en la interfaz pastilla/rotor relacionados con el uso de sulfuros sintéticos mixtos en materiales de fricción sin cobre, que es el objetivo principal de esta tesis.

### 5.1. Mecanismos de oxidación de los sulfuros metálicos

Primero es importante entender la reactividad de los sulfuros en las condiciones de servicio. Los sulfuros metálicos reaccionan con el oxígeno para convertirse en óxidos metálicos. En general, los sulfuros se oxidan en diferentes rangos de temperatura dependiendo de su composición química. Y lo pueden hacer por un mecanismo directo, sin la formación de especies intermedias, o en un mecanismo de etapas, en el que se forman especies intermedias hasta llegar a la oxidación completa. Los sulfuros metálicos de este estudio han mostrado tanto mecanismos de oxidación directos, como complejos. El FeS tiene un mecanismo de oxidación directo, mientras que el SnS y el compuesto de FeS y SnS muestran un mecanismo complejo debido a que pasan por especies intermedias antes de alcanzar la oxidación completa.

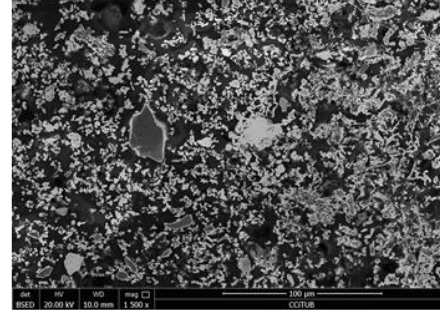
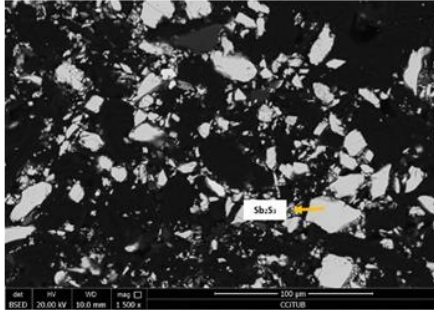
Uno de los principales objetivos de esta investigación es determinar el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos en la pastilla de freno responsable de la estabilización del coeficiente de fricción y reducción del desgaste.

Durante el proceso de oxidación, la microestructura de las partículas de sulfuro metálico, evoluciona, lo que permite identificar a través de la observación metalográfica si la reacción de oxidación ha tenido lugar o no. Como se muestra en la Figura 5.1, la microestructura de los sulfuros cambia de compacta a porosa cuando se convierte en óxido. El cambio de la microestructura puede deberse a dos factores, la liberación de gas de azufre, el cual se convierte en dióxido de azufre al reaccionar con el oxígeno del entorno, y al cambio de volumen de celda asociado a la reacción de oxidación debido a que en general los óxidos tienen un volumen de celda más pequeño que los sulfuros. Por ejemplo, el volumen de celda del sulfuro de hierro es  $696 \text{ \AA}^3$  mientras que, el volumen del óxido de hierro es  $302 \text{ \AA}^3$  [75, 76]. Este mismo fenómeno se da en el caso del SnS y su respectivo óxido [77, 79]. En el caso del sulfuro de antimonio que forma dos óxidos, el volumen de celda del primer óxido que se forma  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  es mayor que el del sulfuro metálico, por lo tanto, el cambio en la microestructura se debe asociar a la liberación de gas. Por lo que respecta el segundo óxido ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ), el volumen de celda de este compuesto es menor que el del material de partida ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) y por lo tanto el cambio en la microestructura puede deberse a los dos factores mencionados [79, 80].

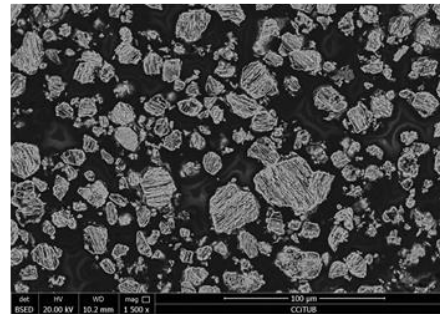
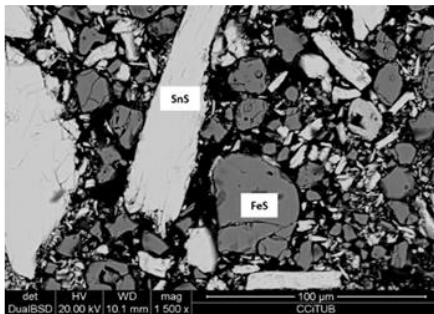
**Sulfuro metálico**

**Óxido metálico**

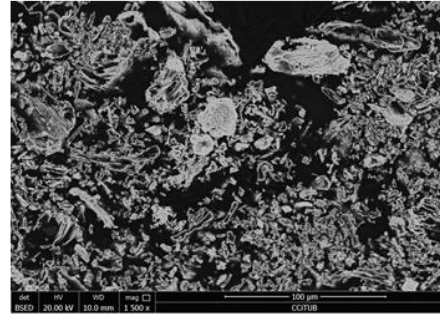
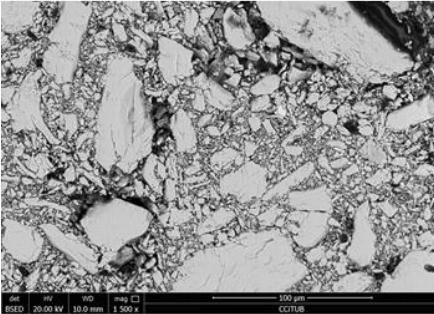
**Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**



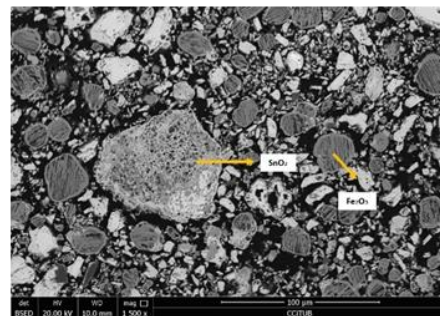
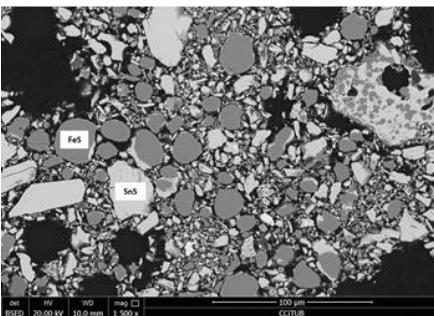
**FeS**



**SnS**

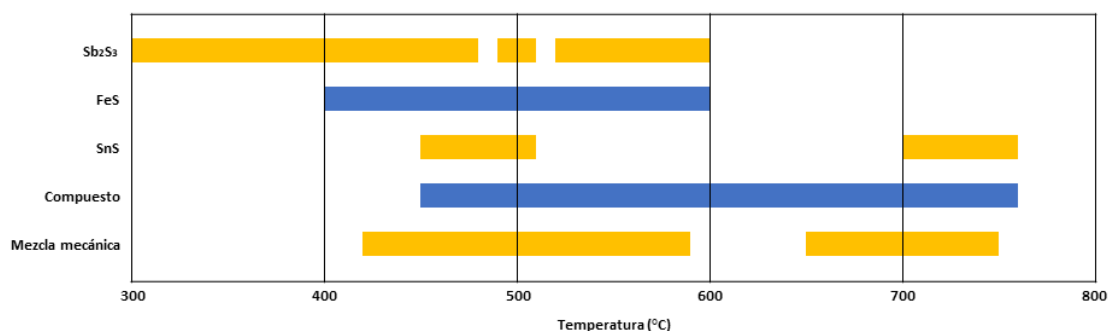


**Compuesto FeS y SnS**



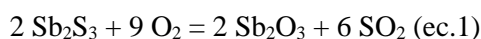
**Figura 5.1.** Micrográficas SEM-BSE de la sección transversal de las partículas de sulfuros metálicos que muestran la microestructura de los sulfuros metálicos (izquierda) y sus respectivos óxidos (derecha) obtenidos a 700°C.

En la Figura 5.2 se resumen los rangos de temperatura donde reaccionan con el oxígeno los sulfuros metálicos estudiados utilizados en el presente trabajo experimental, determinados mediante técnicas de calorimetría. Los sulfuros metálicos de este estudio se oxidan mediante mecanismos directos y complejos los cuales se describen a continuación.



**Figura 5.2.** Intervalos de reactividad de los sulfuros metálicos.

El Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> presenta dos rangos de temperatura en que se producen reacciones de oxidación. En la primera (300 - 480 °C), se forma el Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en la segunda (> 500 °C), el Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La reactividad observada coincide con la descrita por Hanusch y colaboradores, en un mecanismo por etapas. Primero tiene lugar la oxidación del Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ec.1) y luego, la transformación de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ec.2) mediante las reacciones que se muestran a continuación [81].

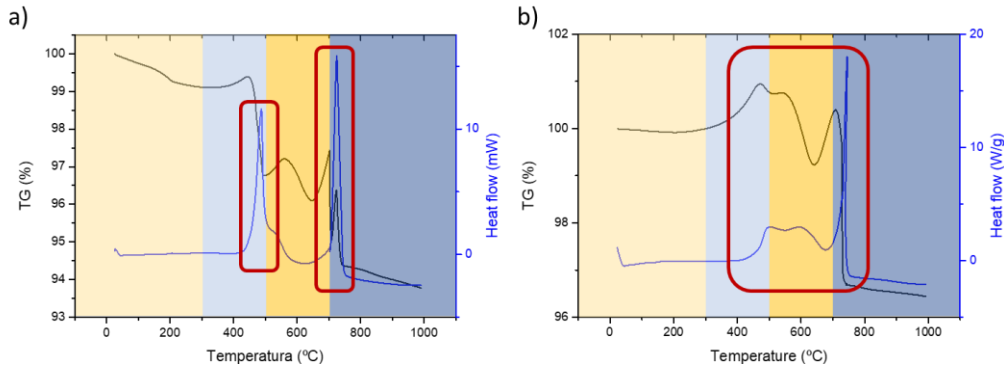


La oxidación del FeS, medida en las condiciones experimentales descritas en el método experimental, tiene lugar en una sola etapa que empieza a los 400 °C y finaliza a los 600 °C. El óxido que forma en este rango de temperatura es el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el proceso de oxidación, sólo se detecta el sulfuro de partida y el óxido de hierro en el DRX, no identificándose ninguna otra especie intermedia.

El mecanismo de reacción del SnS pasa por diferentes etapas antes de alcanzar la oxidación completa. En la primera zona de reactividad (450-510°C) tiene lugar la transformación parcial del SnS en Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y en la segunda (700-760 °C), la oxidación completa del SnS a SnO<sub>2</sub>, aunque también se detecta SnO<sub>2</sub> por debajo de esta temperatura proveniente de la oxidación del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> entre 400 y 700 °C [82]. En la bibliografía se indica que la oxidación del SnS tiene lugar a partir de los 700 °C [6].

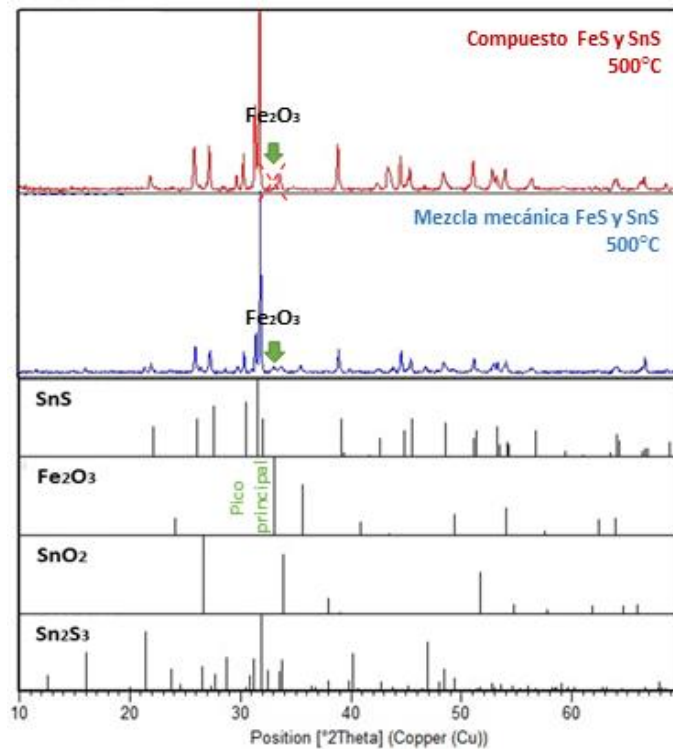
La mezcla mecánica de FeS y SnS presenta dos zonas de reactividad claramente separadas. La primera se encuentra en el rango de 400-600°C y la segunda en el rango de 650-750°C. La oxidación de la mezcla mecánica forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. El óxido de hierro en la mezcla mecánica se detecta a partir de los 500 °C, como ocurre en la oxidación del FeS sólo. Esto indica que la reactividad de los sulfuros metálicos de la mezcla mecánica es prácticamente la misma que cuando están por separado, no existiendo ninguna interacción entre los dos sulfuros.

El compuesto de FeS y SnS también muestra dos zonas de reactividad, pero diferentes a las de la mezcla mecánica de idéntica composición química, Figura 5.3. La primera zona de reactividad tiene lugar entre 450 y 700 °C y la segunda, entre 700 y 750 °C. Los óxidos formados a partir de los sulfuros metálicos del compuesto son los mismos que los del FeS y SnS solos,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$ . Sin embargo, la temperatura inicial de oxidación del FeS se desplaza (aumenta) a 450 °C. Esto se debe a que el FeS en el compuesto tiene una microestructura donde las partículas de FeS están recubiertas con SnS y esto protege el FeS de la oxidación.



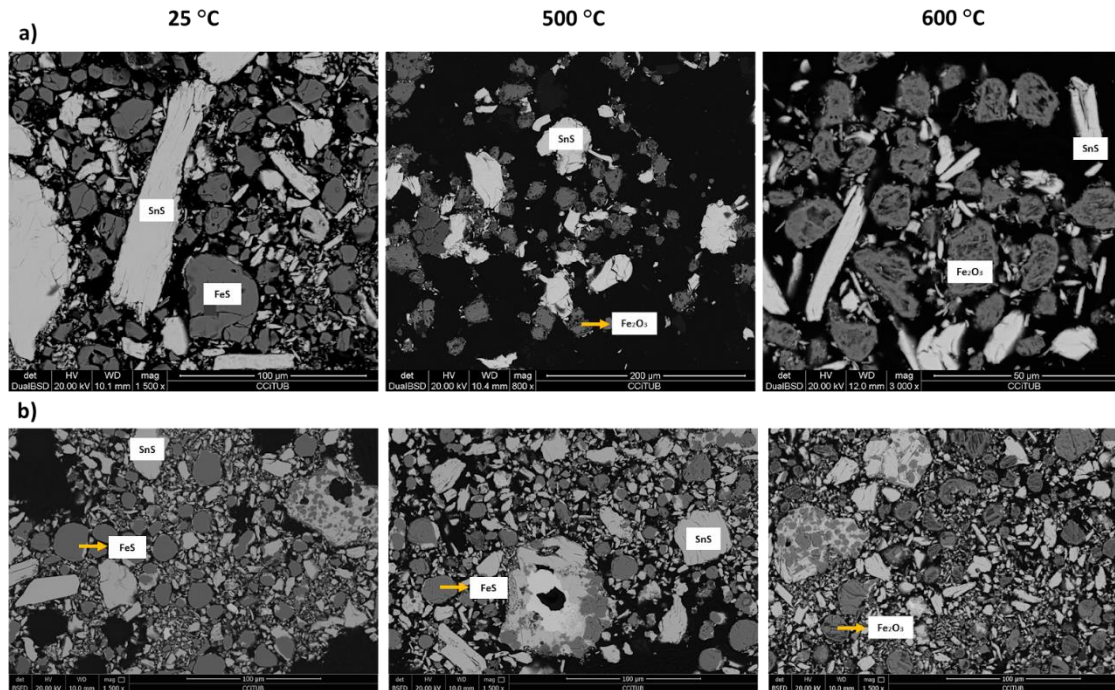
**Figura 5.3.** ATD-TG de la mezcla mecánica (a) y el compuesto (b) de FeS y SnS en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 1000°C a 10°C/min.

La Figura 5.4 muestra el difractograma de la mezcla mecánica y el compuesto a 500°C, donde se muestra que el óxido de hierro solo está presente en la muestra de la mezcla mecánica. Esto evidencia que la microestructura modifica las propiedades de oxidación.



**Figura 5.4.** Difractograma de rayos X del Composite de FeS y SnS (línea roja) y la mezcla mecánica de FeS y SnS (línea azul) a 500 °C.

Esto se puede corroborar mediante el análisis metalográfico de la sección transversal de los polvos de sulfuro tratados a diferentes temperaturas, Figura 5.5. Parece evidente que las partículas de FeS recubiertas parcialmente/totalmente con SnS alcanza la completa oxidación a mayores temperaturas que las partículas de FeS en una mezcla mecánica.



**Figura 5.5.** Micrografías SEM-BSE de la microestructura de la mezcla mecánica (a) y el compuesto (b) de FeS y SnS en función de la temperatura.

Otra diferencia observada en el compuesto respecto al SnS solo es que a 700 °C aún se detecta SnS y se forma nuevo sulfuro de estaño ( $\text{SnS}_2$ ). La formación del  $\text{SnS}_2$  puede estar relacionada con la descomposición del  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  y/o la concentración de gas de azufre en el entorno. El  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  es un sulfuro muy inestable y tiende a descomponerse en SnS y  $\text{SnS}_2$  [83]. Por tanto, el  $\text{SnS}_2$  y el SnS que se detectan a esta temperatura puede formarse por la descomposición del  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

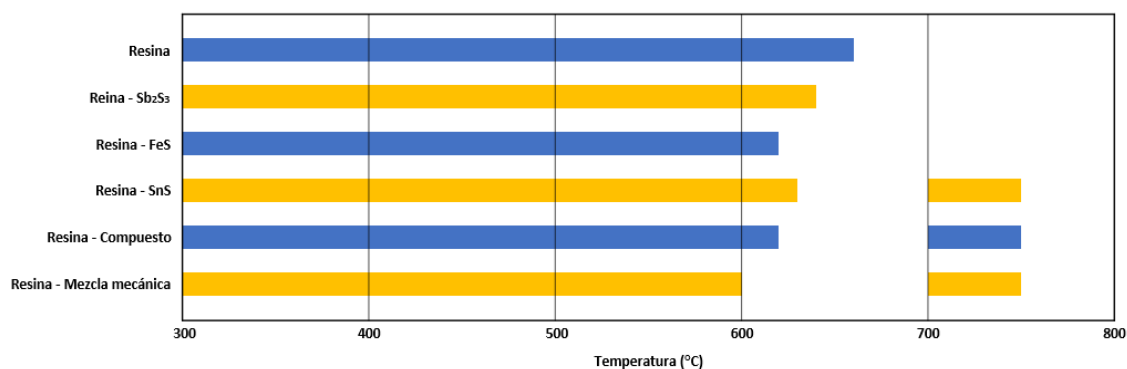
La reactividad química de los sulfuros metálicos se puede modificar mediante la modificación de la microestructura. En el caso de los sulfuros compuestos, el mecanismo de oxidación no depende únicamente de la composición química, sino también de la microestructura. La reactividad del compuesto de FeS y SnS es diferente a la del FeS y SnS. Por un lado, el FeS del compuesto reacciona a temperaturas más altas de lo normal debido a que el FeS de dicho compuesto tiene una microestructura donde las partículas de FeS están recubiertas con SnS y esto protege el FeS de la oxidación. Por otro lado, el SnS forma más especies intermedias de sulfuro de estaño en el proceso de oxidación. En cambio, cuando se oxida una mezcla mecánica y químicamente idéntica de ambos sulfuros, se observa que cada uno de los sulfuros (FeS y SnS) se oxidan de manera idéntica y en los mismos rangos de temperatura en que lo harían individualmente. Es, por tanto, la microestructura la que modifica las propiedades de oxidación.



## 5.2. Interacción entre la resina fenólica y los sulfuros metálicos

La presencia de resina fenólica (compuesto presente en todos los materiales de fricción orgánicos), modifica también la ruta de oxidación de estos sulfuros. La resina fenólica, que constituye la matriz en la que se dispersan el resto de materias primas que constituyen el material de fricción, se degrada por la temperatura, rompiéndose en residuos de peso molecular variable en función de la temperatura y concentración de oxígeno. Las reacciones de degradación de la resina fenólica tienen lugar en un rango de temperatura que se solapa con el de la mayoría de los sulfuros, lo que conduce a la modificación de la reactividad de ambos compuestos cuando se mezclan.

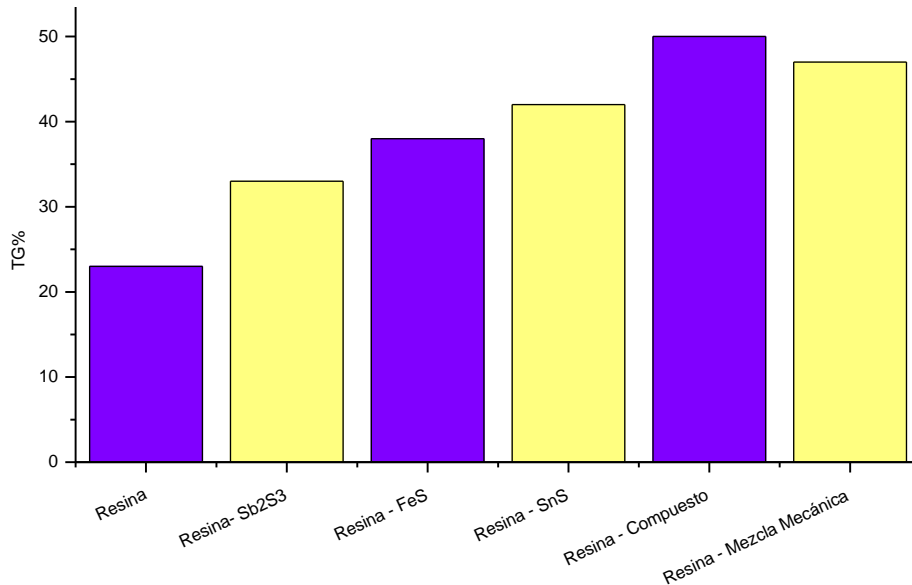
La Figura 5.6 muestra las zonas de reacción de la resina y los sistemas binarios resina - sulfuro metálico (1:1 wt). Como se muestra en el gráfico, la oxidación de la resina fenólica empieza por encima de los 300 °C y termina alrededor de los 660 °C. Sin embargo, esta oxidación de la resina se modifica en presencia de los sulfuros metálicos. En todos los sistemas binarios la descomposición de la resina fenólica finaliza por debajo de los 660°C. Este fenómeno indica que hay una interacción entre la resina y los sulfuros metálicos.



**Figura 5.6.** Rango de oxidación de la resina y los sistemas binarios de resina - sulfuro metálico.

En el caso de la resina fenólica, se ha observado que los sulfuros catalizan la descomposición del compuesto orgánico reduciendo el peso molecular de los residuos generados durante la descomposición de la matriz. Es decir, se generan más residuos de cadenas cortas y menos residuos de cadena larga tipo alquitrán. A diferencia de los residuos de cadena corta (bajo peso molecular) y volátiles, los residuos de cadena larga tipo alquitrán se quedan retenidos en la superficie de pastilla afectando a la triboquímica que tiene lugar en la interfaz, y, en consecuencia, a la capa de transferencia.

Este hecho se refleja en la pérdida de masa de la resina a 500°C, Figura 5.7, donde la pérdida de peso prorrateada de la resina en la mezcla con los sulfuros metálicos es mayor que la de la resina individualmente. Esto se debe a que los sulfuros catalizan la descomposición de la resina lo que lleva a la generación de más residuos volátiles (cadena corta), y, por tanto, aumenta la pérdida de peso de la resina.



**Figura 5.7.** Pérdida de peso prorrateada de la resina fenólica a 500°C (TG en aire, velocidad de calentamiento 10°C/min). Todas las mezclas tienen una relación en peso de 1:1.

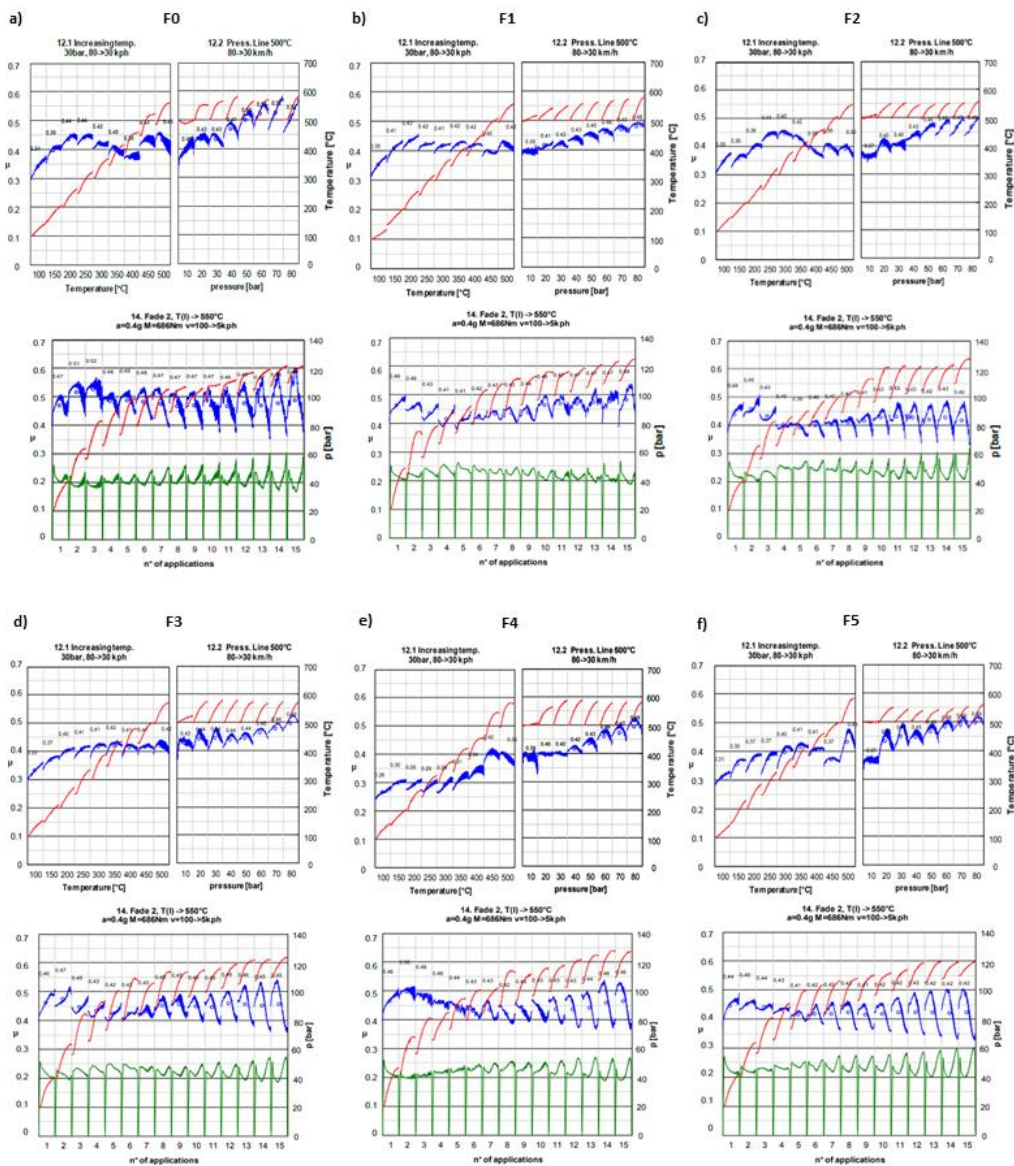
### 5.3. Influencia de los sulfuros en las propiedades de fricción

Más allá de su estructura cristalina y propiedades como la dureza, cada sulfuro metálico tiene su propio mecanismo de oxidación. Los sulfuros catalizan la reacción de degradación de la resina fenólica, determinando la cantidad de residuos no-volátiles tipo alquitrán que se forman. Si los sulfuros pierden esta propiedad una vez oxidados (investigación en curso), se puede perder esta funcionalidad en la pastilla de freno.

Los residuos orgánicos de alto peso molecular tipo alquitrán pueden ser los responsables de la acumulación de residuos de desgaste de la interfaz en la superficie de la pastilla y, por lo tanto, de la formación de capas de transferencia gruesas. El proceso de construcción y destrucción dinámico de una capa de transferencia puede verse comprometido si la capa aumenta su espesor más rápidamente de lo que se destruye, ya que la cohesión interna de la capa puede perderse, produciéndose el fenómeno conocido como stick-slip, lo que genera cambios bruscos en los coeficientes de fricción. El stick-slip entre dos superficies tiene lugar cuando el coeficiente de fricción estática es mayor que el coeficiente de fricción cinético lo cual es debido a una adhesión excesiva entre las superficies. Por lo tanto, cuanto menos adhesión haya entre las superficies más bajo será el coeficiente de fricción estático y mejor será el deslizamiento entre superficies [84]. Al igual que el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, estos sulfuros metálicos muestran menos propensión al stick-slip lo que conduce a un mejor intra-stop (menor variación  $\mu$  en una frenada).

La Figura 5.8 muestra las secciones de alta temperatura del ensayo SAE J2522, en estas secciones se observa que las formulaciones con sulfuros metálicos (F1, F2, F3, F4 y F5) tienen un intra-stop (amplitud de  $\mu$  en cada frenada) más estable que la formulación sin sulfuro metálico (F0),

especialmente la formulación F1 ( $Sb_2S_3$ ). Estudios previos han demostrado que los sulfuros metálicos, como el  $Sb_2S_3$ , disminuyen el fenómeno de stick-slip del material de fricción que resulta en un CoF más estable y una mejora del NVH debido a que el stick-slip es uno de los fenómenos que lo producen [29, 28, 66, 85]. El stick-slip entre dos superficies tiene lugar cuando el coeficiente de fricción estática es mayor que el coeficiente de fricción cinética y esto es debido a una adhesión excesiva entre las superficies. Por lo tanto, cuanto menos adhesión haya entre las superficies más bajo será el coeficiente de fricción estático y mejor será el deslizamiento entre superficies [84]. Todos los sulfuros metálicos utilizados en este estudio muestran menos propensión al stick-slip, como lo hace el  $Sb_2S_3$ , lo que conduce a un mejor intra-stop (menor variación  $\mu$  en una frenada).



**Figura 5.8.** Secciones de alta temperatura de la prueba SAE J2522 de F0 (a), F1 (b), F2 (c), F3 (d), F4 (e) y F5 (f). La línea azul indica el coeficiente de fricción, la línea verde la presión y la línea roja la temperatura.

E. Daimon en sus estudios también observó que los titanatos reducen la variación del  $\mu$  debido a que esta materia prima modifica la descomposición de la resina. Esta modificación se basa en disminuir el peso molecular de los residuos generados [86, 87, 88]. Es decir, en la descomposición se generan más monómeros y menos dímeros, los cuales son los principales responsables de la propiedad pegajosa del residuo. Por tanto, aunque el mecanismo de interacción de los titanatos con la resina sea diferente que el de los sulfuros, el efecto que tienen sobre ella parece ser el mismo, reducción de la generación residuos de cadena larga tipo alquitrán lo que conduce a la reducción del stick-slip y en consecuencia mejora el intra-stop.

#### Ensayo SAE J2522

Los sulfuros metálicos son aditivos químicamente activos que reaccionan a altas temperaturas, por lo tanto, para observar el efecto de la triboquímica inducida por estos compuestos, se deben analizar las secciones de alta temperatura del SAE J2522 como se ha hecho previamente en la sección 5.2. El comportamiento de fricción general de los sulfuros metálicos evaluados mediante SAE J2522 se analiza a continuación.

La descripción general de los resultados de la prueba se muestra en la Tabla 5.1 donde se muestra que cada sulfuro metálico conduce a un CoF general diferente.

**Tabla 5.1.** Resumen parcial de los resultados de SAE J2522 usando la misma formulación, pero diferentes sulfuros metálicos.

Código	CoF Global	Fade I	Recovery 1	Fade II	Recovery 3	Desgaste Pastilla (mm)
F0	0,33	0,25-0,42	1	0,42-0,50	3	1,1
F1	0,39	0,37-0,42	3	0,41-0,48	3	0,8
F2	0,36	0,32-0,42	1	0,39-0,46	3	0,8
F3	0,34	0,26-0,39	1	0,42-0,47	6	0,9
F4	0,33	0,22-0,36	1	0,42-0,50	1	0,9
F5	0,32	0,25-0,41	3	0,41-0,45	3	1,0

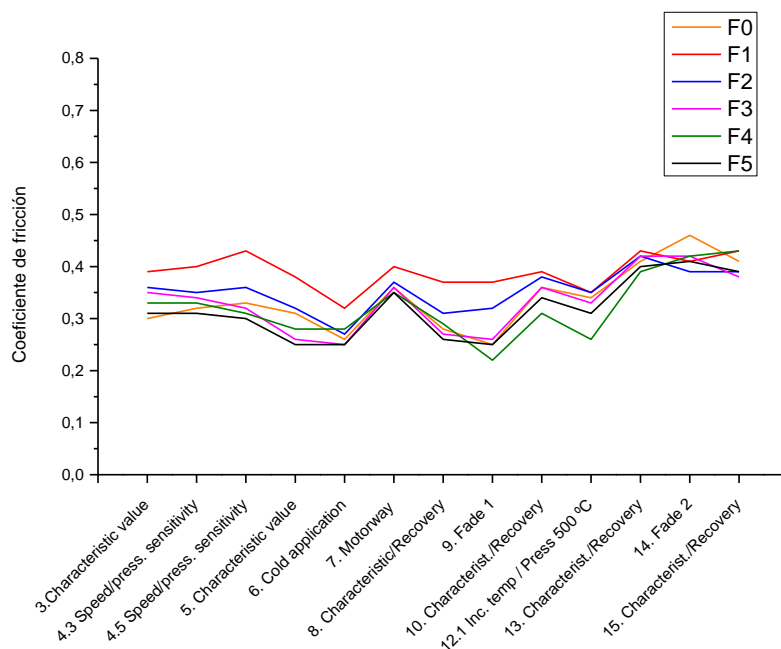
La evolución detallada del CoF durante todo el ensayo con las diferentes formulaciones se muestra en la Figura 5.9, donde se puede observar que F1 ( $Sb_2S_3$ ) tiene el CoF más alto en todo el ensayo J2522. F2 ( $FeS$ ) tiene un comportamiento parecido a F2, tiene valores altos de CoF en todas las secciones, excepto en las secciones Fade II (14) y Recovery (15) donde el CoF cae. En esta sección, Fade II, la formulación F3 ( $SnS$ ) tiene valores de CoF altos y estables. Esto está relacionado con que el  $SnS$  llega a la superficie de trabajo sin oxidar, lo que permite que la catalización de la descomposición de la resina (generación de menos residuos tipo alquitrán) sea más eficiente que con los sulfuros que llegan a la superficie oxidados y esto conduce a un coeficiente de fricción más estable. El sulfuro metálico utilizado en las formulaciones F4 y F5

tiene la misma composición química pero una temperatura de oxidación diferente, debido a la microestructura, que conduce a un comportamiento de fricción diferente. F4 muestra valores de CoF más altos, especialmente en el Fade II, y una mejor recuperación, solo necesita una frenada para estabilizar el CoF en lugar de 3.

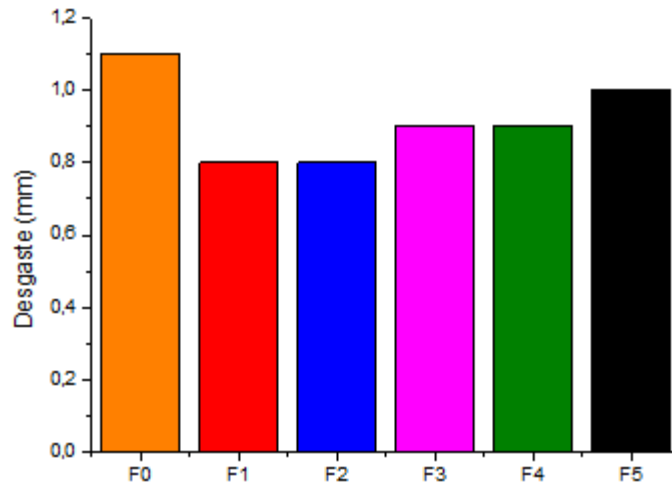
Aunque todos los sulfuros metálicos estudiados hacen que las capas de transferencia de las pastillas sean más homogéneas, y que el coeficiente de fricción sea más estable a altas temperaturas, existen diferencias cuando se comparan sulfuros con diferentes mecanismos y temperaturas de oxidación. Estas diferencias se manifiestan particularmente en las secciones de ensayo de alta temperatura o velocidad. Tanto en el ensayo SAE J2707 (ensayo isotérmico a 500 °C) como en las secciones de alta temperatura del ensayo SAE J2522 (Fade), se ha observado que los sulfuros con temperaturas de oxidación bajas y mecanismos directos conducen a coeficientes de fricción más bajos que los sulfuros con mecanismos complejos y temperaturas de oxidación más elevadas.

Como ilustra la Figura 5.10 los sulfuros reducen el desgaste de las pastillas de freno, esto se debe a que los sulfuros promuevan la catálisis de la descomposición de la resina, minimizando la formación de residuos de tipo alquitrán, que favorecen la formación de capas de transferencia gruesas e inestables y, por tanto, el desgaste.

Todo esto evidencia las propiedades de oxidación de los sulfuros metálicos influyen en el triboquímica, y, por ende, el comportamiento de fricción y desgaste.



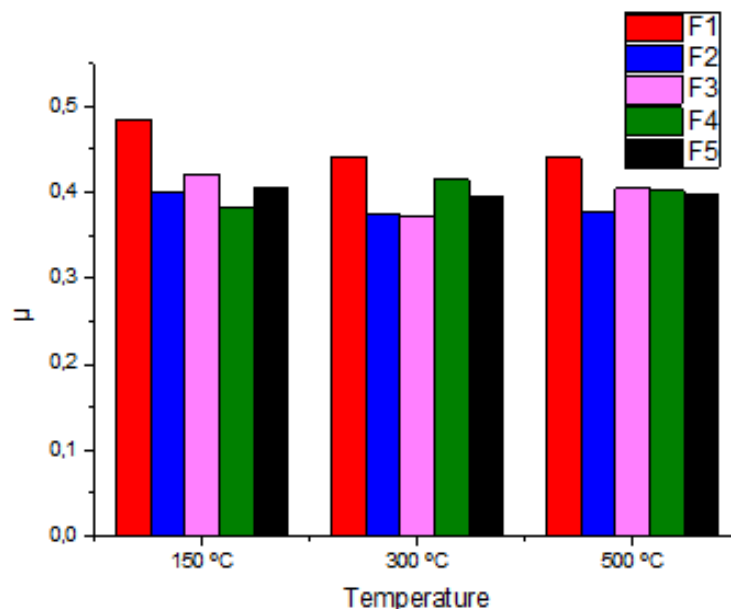
**Figura 5.9.** Resultados de la prueba SAE J2522 de F0 (sin sulfuro metálico), F1 ( $Sb_2S_3$ ), F2 (FeS), F3 (SnS), F4 (Compuesto de FeS y SnS) y F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS). Las secciones 9, 12 y 14 muestran los valores mínimos alcanzados.



**Figura 5.10.** Desgaste de las pastillas de freno F0, F1, F2, F3, F4 y F5 en el ensayo SAE J2522.

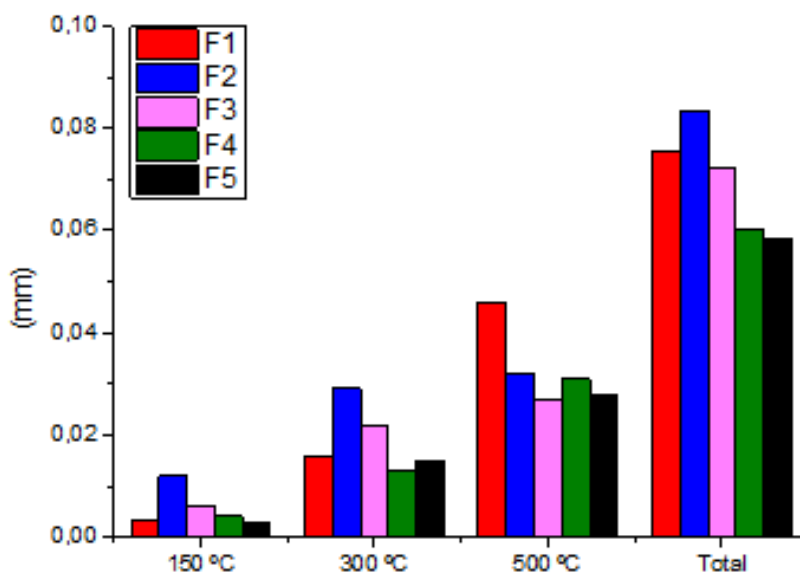
#### Ensayo SAE J2707

La evolución detallada del CoF durante el ensayo SAE J2707 con las diferentes formulaciones se muestra en la Figura 5.11. Como se puede observar en el gráfico del coeficiente de fricción, la F1 ( $Sb_2S_3$ ) muestra el CoF más alto a lo largo de todo el test. La formulación F4 (Compuesto de FeS y SnS) también presenta valores de CoF por encima de 0,4 como lo hace F1 a 300 y 500°C. Sin embargo, las formulaciones F2 (FeS) y F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS), tienen coeficientes de fricción por debajo de 0,4 a altas temperaturas. En el caso de F3, el CoF alcanza valores de 0,4 a 500°C.



**Figura 5.11.** Evolución del coeficiente de fricción en función de la temperatura del ensayo SAE J2707 de las formulaciones F1 ( $Sb_2S_3$ ), F2 (FeS), F3 (SnS), F4 (Compuesto de FeS y SnS) y F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS).

Tal y como indica el gráfico de desgaste (Figura 5.12), la formulación F2 es la que experimenta mayor desgaste general. Por lo contrario, las formulaciones que contienen sulfuro de estaño son las que muestran menos desgaste, especialmente F5. Un análisis más exhaustivo del desgaste ilustra que las formulaciones con SnS (F3, F4 y F5) presentan un menor desgaste que la que contiene sulfuro de hierro (F2).



**Figura 5.12.** Evolución del desgaste en función de la temperatura del ensayo SAE J2707 de las formulaciones F1 (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), F2 (FeS), F3 (SnS), F4 (Compuesto de FeS y SnS) y F5 (Mezcla mecánica de FeS y SnS).

Al correlacionar los datos de CoF con el desgaste se puede observar que F1 presenta unos valores de CoF y desgastes elevados. En el caso de la formulación F2, pese a tener CoF bajo tiene el desgaste global de la pastilla más elevado. Por lo contrario, las formulaciones que contienen sulfuro de estaño (F3, F4 y F5) experimentan menos desgaste que F2 incluso en las secciones donde el CoF es más elevado. El fenómeno observado con la formulación F2, puede estar relacionado con el hecho de que en esta pastilla todo el sulfuro metálico hasta 600  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie está oxidado. Si el sulfuro de hierro llega completamente oxidado a la superficie, la contribución de este compuesto a la triboquímica que tiene lugar es diferente. Como se ha visto, los sulfuros metálicos catalizan la descomposición de la resina fenólica y esto reduce el desgaste. Por lo tanto, si el sulfuro llega a la superficie oxidado su efecto sobre la descomposición sobre la resina es más limitado que el del resto de sulfuros metálicos (SnS, Compuesto y Mezcla de FeS y SnS) y esto conduce a un mayor desgaste pese a que el CoF sea menor. Las formulaciones F4 y F5, pese a tener sulfuro de hierro, también tienen sulfuro de estaño el cual se oxida a mayores temperaturas que el FeS lo que le permite llegar a la superficie menos oxidado, y, por lo tanto, su efecto sobre la descomposición de la resina es más eficiente. Por este motivo, de entre todas las formulaciones que contiene SnS, la formulación que contiene solo SnS (F3) muestra el menor desgaste a 500°C aun teniendo el mismo valor medio de coeficiente de fricción.

## 5.4. La formación de las capas de transferencia en las superficies de fricción

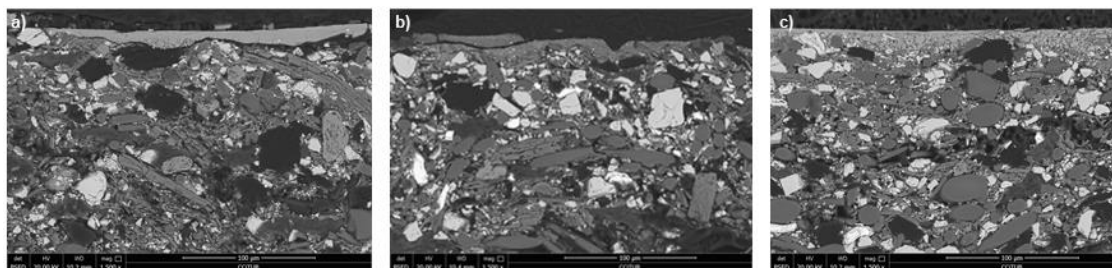
La triboquímica es uno de los factores que afecta a la formación de la capa de transferencia, así pues, el mecanismo de oxidación influye en la microestructura de la capa que se forma durante el proceso de frenado. La capa de transferencia que se forma en la superficie de trabajo es un parámetro que está directamente relacionado con el coeficiente de fricción y su estabilidad. Por lo tanto, es fundamental entender los tipos de capas que se pueden formar y la influencia de los sulfuros metálicos sobre ella.

La caracterización de la sección transversal de las pastillas de freno tras los ensayos en el dinamómetro ha permitido identificar y clasificar los diferentes tipos de capas de transferencia que se producen en la superficie de la pastilla de freno. La Figura 5.13 muestra ejemplos de los diferentes tipos de capas que se observan a lo largo de las secciones transversales: **Compacta** (a), **Suelta** (b) y **Mixta** (c). En todos los casos las capas de transferencia están formadas mayoritariamente por óxido de hierro, con señal de otros elementos presentes en las materias primas que conforman la pastilla. El óxido de hierro proviene básicamente de la oxidación del material que compone el disco de freno, fundición gris. Es la morfología de estas partículas de óxido de hierro depositadas sobre la superficie de las pastillas lo que las diferencia unas de otras.

a) La **capa de transferencia compacta** está formada por partículas de óxido de hierro muy pequeñas (más allá de la resolución de un SEM convencional). Este tipo de capa suele tener un espesor relativamente pequeño ( $<25\mu\text{m}$ ) en comparación con las otras dos morfologías descritas.

b) La **capa de transferencia suelta** puede describirse como la aglomeración de partículas de óxido de hierro relativamente gruesas (identificables de manera individual en SEM y con diferencia de contraste químico). Estas capas son más gruesas.

c) La **capa de transferencia mixta** es una capa que está formada por una mezcla de las dos anteriores, por una mezcla de partículas grandes y pequeñas, compactas y no compactadas.

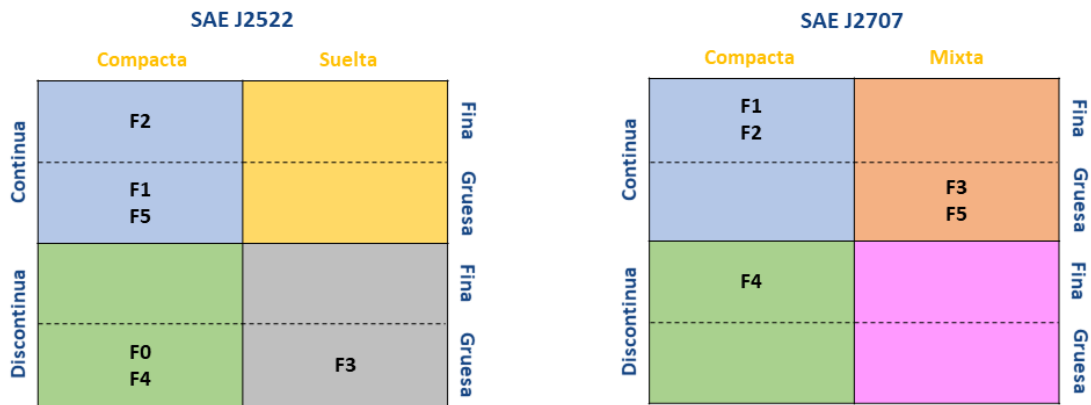


**Figura 5.13.** Micrografía de sección transversal de los diferentes tipos de tribofilm: Compacta (a), Suelta (b) y Mixta (c).

Las capas de transferencia pueden ser continuas, es decir, detectables en toda la extensión de la muestra analizada. O también discontinuas, aquellas que presentan zonas sin deposición de la capa de transferencia. No todas las formulaciones forman capas de transferencia. Aquellas formulaciones que trabajan con un mecanismo mayoritariamente abrasivo pueden no presentar capa de transferencia.



La Figura 5.14 muestra una clasificación de los diferentes tipos de capas de transferencia identificadas en función de la formulación y el ensayo. Como se muestra, la capa de transferencia formada en la superficie de la pastilla de freno varía en función del sulfuro metálico y su mecanismo de oxidación. Además, la capa también varía en función del ensayo, un test diferente conduce a una triboquímica distinta y, por lo tanto, a una capa distinta. Las diferencias que se han observado cuando cambia el ensayo se centran en el tipo de capa, el espesor y la composición química.



**Figura 5.14.** Resumen de los diferentes tipos de capas de transferencia formadas sobre las pastillas de freno en función de la formulación y el ensayo.

Una de las principales observaciones que se hace en las pastillas del test SAE J2522 es que la formulación F0 (sin sulfuro metálico) forma una capa de transferencia más gruesa (>40 μm) que las formulaciones que contienen sulfuro metálico.

La presencia de sulfuro metálico en la formulación influye en el tipo de capa de transferencia que se forma en la superficie de trabajo de la pastilla y el disco freno. Las formulaciones con sulfuro metálico forman capas de transferencia más finas que las formulaciones sin sulfuro sobre la superficie de la pastilla. La disminución de los residuos de cadena larga (elevado peso molecular) y de tipo alquitrán, procedente de la descomposición de la resina, puede contribuir a la reducción de la acumulación excesiva de residuos de desgaste de la interfaz en la superficie de la pastilla y, por lo tanto, de la formación de capas de transferencia gruesas. Las capas gruesas, se delaminan fácilmente y de forma irregular haciendo que el proceso de construcción y destrucción no sea dinámico y genere una superficie muy rugosa que conduce a coeficientes de fricción muy inestables en las secciones de alta temperatura y desgaste excesivo de la pastilla.

F1 (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) forma una capa compacta y gruesa que cubre gran parte de la superficie de trabajo. F2 (FeS) también tiene una compacta y continua como la del F1 pero fina. En el caso de la formulación F3 (SnS), la capa que se forma es discontinua, gruesa y suelta. El uso de sulfuros metálicos mixtos en la formulación F4 (Composite FeS y SnS) y F5 (Mezcla mecánica FeS y SnS), lleva a la formación de capas compactas y gruesas, sin embargo, se detecta diferencia en la continuidad de la capa. En F5 la capa es continua y en F4 es discontinua. Las formulaciones con sulfuros mixtos tienen la misma composición química pero diferente microestructura, por lo tanto, experimentan una triboquímica distinta ya que tienen una reactividad diferente y esto se ve reflejado en la capa de transferencia.

La capa también varía en función del ensayo, un test diferente conduce a una triboquímica distinta y, por lo tanto, a una capa distinta. Las diferencias que se han observado cuando cambia el ensayo se centran en el tipo de capa, el espesor y la composición química. A diferencia de las pastillas del ensayo J2522, en las pastillas del ensayo SAE J2707 no se detectaron capas de transferencia sueltas. En el ensayo de desgaste la formulación de referencia F1 muestra una capa compacta, continua y fina. En el caso del F2 (FeS) se observa el mismo tipo de capa que en el ensayo SAE J2522 sobre la superficie de trabajo. En lo que concierne a la formulación F3, la capa formada es mixta continua y gruesa. Las formulaciones con sulfuros mixtos con la misma composición química las diferencias entre capas de transferencia formadas en este ensayo son más notables. La formulación F4 (Composite FeS y SnS) forma una capa compacta y fina pero discontinua. En cambio, la formulación F5 forma una capa de transferencia mixta, gruesa y continua.

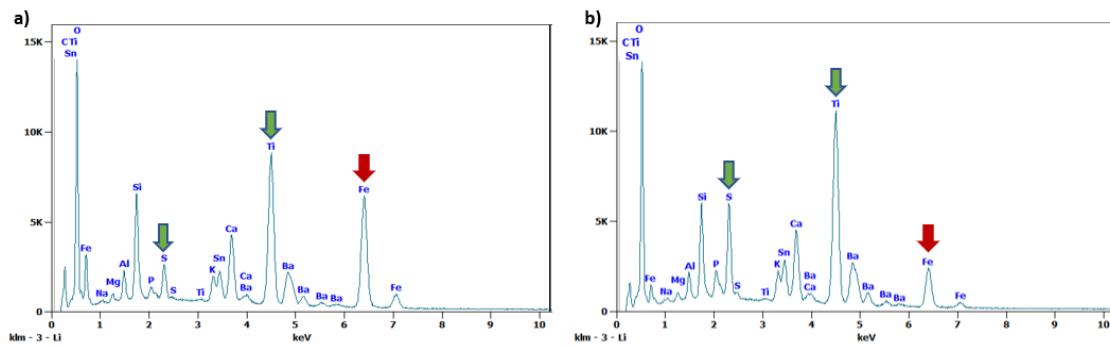
De forma general, se observa que las capas de transferencia formadas en el ensayo SAE J2707 son más compactas que en el SAE J2522 lo que indica que el esquema de temperatura del test en que se ensayan los materiales de fricción tiene influencia en la microestructura de la TBL.

Los elementos que se identifican en la capa de transferencia tras los ensayos SAE J2522 y J2707 son Fe, O, Ba, K, Ca, S, Si, Al, Mg, Na, Sb y Sn. En el caso del Sb y el Sn, solo son detectados en las capas de transferencia donde ha utilizado SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la formulación de la pastilla. La Figura 5.15 muestra la contribución de estos elementos en la composición de la capa de transferencia. Mientras que en las capas de transferencia observadas en los materiales de fricción tras el ensayo SAE J2522, donde se alcanzan los 600 °C en el Fade, los elementos mayoritarios son el Fe y el O (provenientes del rotor), en las capas de transferencia observadas tras el ensayo J2707 a 500°C, la señal de elementos característicos de la composición de la pastilla, como el Ti, aumenta. En estas condiciones la resina fenólica está en un rango de temperatura en que se produce muy rápidamente su descomposición, lo que conduce a la formación de una capa de transferencia que contiene un mayor porcentaje de materias primas de la pastilla.

Este fenómeno se observa perfectamente en los EDS de la Figura 5.16.



**Figura 5.15.** Gráfico de la contribución general de los elementos principales ( $x_{\text{elemento}} > 15\%$ ), secundarios ( $15\% \geq x_{\text{elemento}} \geq 5\%$ ) y minoritarios ( $x_{\text{elemento}} < 5\%$ ) a la composición de la capa de transferencia de las pastillas de freno de los ensayos SAE J2522 y J2707.

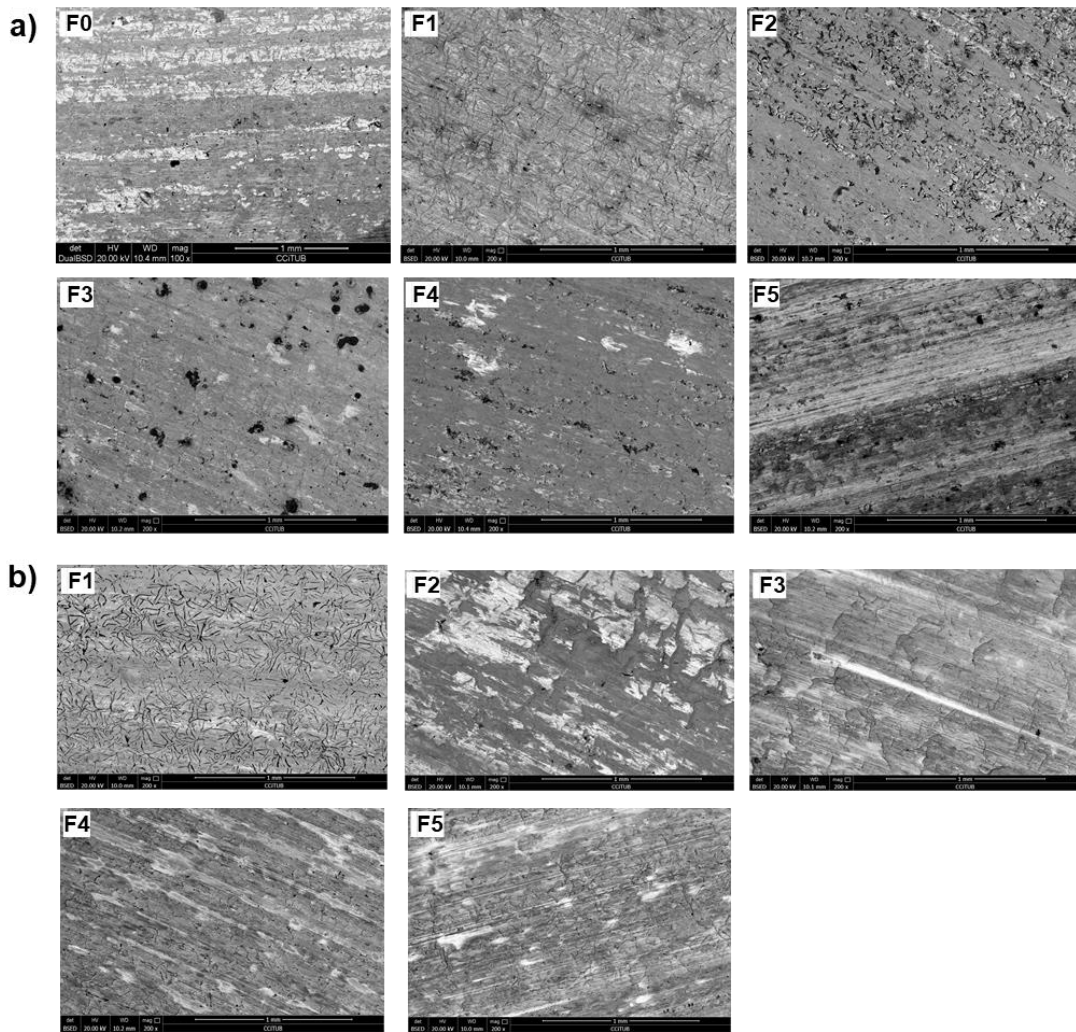


**Figura 5.16.** EDS de la capa de transferencia de la pastilla de freno que contiene sulfuro de estaño y sulfuro de hierro después del ensayo J2522 (a) y J2707 (b).

Los hechos que se acaban de describir sugieren que en el test J2707 la capa generada contiene más materias primas de la pastilla de freno que la capa de J2522. En el ensayo SAE J2707, la pastilla de freno está expuesta a temperaturas más altas, y durante periodos de tiempo más largos, que en SAE J2522, lo que provoca un mayor desgaste del sistema de fricción. La pastilla de freno experimenta más desgaste que el rotor debido a que la matriz (resina fenólica) es más inestable. En el ensayo J2707 se produce más descomposición de resina y, por esta razón, hay más residuos de la pastilla que del rotor en la interfaz, lo que conduce a la formación de una capa de transferencia que contiene un mayor porcentaje de materias primas de la pastilla.

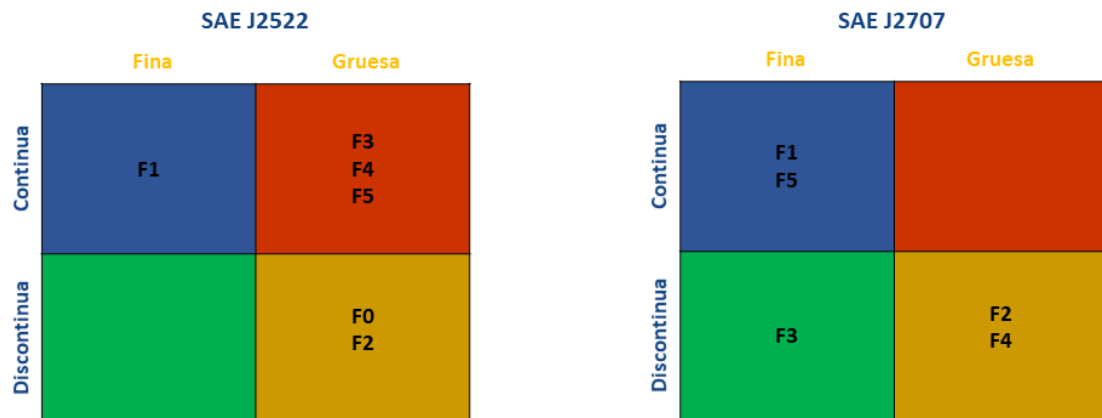
La influencia del ensayo en la composición química es clara. En el caso del tipo y espesor de la capa no se encontró una tendencia ya que cada formulación conduce a una variación diferente de estos parámetros.

Un fenómeno similar ha sido caracterizado en la superficie de los rotores. En la superficie de los rotores se detecta una capa de óxido, fundamentalmente de hierro, tras los ensayos con el material de fricción. Cuando el material de fricción contiene cualquiera de los sulfuros utilizados en el presente trabajo de investigación, la capa de transferencia sobre el disco de freno es más homogénea. En cambio, en las formulaciones sin sulfuros, la capa de transferencia del disco de freno es irregular, discontinua, y no cubre completamente la superficie del disco a escala microscópica. Se alternan zonas de óxido (caracterizadas en el SEM-BSE por el contraste oscuro) con zonas de fundición sin oxidar (caracterizadas en el SEM-BSE por el contraste claro), Figura 5.17. Las zonas de óxido tienen un espesor mayor que el obtenido en los ensayos con materiales de fricción con sulfuro.



**Figura 1.17.** Micrografías SEM-BSE de la superficie de los discos después del ensayo SAE J2522 (a) y J2707 (b).

La Figura 5.18 muestra una clasificación de los diferentes tipos de capas de transferencia identificadas sobre las superficies de los discos en función de la formulación y el ensayo.



**Figura 5.18.** Resumen de los diferentes tipos de capas de transferencia formadas sobre los discos de freno en función de la formulación y el ensayo.

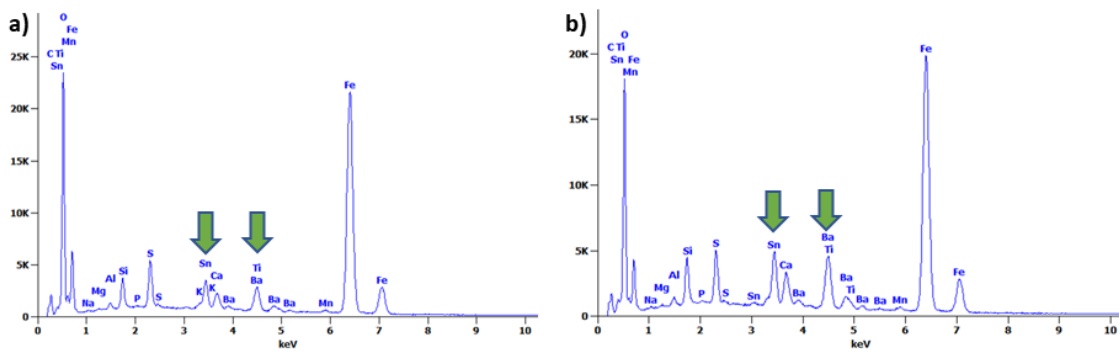
Como se muestra, cuando no se usa sulfuro metálico (F0) en el disco de freno del ensayo SAE J2522, la capa de transferencia formada es gruesa y discontinua. En cambio, cuando se utiliza  $Sb_2S_3$  (F1) en la formulación, la capa de transferencia que se forma en el disco es continua y cubre homogéneamente toda la superficie. Además, la capa es fina y permite ver de forma muy sutil los flakes de grafito. En el caso del FeS (F2), la capa formada sobre la superficie del disco después del ensayo SAE J2522 es gruesa y presenta discontinuidad en ciertas zonas. En algunos casos, incluso se forman canales en dirección del deslizamiento del disco. El uso de SnS (F3) lleva a la formación de una capa de transferencia continua, homogénea y gruesa. En el caso del compuesto de FeS y SnS (F4), la capa de transferencia formada también es homogénea y gruesa. Sin embargo, pese a mostrar una capa continua en casi toda la superficie, se observan zonas de disco sin cubrir (zonas grises claro). Por lo que respecta a la mezcla mecánica de FeS y SnS (F5), la capa de transferencia formada sobre el disco es continua pero heterogénea, el grosor de la capa varía en función de la zona.

En el caso del ensayo SAE J2707, se observa que cuando se utiliza  $Sb_2S_3$  (F1) el rotor queda cubierto completamente por una capa de transferencia continua y fina que permite ver perfectamente los flakes de grafito, Figura 1.17. El uso del FeS (F2) conduce a la formación de una capa discontinua y muy heterogénea, en las áreas donde la capa es fina se observan los flakes de grafito. Por lo que respecta al SnS (F3), la capa formada sobre el disco homogénea y fina, no obstante, aunque la capa es continua en casi toda la superficie se han encontrado zonas donde es discontinua y se forman canales. En el caso del composite de FeS y SnS (F4), la capa de transferencia formada tras este ensayo es homogénea y gruesa pero discontinua. Además, se observan canales en la misma dirección del deslizamiento del disco a lo largo de toda la superficie. Por último, la mezcla mecánica de FeS y SnS (F5) forma una capa de transferencia fina y compacta como en el disco de F1. En general, se ha observado que el test SAE J2707 conduce a la formación de una capa de transferencia más discontinua que el test SAE J2522.

Tal y como se observa en los EDS de la sección 4.5.3 la composición química de la superficie del disco en ambos ensayos consiste principalmente en óxido de hierro (Fe, O) que proviene de la oxidación del rotor, sin embargo, también se detectan trazas de otros elementos como el Ba, K, Ca, S, Si, Sb y Sn que provienen de la pastilla de freno. El Sb y el Sn solo se observan en las capas de transferencia cuando se utiliza SnS y  $Sb_2S_3$  en la formulación de la pastilla. La Figura 5.19 muestra la contribución de estos elementos en la composición de la superficie de trabajo del disco de freno. En test SAE J2522, el O y Fe son los elementos principales, estos elementos provienen principalmente de la oxidación del rotor. En el caso de los discos del ensayo SAE J2707 los elementos principales detectados son los mismos que en SAE J2522 pero la contribución de este grupo a la composición total es menor. Por lo que respecta a los elementos secundarios, también se observan diferencias en función del ensayo. En el test SAE J2707 la contribución de los elementos secundarios es mayor debido a que hay más elementos implicados (Ba) y aumenta la contribución de los metales (Sn, Sb). Este fenómeno se observa perfectamente en los EDS de la Figura 5.20 Como se ha mencionado anteriormente, en el ensayo J2707 hay más desgaste de la pastilla de freno, y, por lo tanto, hay más residuos de la pastilla en la interfaz, lo que conduce a que haya un mayor porcentaje de materias primas en la superficie del disco.



**Figura 5.19.** Gráfico de la contribución general de los elementos principales ( $x_{\text{elemento}} > 15\%$ ), secundarios ( $15 \geq x_{\text{elemento}} \geq 5\%$ ) y minoritarios ( $x_{\text{elemento}} < 5\%$ ) a la composición de la superficie de los discos de freno tras los ensayos SAE J2522 y J2707.

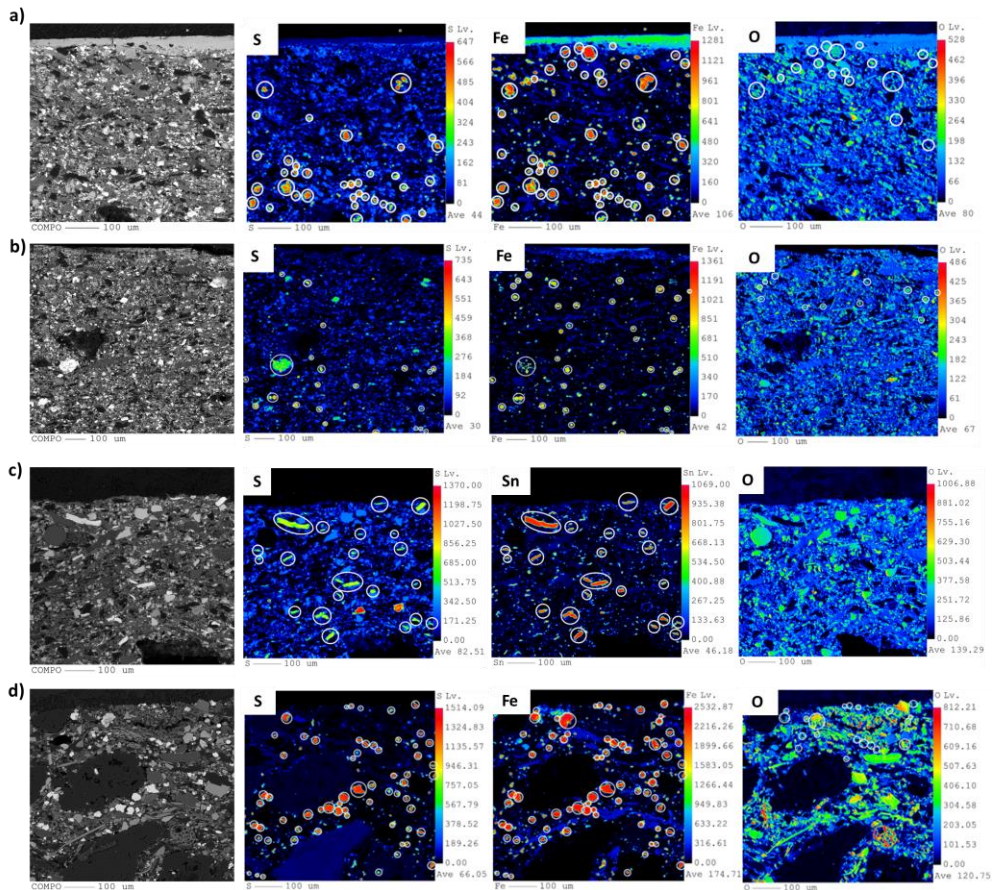


**Figura 5.20.** EDS de la superficie del disco de freno que contiene sulfuro de estaño después del ensayo J2522 (a) y J2707 (b).

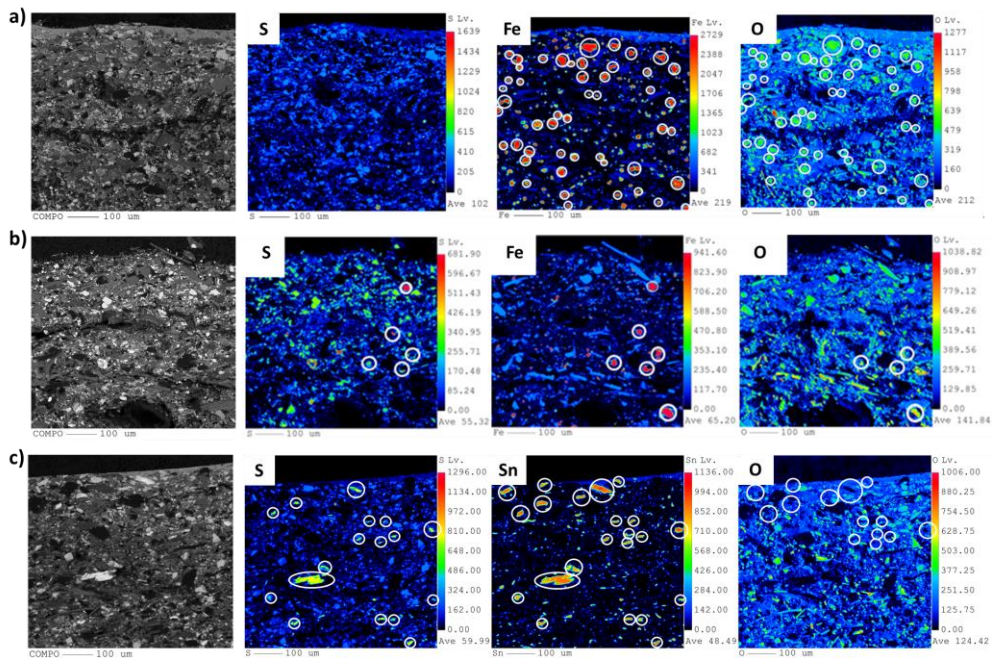
## 5.5. Mecanismos de oxidación y triboquímica

La triboquímica es uno de los factores que afecta a la formación de la capa de transferencia. Si el mecanismo de oxidación de cada sulfuro y su rango de temperatura influye en la microestructura de la capa que se forma durante el proceso de frenado, contribuirá por tanto a la respuesta de fricción. La capa de transferencia que se forma en la superficie de trabajo es un parámetro que está directamente relacionado con el coeficiente de fricción y su estabilidad.

La oxidación de los sulfuros, en la pastilla de freno, se produce no sólo en la superficie de la pastilla, sino también bajo la misma. Gracias al cambio en la morfología de los sulfuros y a los mapas de distribución elemental obtenidos por EPMA-WDS se puede seguir hasta donde se produce la oxidación en cada uno de los sulfuros. Este es un fenómeno que se documenta gráficamente por primera vez en el presente trabajo de investigación. En la Figura 5.21 y 5.22 se muestra la sección transversal en SEM-BSE y el mapa de distribución elemental de los elementos principales de las formulaciones con FeS y SnS.



**Figura 21.** Micrografías SEM-BSE y mapas de distribución elemental de las pastillas de freno F2-FeS (a), F3-SnS (b), F4-Compuesto FeS/SnS (c) y FC (d) tras el ensayo SAE J2522.



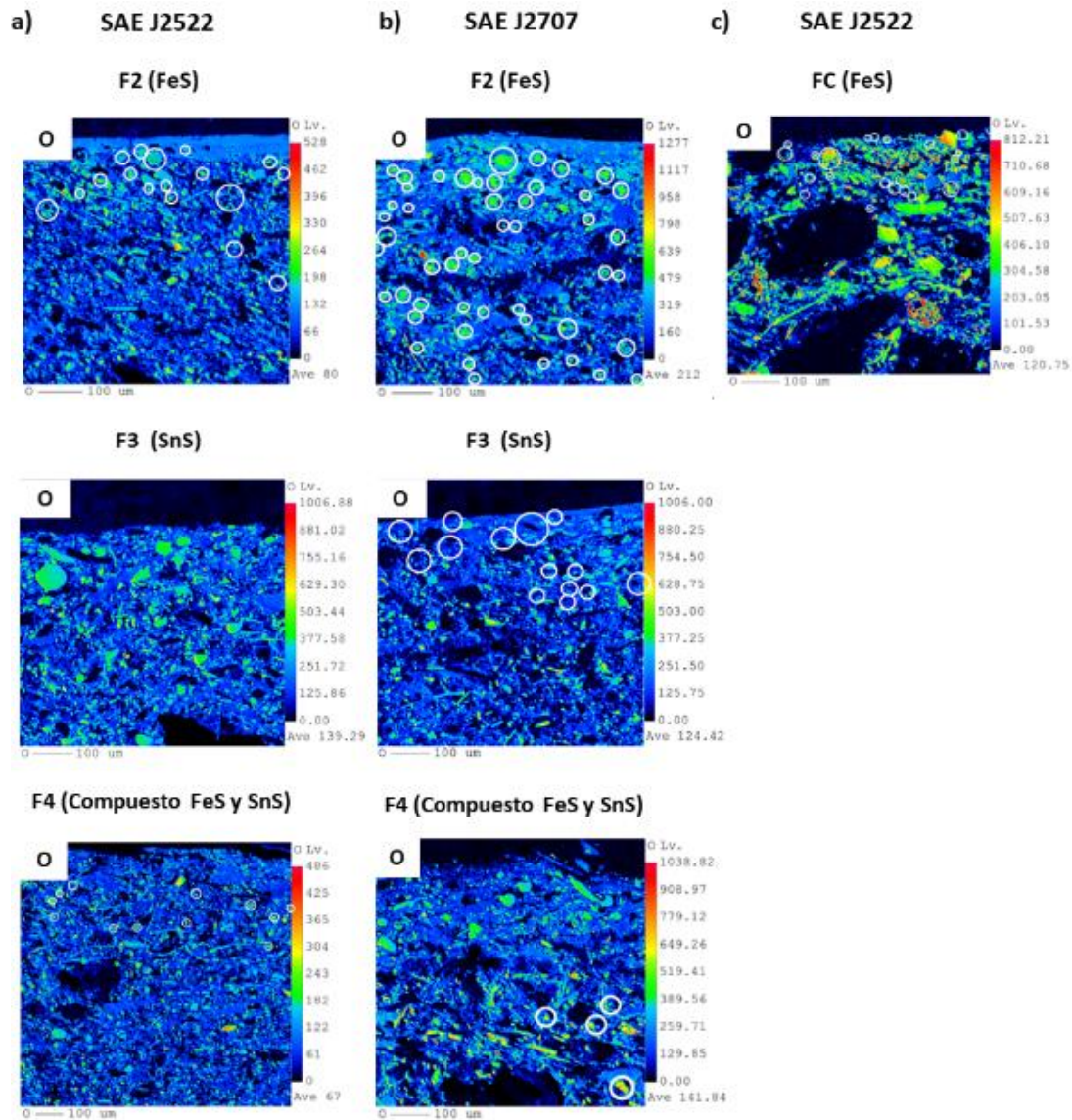
**Figura 22.** Micrografías SEM-BSE y mapas de distribución elemental de las pastillas de freno F2-FeS (a), F3-SnS (b) y F4-Compuesto FeS/SnS (c) tras el ensayo SAE J2707.

La profundidad a la que se detectan partículas de sulfuro oxidadas varía en función de la temperatura y el mecanismo de oxidación del mismo, así como por las condiciones de ensayo de fricción y su perfil de temperatura. Cuanto más baja la temperatura de oxidación del sulfuro y más directo sea el mecanismo de oxidación del mismo, mayor es la profundidad en la que se encuentran partículas de sulfuro oxidadas.

Esta profundidad también es mayor cuanto mayor es la temperatura sostenida del ensayo. En el ensayo SAE J2707 el sistema de fricción está sometido a altas temperaturas durante periodos de tiempo más largos que en el ensayo SAE J2522. La Figura 5.23 muestra la profundidad hasta donde se identifican partículas oxidadas que corresponden al óxido de hierro o estaño, las cuales se forman a partir del sulfuro metálico durante el ensayo SAE J2522 y J2707. Las partículas oxidadas se encuentran tanto en la superficie de trabajo como debajo de esta, indicando que la reactividad no solo tiene lugar en la superficie de trabajo. Este fenómeno no se había documentado en la literatura hasta la fecha. En ensayo J2522 la profundidad a la que se produce la oxidación es menor que en el SAE J2707 a 500°C, ya que solo se observa la oxidación de los sulfuros de baja temperatura (FeS y Compuesto de FeS y SnS).

La composición de la pastilla de freno es otro factor que puede influir en la profundidad a la que se produce la reacción de oxidación, ya que condiciona factores como el nivel de coeficiente de fricción, la conductividad térmica, la difusividad del oxígeno, etc. Al comparar la SAE J2522 con una formulación NAO diferente, FC, en la cual se utilizó el FeS como parámetro de referencia. Esto ha permitido entender cómo varía la reactividad de un material, FeS, en función de las materias primas utilizadas en la formulación de la pastilla de freno. En los mapas elementales del FC se detectó el óxido de hierro (Figura 5.23.c), que proviene del sulfuro de hierro, hasta 200  $\mu\text{m}$  mientras que en F las partículas oxidadas se detectaron hasta las 300  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. Esto indica que en FC las condiciones de oxidación son menos severas que en F y por este motivo la oxidación del FeS se detecta a menor profundidad. Por lo tanto, las materias primas y las propiedades físicas de la pastilla de freno influyen en la conductividad térmica y, en consecuencia, en la triboquímica.



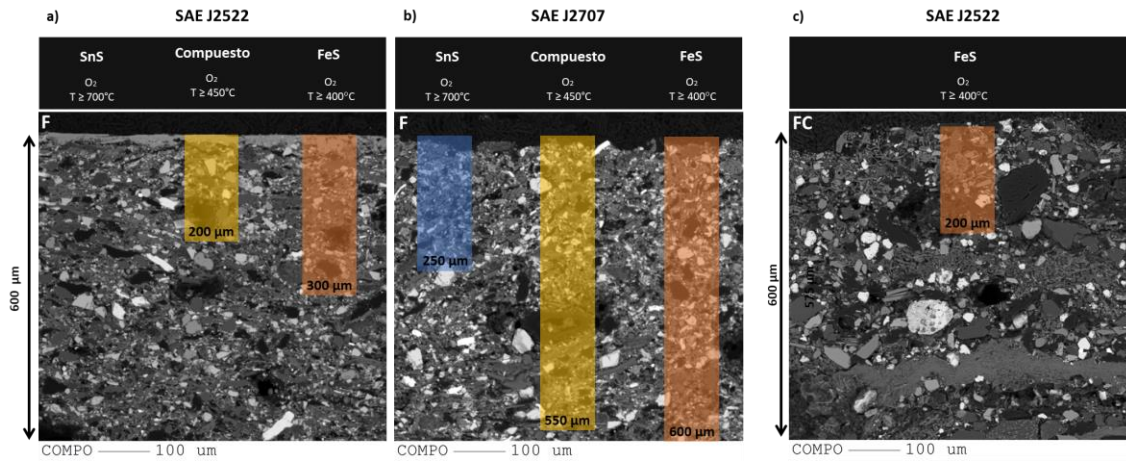


**Figura 5.23.** Mapas de distribución elemental de O de las secciones transversales de las pastillas de freno F2, F3 y F4 tras los ensayos SAE J2522 (a) y J2707 (b). Mapa de distribución del oxígeno (O) de la sección transversal de FC tras el ensayo SAE J2522 (c). Los círculos blancos muestran las partículas de oxígeno que corresponden al óxido de metálico

A partir de los mapas elementales de oxígeno presentados en la Figura 5.23 se ha construido un mapa del perfil de temperatura, Figura 5.24, que indica hasta qué profundidad se tiene lugar la oxidación de los sulfuros metálicos en las pastillas de freno en función del ensayo y la formulación. La pastilla de freno del ensayo SAE J2522 alcanza al menos los 450°C hasta 200 μm y los 400°C hasta las 300 μm ya que se observan partículas oxidadas del compuesto y el FeS hasta las profundidades indicadas respectivamente.

En el ensayo J2707a 500°C (medidos sobre la superficie del disco), todos los sulfuros metálicos se oxidan, incluso el SnS, que es el sulfuro con la temperatura de oxidación más alta. La oxidación se detecta hasta mayores profundidades que en el ensayo J2707. En el ensayo J2707 se puede identificar óxido de estaño hasta 250 μm, lo que indica que a esta profundidad se alcanzan al

menos los 700°C. A profundidades mayores, los óxidos detectados son los correspondientes a la oxidación del compuesto de FeS y SnS y el FeS, lo que indica que se alcanzan al menos los 450 °C y 400 °C hasta 550 µm y 600 µm, respectivamente. Esto confirma que en este ensayo se alcanzan temperaturas más altas que en el ensayo SAE J2522.



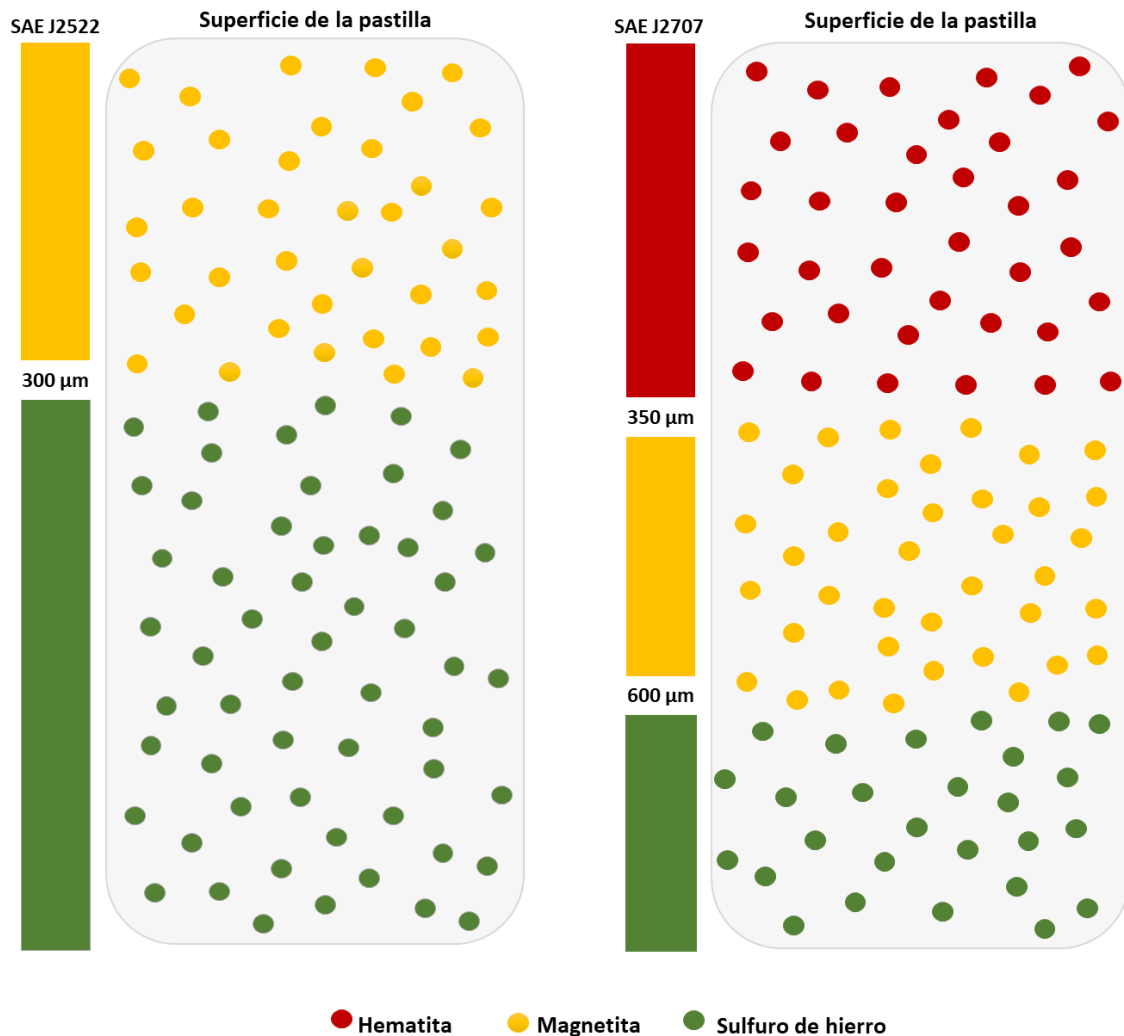
**Figura 5.24.** Mapa del perfil de temperatura de las pastillas de freno en función de la distancia a la superficie tras los ensayos SAE J2522 y SAE J2707 utilizando sulfuros metálicos como marcador.

El óxido formado en la oxidación del FeS (hematita o magnetita) puede ayudar a comprender también la concentración de oxígeno dentro de la pastilla. La hematita necesita concentraciones de oxígeno más altas que la magnetita [89, 90]. En la Figura 5.25 se muestra un esquema de la distribución de hematita y magnetita en función de la profundidad y el ensayo que permite identificar las condiciones a las que están sometidas las pastillas de freno durante el frenado, elaborado a partir de los resultados de Raman de la sección 4.6.

En el caso de SAE J2522 solo se identifica sólo magnetita, mientras que en SAE J2707 se detectan ambos óxidos, magnetita y hematita. La hematita se identifica en la región más cercana a la superficie de trabajo. En SAE J2707 se alcanzan temperaturas más elevadas que en SAE J2522 y la degradación de la matriz de resina fenólica es mucho mayor, y la capa de transferencia es mucho más delgada. La difusión del oxígeno está por tanto favorecida lo que favorece la formación de hematita cerca de la superficie.

A mayor profundidad, donde la temperatura es menor y la degradación de la resina y la difusión del oxígeno son menores, el óxido predominante es la magnetita, lo que indica que la concentración de oxígeno debe ser menor que en las áreas cercanas a la superficie.

Como se ha expuesto anteriormente, la resina fenólica reacciona en las mismas condiciones de los sulfuros metálicos, especialmente del sulfuro de hierro. Por lo tanto, se puede coger de referencia la reactividad descrita para determinar hasta qué profundidad puede tener lugar la descomposición de la resina. En base a lo que se acaba de describir, en el ensayo SAE J2707 la descomposición de la resina será mayor y alcanza mayores profundidades, lo que documenta porqué la integridad estructural de la pastilla, y, por tanto, el desgaste es mayores a alta temperatura.



**Figura 5.25.** Esquema de la distribución de la hematita y magnetita en función de la prueba en la pastilla de freno.

La presencia de sulfuros con mecanismo de oxidación complejo o una temperatura de oxidación elevada en la interfaz, promueve la catálisis de la descomposición de la resina, minimizando la formación de residuos de tipo alquitrán, que favorecen la formación de capas de transferencia gruesas e inestables y, por tanto, el desgaste. En cambio, para los sulfuros con mecanismo de oxidación simple y temperatura de oxidación baja la oxidación se ha producido mucho antes de llegar a la superficie, por lo que su capacidad de catálisis de la descomposición de la resina es más limitada, por lo que no previenen el desgaste de manera tan efectiva.

Los sulfuros con mecanismos de oxidación simples y temperatura de oxidación baja, como el FeS, llegan completamente oxidados a la superficie después de procesos de frenado severos. Este hecho afecta a su capacidad de catalizar la degradación de la resina en especies de bajo peso molecular, lo que puede ser responsable de su menor protección contra el desgaste y su coeficiente de fricción menos estable a temperaturas elevadas.

Los sulfuros con mecanismos de reacción complejos y que llegan a la superficie sin alcanzar la oxidación completa (como el SnS) conducen a valores de coeficientes de fricción más elevados y

estables en general. Pero como se ha documentado previamente, el rango de la temperatura de oxidación de los sulfuros mixtos no depende únicamente de su composición química. En el caso de los sulfuros compuestos, existe una diferencia en el comportamiento de fricción, aún a igualdad de composición química de la mezcla de sulfuros. En este estudio se ha observado que el cambio microestructural que afecta al mecanismo de oxidación, también afecta al comportamiento de fricción.

Esta relación entre el estado de oxidación del sulfuro y su contribución a la reducción del desgaste a alta temperatura es evidente en la comparación de los resultados de la formulación con el compuesto de SnS/FeS y su equivalente de mezcla mecánica de idéntica composición química.

Este hecho permite establecer una correlación entre los rangos de temperatura de oxidación de los sulfuros y las propiedades de fricción, más allá de la mera composición química. El rango de temperatura de oxidación y su mecanismo de oxidación constituye una de las propiedades clave en el condicionamiento de la triboquímica que tiene lugar en la superficie de la pastilla de freno. De nuevo, se documenta una correlación entre las propiedades de oxidación de los sulfuros y contribución a la triboquímica de los materiales de fricción, y por ende a su comportamiento a fricción y desgaste. La temperatura de oxidación de los sulfuros constituye, por tanto, una de las propiedades más importantes a la hora de realizar cambios en los sulfuros que contiene una determinada formulación.

La modificación de la microestructura de los sulfuros compuestos es una nueva vía para modificar el rango de temperatura de oxidación, y por tanto su triboquímica en el material de fricción, constituyendo una nueva herramienta para el desarrollo de aditivos más sostenibles tanto medioambientalmente como económicamente.



## 6. Conclusiones

Como es bien sabido, los sulfuros metálicos contribuyen a la estabilización del coeficiente de fricción y reducción del desgaste a altas temperaturas en los materiales de fricción, especialmente en los sistemas de frenos de disco. En la interfaz entre la pastilla (material de fricción) y el rotor (disco de fundición gris) se producen fenómenos triboquímicos que conducen a la modificación química y física de las superficies, mediante la construcción de las llamadas capas de transferencia, tanto sobre la superficie de la pastilla, como sobre la superficie del disco. La construcción de la Third Body Layer (TBL), es un proceso dinámico que se produce por la acumulación de residuos procedentes del desgaste y la reacción triboquímica de los materiales de las superficies [54].

Sin embargo, el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos en la pastilla de freno, así como su influencia en la formación y estructura del TBL y, por tanto, en el comportamiento de fricción no está definido claramente. En esta tesis se ha llevado a cabo un estudio sistemático centrado en definir los fenómenos triboquímicos de la interfaz pastilla/rotor relacionados con el uso de sulfuros sintéticos en materiales de fricción sin cobre, con la finalidad de describir y modelizar la función de estos aditivos.

Tradicionalmente el sulfuro más utilizado en las formulaciones de las pastillas de freno es el  $Sb_2S_3$  por las propiedades excepcionales que provee al material de fricción, como son la excelente estabilización del coeficiente de fricción a alta temperatura y extraordinaria reducción del desgaste del disco [66]. Estudios previos han demostrado que el  $Sb_2S_3$  disminuye el stick-slip, el cual está relacionado con la variabilidad del CoF y es uno de los fenómenos que inducen los problemas de NVH [7, 15, 66]. Este sulfuro, presenta un mecanismo de oxidación complejo, que pasa por diferentes etapas antes de alcanzar la oxidación completa. Los compuestos formados en la oxidación del sulfuro de antimonio tienen efectos cancerígenos en el ser humano lo que ha llevado a que su comercialización esté cada vez más restringida [9]. A raíz de las restricciones en el uso de los compuestos de antimonio, el uso de otros sulfuros se ha visto impulsado, especialmente los sulfuros de estaño, en todas sus estequiometrías. Estos sulfuros de estaño son especialmente apreciados por sus buenas prestaciones a muy altas temperaturas ( $SnS$ ) y media temperatura ( $Sn_2S_3$ ). Sin embargo, en los últimos años el precio del estaño ha experimentado un drástico e irregular incremento promoviendo el uso de otros sulfuros naturales y sintéticos, como por ejemplo  $FeS$  y  $FeS_2$ . No obstante, en general se acepta que el reemplazo directo de un sulfuro por otro, en un mismo material de fricción, hace que varíen las prestaciones y/o el desgaste. Por esta razón, entender la triboquímica de los sulfuros puede contribuir a hacer más simple el reemplazo entre sulfuros en los materiales de fricción, necesarios a veces por motivos medioambientales y a veces por motivos económicos. De ahí que esta investigación se centra en el estudio de la triboquímica del  $FeS$ ,  $SnS$  y un compuesto de  $FeS$  y  $SnS$ .

Primero es importante entender la reactividad de los sulfuros en las condiciones de servicio. Los sulfuros metálicos reaccionan con el oxígeno para convertirse en óxidos metálicos. En general, los sulfuros se oxidan en diferentes rangos de temperatura dependiendo de su composición química. Y lo pueden hacer por un mecanismo directo, sin la formación de especies intermedias, o en un mecanismo de etapas, en el que se forman especies intermedias hasta llegar a la oxidación

completa. Los sulfuros metálicos de este estudio han mostrado tanto mecanismos de oxidación directos, como complejos. El FeS tiene un mecanismo de oxidación directo, mientras que el SnS y el compuesto de FeS y SnS muestran un mecanismo complejo debido a que pasan por especies intermedias antes de alcanzar la oxidación completa.

La reactividad química de los sulfuros metálicos se puede modificar mediante la modificación de la microestructura. En el caso de los sulfuros compuestos, el mecanismo de oxidación no depende únicamente de la composición química, sino también de la microestructura. La reactividad del compuesto de FeS y SnS es diferente a la del FeS y SnS. Por un lado, el FeS del compuesto reacciona a temperaturas más altas de lo normal debido a que el FeS de dicho compuesto tiene una microestructura donde las partículas de FeS están recubiertas del SnS y esto protege el FeS de la oxidación. Por otro lado, el SnS forma más especies intermedias de sulfuro de estaño en el proceso de oxidación. En cambio, cuando se oxida una mezcla mecánica y químicamente idéntica de ambos sulfuros, se observa que cada uno de los sulfuros (FeS y SnS) se oxidan de manera idéntica y en los mismos rangos de temperatura en que lo harían individualmente. Es, por tanto, la microestructura la que modifica las propiedades de oxidación.

Además, la presencia de resina fenólica (compuesto presente en todos los materiales de fricción orgánicos), modifica también la ruta de oxidación de estos sulfuros. La resina fenólica, que constituye la matriz en la que se dispersan el resto de materias primas que constituyen el material de fricción, se degrada por la temperatura, rompiéndose en residuos de peso molecular variable en función de la temperatura y concentración de oxígeno. Las reacciones de degradación de la resina fenólica tienen lugar en un rango de temperatura que se solapa con el de la mayoría de los sulfuros, lo que conduce a la modificación de la reactividad de ambos compuestos cuando se mezclan. La modificación que experimenta el mecanismo de oxidación de los sulfuros metálicos no está clara y requiere más investigación. En el caso de la resina fenólica, se ha observado que los sulfuros catalizan la descomposición del compuesto orgánico reduciendo el peso molecular de los residuos generados durante la descomposición de la matriz. Es decir, se generan más residuos de cadenas cortas y menos residuos de cadena larga tipo alquitrán. A diferencia de los residuos de cadena corta y volátiles, los residuos de cadena larga tipo alquitrán se quedan retenidos en la superficie de pastilla afectando a la triboquímica que tiene lugar en la interfaz, y en consecuencia, a la capa de transferencia.

La presencia de sulfuro metálico en la formulación influye en el tipo de capa de transferencia que se forma en las superficies de trabajo de la pastilla y el disco freno. Las formulaciones con sulfuro metálico forman capas de transferencia más finas que las formulaciones sin sulfuro sobre la superficie de la pastilla. La disminución de los residuos de cadena larga y de tipo alquitrán, procedente de la descomposición de la resina, puede contribuir a la reducción de la acumulación excesiva de residuos de desgaste de la interfaz en la superficie de la pastilla y, por lo tanto, de la formación de capas de transferencia gruesas. Las capas gruesas, se delaminan fácilmente y de forma irregular haciendo que el proceso de construcción y destrucción no sea dinámico y genere una superficie muy rugosa que conduce a coeficientes de fricción muy inestables en las secciones de alta temperatura y desgaste excesivo de la pastilla.

Un fenómeno similar ha sido caracterizado en la superficie de los rotores. En la superficie de los rotores se detecta una capa de óxido, fundamentalmente de hierro, tras los ensayos con el material

de fricción. Cuando el material de fricción contiene cualquiera de los sulfuros utilizados en el presente trabajo de investigación, la capa de transferencia sobre el disco de freno es más homogénea. En cambio, en las formulaciones sin sulfuros, la capa de transferencia del disco de freno es irregular, discontinua, y no cubre completamente la superficie del disco a escala microscópica. Se alternan zonas de óxido con zonas de fundición sin oxidar. Las zonas de óxido tienen un espesor mayor que el obtenido en los ensayos con materiales de fricción con sulfuro. La descomposición de la resina en residuos de tipo alquitrán parece favorecer el crecimiento de una capa de óxido más gruesa, que acaba delaminando lo que genera una superficie heterogénea.

El mecanismo de oxidación de los sulfuros en la pastilla de freno también influye en la tendencia al stick-slip. El stick-slip entre dos superficies tiene lugar cuando el coeficiente de fricción estática es mayor que el coeficiente de fricción cinético lo cual es debido a una adhesión excesiva entre las superficies. Por lo tanto, cuanto menos adhesión haya entre las superficies más bajo será el coeficiente de fricción estático y mejor será el deslizamiento entre superficies [70]. Al igual que el  $Sb_2S_3$ , estos sulfuros metálicos muestran menos propensión al stick-slip lo que conduce a un mejor intra-stop (menor variación  $\mu$  en una frenada).

Aunque todos los sulfuros metálicos estudiados hacen que las capas de transferencia de las pastillas sean más homogéneas, y que el coeficiente de fricción sea más estable a altas temperaturas, existen diferencias cuando se comparan sulfuros con diferentes mecanismos y temperaturas de oxidación. Estas diferencias se manifiestan particularmente en las secciones de ensayo de alta temperatura o velocidad. Tanto en el ensayo SAE J2707 (ensayo isotérmico a 500 °C) como en las secciones de alta temperatura del ensayo SAE J2522 (Fade), se ha observado que los sulfuros con temperaturas de oxidación bajas y mecanismos directos conducen a coeficientes de fricción más bajos que los sulfuros con mecanismos complejos y temperaturas de oxidación más elevadas.

La oxidación de los sulfuros, en la pastilla de freno, se produce no sólo en la superficie de la pastilla, sino también bajo la misma, habiéndose documentado gráficamente por primera vez en el presente trabajo de investigación. La profundidad a la que se detectan partículas de sulfuro oxidadas varía en función de la temperatura y el mecanismo de oxidación del mismo, así como por las condiciones de ensayo de fricción y su perfil de temperatura. Cuanto más baja la temperatura de oxidación del sulfuro y más directo sea el mecanismo de oxidación del mismo, mayor es la profundidad en la que se encuentran partículas de sulfuro oxidadas. Esta profundidad también es mayor cuanto mayor es la temperatura sostenida del ensayo.

Los sulfuros con estas características, como es el caso del FeS, llegan completamente oxidados a la superficie, fenómeno que afecta a su interacción con la resina y conduce a bajos coeficientes de fricción. Los sulfuros que llegan a la superficie sin alcanzar la oxidación completa (como el SnS) conducen a valores de coeficientes de fricción más elevados. En el caso de los sulfuros compuestos, existe una diferencia en el comportamiento de fricción, aún a igualdad de composición química de la mezcla de sulfuros. Así como el cambio microestructural afectaba al mecanismo de oxidación, también afecta al comportamiento de fricción. Por tanto, se ha documentado una correlación entre los rangos de temperatura de oxidación de los sulfuros y las propiedades de fricción, más allá de la mera composición química. El rango de temperatura de oxidación y su mecanismo de oxidación constituye una de las propiedades clave en el



condicionamiento de la triboquímica que tiene lugar en la superficie de la pastilla de freno, y constituye una de las propiedades más importantes a la hora de realizar cambios en los sulfuros que contiene una determinada formulación.

Precisamente, el enorme rango de temperatura de servicio de un material de fricción es el que dificulta el intercambio. La canalización de la reacción de descomposición de la resina requiere de la presencia de sulfuro porque disminuye la generación de residuos tipo alquitrán. Si el sulfuro está oxidado cuando llega a la superficie, es probable que el efecto de canalización sea diferente.

El esquema de temperatura del test en que se ensayan los materiales de fricción tiene influencia en la profundidad en que se produce la oxidación de los sulfuros. Las pastillas de freno que están expuestas a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo forman capas de transferencia más compactas (formadas por *debris* de menor tamaño) y la oxidación de los sulfuros se detecta a mayores profundidades, lo que confirma que en los materiales de fricción se produce la difusión de oxígeno.

Además, se detectan también cambios en la composición de la capa de transferencia sobre la pastilla. Mientras que en las capas de transferencia observadas en los materiales de fricción tras el ensayo J2522, donde se alcanzan los 600 °C en el Fade, los elementos mayoritarios son el Fe y el O (provenientes del rotor), en las capas de transferencia observadas tras el ensayo J2707 a 500°C, la señal de elementos característicos de la composición de la pastilla, como el Ba y el K, aumenta. En estas condiciones la resina fenólica está en un rango de temperatura en que se produce muy rápidamente su descomposición, lo que conduce a la formación de una capa de transferencia que contiene un mayor porcentaje de materias primas de la pastilla.

La presencia de sulfuros con mecanismo de oxidación complejo o una temperatura de oxidación elevada en la interfaz, siguen promoviendo la catálisis de la descomposición de la resina, minimizando la formación de residuos de tipo alquitrán, que favorecen la formación de capas de transferencia gruesas e inestables y, por tanto, el desgaste. En cambio, para los sulfuros con mecanismo de oxidación simple y temperatura de oxidación baja la oxidación se ha producido mucho antes de llegar a la superficie, por lo que su capacidad de catálisis de la descomposición de la resina es más limitada, por lo que no previenen el desgaste de manera tan efectiva. Esta relación entre el estado de oxidación del sulfuro y su contribución a la reducción del desgaste a alta temperatura es evidente en la comparación de los resultados de la formulación con el compuesto de SnS/FeS y su equivalente de mezcla mecánica de idéntica composición química. De nuevo, se documenta una correlación entre las propiedades de oxidación de los sulfuros y contribución a la triboquímica de los materiales de fricción, y por ende a su comportamiento a fricción y desgaste.

La modificación de la microestructura de los sulfuros compuestos es una nueva vía para modificar el rango de temperatura de oxidación, y por tanto su triboquímica en el material de fricción, constituyendo una nueva herramienta para el desarrollo de aditivos más sostenibles tanto medioambientalmente como económicamente.

Por tanto, en este estudio se ha podido determinar el mecanismo de reacción de los sulfuros metálicos en la pastilla de freno, así como su influencia en la formación de la capa de transferencia y el comportamiento de fricción. Esto ha permitido definir los fenómenos triboquímicos en la interfaz pastilla/rotor relacionados con el uso de sulfuros sintéticos mixtos en materiales de fricción sin cobre.



## 7. Referencias

- [1] Xiao X, Yin Y, Bao J, Lu L, Feng X. Review on the friction and wear of brake materials. *Advances in Mechanical Engineering*, 8, 1-10, 2016.
- [2] Eriksson M, Jacobson S. Tribological surfaces of organic brake pads. *Tribology International*, 33, 817-827, 2000.
- [3] Österle W, Griepentrong M, Gross T, Urban I. Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. *Wear*, 251, 1469-1476, 2001.
- [4] Österle W, Urban I. Friction layers and friction films on PMC brake pads. *Wear*, 215-226, 2004.
- [5] Österle W, Dmitriev A. The Role of Solid Lubricants for Brake Friction Materials. *Lubricants*, 4, 5, 2016.
- [6] Melcher B, Faullant P. A Comprehensive Study of Chemical and Physical Properties of Metal Sulfides. SAE Technical Paper 2000-01-2757, 2000. <https://doi.org/10.4271/2000-01-2757>.
- [7] Martínez AM, Echeberria J. Towards a Better Understanding of the Reaction between Metal Powders and the Solid Lubricant  $Sb_2S_3$  in a Low-Metallic Brake Pad at High Temperature. *Wear*, 348-349, 27-42, 2016.
- [8] Matejka V, Lub Y, Matejková P, Smetana B, Kukutschová J, Vaculíka M, Tomásek V, Zlá S, Fan Y. Possible stibnite transformation at the friction surface of the semi-metallic friction composites designed for car brake linings. *Applied Surface Science*, 258, 1862–1868, 2011.
- [9] Lee PW, Filip P. Friction and wear of Cu-free and Sb-free environmental friendly automotive brake materials. *Wear* 302, 1404–1413, 2013.
- [10] Hutchings IM. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. First Edition, Butterworth-Heinemann. Oxford, 1992.
- [11] Dante R, Navire C, Tron B. *Handbook of Lubrication and Tribology, Theory and Design*, vol. II, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2012.
- [12] Khonsari MM, Booser ER. *Applied Tribology: Bearing Design and Lubrication*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 2017.
- [13] Katiyar JK, Bhattacharya S, Patel VK, Kumar V. *Automotive Tribology*. Springer, Singapore, 2019.
- [14] Bowden F, Tabor D. *The friction and lubrication of solids*. Oxford University Press London, 1950.

- [15] Li G, Zhang K, Gong J. Elastic-plastic Sliding Asperity Interaction of Machined Multiscale Metal Surface. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 611(1): 012015, 2019.
- [16] Cox R. Engineered Tribological Composites: The Art of Friction Material Development. Society of Automotive Engineers (SAE), USA, 524, 2011.
- [17] Maite A. PhD Thesis: La sustitución del cobre en pastillas de freno orgánicas mediante polvos metálicos y el estudio de su reacción con los lubricantes. Universidad de Navarra, San Sebastián, 2015.
- [18] Sloan MR. PhD Thesis: Eco-efficient friction materials. University of Exeter, Cornwall, 2018.
- [19] Hutchings MI. Tribology: Friction and wear of engineering materials. Elsevier, UK, 1992.
- [20] Moore DF. Principles and applications of tribology, New York, Elsevier, New York, 1975.
- [21] Tsujimoto A, Barkmeier AW, Fischer NG, Nojiri K, Nagura Y, Takamizawa T, Latta MA, Miazaki M. Wear of resin composites: Current insights into underlying mechanisms, evaluation methods and influential factors. Japanese Dental Science Review, 54, 76—87, 2018.
- [22] Larsen TR. Tribological Studies of Polymer-matrix-composites. Frydenberg a/s, Copenhagen, Denmark, 2017.
- [23] Saini MS, Salot M, Shah S, Joshi M. Study on wear resistance of Al-Ai alloy using a 3- body dry abrasive wear testing machine. NCIMEAT: Indus Univeristy, Ahmedabad, 2016.
- [124] Bijwe J. Composites as friction materials: Recent development in non-asbestos Fibre Reinforced Friction Materials. Polymer Composites, 18, 378-395, 1997.
- [25] Chandr CP, Menapace L, Bonfanti A. Braking Pad-Disc System: Wear Mechanisms and Formation of Wear Fragments. Wear, 322–323, 251–258, 2018.
- [26] Innovation discoveries (Accedido en junio 2021), <https://innovationdiscoveries.space/difference-between-drum-brake-and-disc-brake/>.
- [27] Como funciona (Accedido en junio 2021), <https://como-funciona.co/un-sistema-de-frenos/>.
- [28] Kumar V, Kumaran S. Friction material composite: types of brake friction material formulations and effects of various ingredients on brake performance—a review. Mater. Res. Express, 6, 8, 2019.
- [29] Zhou H, Dong S, Ding Y, Wang Z, Wu D. Friction and Wear Properties of 3D Carbon/Silicon Carbide Composites Prepared by Liquid Silicon Infiltration. Tribology Letters, 37, 337–341, 2010.

- [30] Mahade S, Aranke O, Bjorklund S, Dizdar S, Awe S, Musalek R, Lukac F, Joshi S. Influence of processing conditions on the microstructure and sliding wear of a promising Fe-based coating deposited by HVAF. *Surface & Coatings Technology*, 409, 126953, 2021.
- [31] Dante R. *Handbook of Friction Materials and their Applications*. Elsevier, Cambridge, 2016.
- [32] Alamy (Accedido en junio 2021),  
<https://www.alamy.es/diferentes-tipos-de-discos-de-freno-discos-de-freno-perforados-y-ranurados-en-una-hilera-ilustracion-3d-image352874956.html>.
- [35-43-33] Zrtmotorsport (Accedido en June 2021),  
<https://www.zrtmotorsport.com/brakes-part-4-brake-pads/>.
- [34] Eirich (Accedido en diciembre 2021),  
<https://www.eirichusa.com/products/american-process-systems-horizontal-mixers/plow-blenders>.
- [35] Pilato L. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer, New York, 2010.
- [36] Bouajila J, Raffin G, Alamercury S, Waton H, Sanglar C and Grenier-Loustalot MF. Phenolic resins (IV). Thermal Degradation of Crosslinked Resins in Controlled Atmospheres. *Polymers & Polymer Composites*, 11, 435-357, 2003
- [37] Super abrasive tools, (Accedido en diciembre 2021),  
<https://www.superabrasivetools.com/resin-bonded-diamond-wheel/>.
- [38] Ramazzini C. Call for an international ban on asbestos. *Journal of Occupational & Environmental Medicine*, 41, 830-832, 1999.
- [39] Bijwe J. Composites as friction materials: Recent Developments in Non-Asbestos Fibre reinforced Friction Materials. *Polymer composites*, 18, 378-395, 1997.
- [40] Sundarkrishnaa KL. *Friction Material Composites Copper-Metal-Free Material Design Perspective*. Springer, Switzerland, Second Edition, 2015.
- [41] Thompson SK, Mason E. Asbestos: Mineral and fibres. *Journal of chemical health and safety*, 9 (4), 21-23, 2002.
- [42] Gopal P, Dharani LR, Blum D. Fade and wear characteristics of a glass fibre reinforce phenolic friction material. *Wear*, 174, 119-127, 1994.
- [43] Spurr RT. Fillers in friction materials. *Wear*, 22, 367-372, 1972.

- [44] Evans RE, Trainor JA. Acrylic fibres in non-asbestos friction materials. In proceedings of SAE eighth annual brake colloquium and exhibition, Atlantic city New Jersey USA, SAE International, 1-15, 1990.
- [45] Soo S, Hee K, Hwang J, Shin MW, Jang H. Friction and vibration of automotive brake pads containing different abrasive particles. *Wear*, 271, 1194-1202, 2011.
- [46] Matějka V, Lu Y, Jiao L, Huang. Simha Martynková G, Tomášek V. Effects of silicon carbide particle sizes on friction-wear properties of friction composites designed for car brake lining applications. *Tribology International*, 43, 144–151, 2010.
- [47] Cho KH, Jang H, Hong YS, Kim SJ, Basch RH, Fash JW. The size effect of zircon particles on the friction characteristics of brake lining materials. *Wear*, 264, 291-297, 2008.
- [48] Thinglink (Accedido en junio 2021),  
<https://www.thinglink.com/scene/584266470192578561>.
- [49] Aleksendric D, Duboka C. A Neural Model of Friction Material Behaviour. SAE Technical Paper Series, 2019.
- [50] European Commission (Accedido September 2020),  
[http://ec.europa.eu/environment/air/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/air/index_en.htm).
- [51] Wahlström J. PhD Thesis: A study of airborne wear particles from automotive disc brakes. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2011.
- [52] Link Eng (Accedido enero 2022),  
<https://www.linkeng.com/product/model-6900-commercial-vehicle-brake-dynamometer/>.
- [53] International Surface Vehicle Recommended Practice — Dynamometer Global Brake Effectiveness. SAE Standard J2522, Rev. 2014.
- [54] Road vehicles — Brake lining friction materials. Friction behaviour assessment for automotive brake systems, ISO 26867:2009, Rev. 2020.
- [55] Uniform provisions concerning the approval of replacement brake lining assemblies, drum brake linings and discs and drums for power-driven vehicles and their trailers. ECE R90 (VDA285-1), Rev. 2016.
- [56] Surface Vehicle Recommended Practice. Wear Test Procedure on Inertia Dynamometer for Brake Friction Materials, SAE Standard J2707, Rev. 2012.
- [57] Wear Test Procedure on Inertia Dynamometer Brake Friction Materials. JASO C 427-83.
- [58] Disc and Drum Brake Dynamometer Squeal Noise Test Procedure, SAE Standard J2521, Rev. 2013.

- [59] Brake Lining Quality Test Procedure, SAE Standard J661, Rev. 2021.
- [60] Friction Coefficient Identification and Environmental Marking System for Brake Linings, SAE Standard J866, Rev. 2019.
- [61] Test Procedures for Shear Strength of Automotive Brake Pads and Brake Lining Assemblies, SAE Standard J840, Rev. 2017.
- [62] Road Vehicles—Brake Linings—Compressibility Test Procedure, SAE Standard J2468, Rev. 2019.
- [63] Österle W, Urban I. Third body formation on brake pads and rotors. *Tribology International*, 39, 401-408, 2006.
- [64] Hinrichs R, Vasconcellos M, Österle W, Prietzel C. A TEM snapshot of magnetite formation in brakes: The role of the disc's cast iron graphite lamellae in third body layer. *Wear*, 270, 365-370, 2011.
- [65] Österle W, Kloß H, Urban I, Dmitriev I. Towards a better understanding of braking friction materials. *Wear*, 263, 1189-1201, 2007.
- [66] Terheci M, Manory RR, Hensler JH. The friction and wear of automotive grey cast iron under dry sliding conditions Part 2. Friction and wear - particle generation mechanisms and their progress with time. *Wear*, 185, 119-124, 1995.
- [67] Rhee SK, Jacko MG, Tsang PHS. The role of friction film in friction, wear and noise of automotive brakes. *Wear*, 146, 89-97, 1991.
- [68] Jacko MG, Tsang PHS, Rhee SK. Wear debris compaction and friction film formation of polymer composites. *Wear*, 133, 23-38, 1989.
- [69] Chan D, Stachowiak W. Review of automotive brake friction materials. *Institution of Mechanical Engineers*, 218, 953-966, 2004.
- [70] Eriksson M, Bergman F, Jacobson S. On the nature of tribological contact in automotive brakes. *Wear*, 252, 26-36, 2002.
- [71] Birks N, Meier GH, Pettit FS. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2012.
- [72] Kim SJ, Cho MH, Cho KH, Jang H. Complementary effects of solid lubricants in the automotive brake lining. *Tribology International*, 40, 15–20, 2007.
- [73] Sharma SM, Anand A. Solid Lubrication in Iron Based Materials - A Review. *Tribology in Industry*, 38, 318-331, 2016.



- [74] Sciencedirect (Accedido junio 2021), <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352940716300014>[HTTPS//en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\\_disulfide](https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_disulfide).
- [75] Fleet ME. *Acta crystallographica section b-structural crystallography and crystal chemistry*; 27, 1864, 1971.
- [76] Sadykov VA, Isupova LA, Tsybulya SV, Cherepanova SV, Litvak GS, Burgina EB, Kustova GN, Kolomiichuk VN, Ivanov VP, Paukshtis EA, Golovin AV, Avvakumov EG. Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron (III) oxide with corundum-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 123, 191-202, 1996.
- [77] Sugaki A, Kitakaze A, Kitazawa H. *Science Reports of the Tohoku University, Series III*, 16, 199–211, 1985.
- [78] Seki H, Ishizawa N, Mizutani N, Kato M, Yogyo Kyokaishi. *Journal of the Ceramic Association of Japan*, 92, 219, 1984.
- [79] McKee DO, McMullan JT. Comment on the structure of antimony trisulfide. *Zeitschrift für Kristallographie*, 142, 447-449, 1975.
- [80] Grier D, McCarthy G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid, 1991.
- [81] Hanusch K, Herbst KA, Rose G, Wolf HU. *Antimony Handbook of Extractive Metallurgy*, vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 823-844, 1997.
- [82] Liang Y, Lung T, Wang C. Visible photoassisted room-temperature oxidizing gas-sensing behavior of Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> semiconductor sheets through facile thermal annealing. *Nanoscale Research Letters*, 11, 505, 2016.
- [83] Mendiratta NK. PhD thesis: Kinetic Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption. Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, May 2000.
- [84] Yoon S, Shin M, Lee W, Jang H. Effect of surface contact conditions on the stick-slip behavior of brake friction material. *Wear*, 294, 305–312, 2012.
- [85] Ostermeyer G, Müller M, Brumme S, Srisupattarawanit R. Stability Analysis with an NVH Minimal Model for Brakes under Consideration of Polymorphic Uncertainty of Friction. *Vibration*, 2, 135-156, 2019.
- [86] Daimon E, Inada K, Yamamoto Y, O'Doherty J. Chemical Reaction between Titanate Compounds and Phenolic Resins. SAE Technical Paper. 2011; 2011-01-2366. doi:10.4271/2011-01-2366.

[87] Daimon E, Nomoto T, Inada K, Ogawa H, Kitada K, O'Doherty J. Chemical Effects of Titanate Compounds on the Thermal Reactions of Phenolic Resins in Friction Materials - Part 3. SAE Technical Paper. 2013; 2013-01-2025.

[88] Daimon E. Chemical Effects of Titanate Compounds on the Friction Surface. EB2018-MDS-007, Eurobrake 2018, The Hague, Netherlands.

[89] Hu G, Dam-Johansen K, Wedel S, Hansen J. Decomposition and oxidation of pyrite. Progress in Energy and Combustion Science, 32, 295–314, 2006.

[90] Fleet ME. The crystal structure of a pyrrhotite (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>). Acta Crystallographica, Sec B27,1864-1867, 1971.





