

Pablo Monreal Pérez

Influencia de los parámetros de
fabricación en las propiedades del
material de fricción de zapatas de
freno de ferrocarril y su
comportamiento en ensayos de
dinamómetro

Director/es

Clavería Ambroj, Isabel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE
FABRICACIÓN EN LAS PROPIEDADES DEL
MATERIAL DE FRICCIÓN DE ZAPATAS DE FRENO
DE FERROCARRIL Y SU COMPORTAMIENTO EN
ENSAYOS DE DINAMÓMETRO

Autor

Pablo Monreal Pérez

Director/es

Clavería Ambroj, Isabel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Mecánica

2022

Tesis Doctoral

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE FABRICACIÓN EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL DE FRICCIÓN DE ZAPATAS DE FRENO DE FERROCARRIL Y SU COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS DE DINAMÓMETRO

Autor

Pablo Monreal Pérez

Directora

Isabel Clavería Ambroj

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Ingeniería Mecánica

2022

Tesis Doctoral

Influencia de los parámetros de fabricación en las propiedades del material de fricción de zapatas de freno de ferrocarril y su comportamiento en ensayos de dinamómetro

Autor

Pablo Monreal Pérez

Directora

Isabel Clavería Ambroj

Programa de Doctorado en
Ingeniería Mecánica

Enero 2022



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Influencia de los parámetros de fabricación en las propiedades del material de fricción de zapatas de freno de ferrocarril y su comportamiento en ensayos de dinamómetro

Autor

Pablo Monreal Pérez

Directora

Isabel Clavería Ambroj

Programa de Doctorado en
Ingeniería Mecánica

Enero 2022



Universidad
Zaragoza

Tesis por compendio de publicaciones

Esta tesis doctoral se presenta como el compendio de las publicaciones realizadas a lo largo de la fase de desarrollo del trabajo de investigación.

En el siguiente listado se incluyen las referencias de las publicaciones incluidas en el compendio, todas ellas en revistas indexadas JCR, indicándose su factor de impacto.

Revistas JCR:

- Monreal-Perez, P.; Ciérvide, L.; Orzanco, R.; Idareta, M.; Clavería, I. Cure kinetics of a composite friction material with phenolic resin/rubber compounds as organic binder, **Plastics, Rubber and Composites 2021, Q2** (Q2, SJR2020:0.38, IF:2021). DOI: <https://doi.org/10.1080/14658011.2021.2009649>
- Monreal, P.; Harrison, N.; Perez-Costarrosa, E.; Zugasti, M.; Madariaga, A.; Claveria, I. Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes: Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear. **ASME. Journal of Tribology 2021, Q2** (Q2, SJR2020:0.5, IF:2.045). DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4053091>.
- Monreal, P.; Clavería, I.; Arteta, P.; Rouzaut, T. Effect of Modified Novolac Resins on the Physical Properties and Friction Performance of Railway Brake Blocks. **Tribology International 2021, 154**, 106722. **Q1** (Q1, SJR2020:1.4, IF:4.872). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106722>
- Monreal, P.; Oroz, J.; Gutiérrez, K.; Clavería, I. Natural latxa sheep wool as an environmentally-friendly substitute for specific organic fibers in railway friction materials. A preliminary approach. **Tribology Transactions 2021, 64:5**, 851-863. **Q2** (Q2, SJR2020:0.64, IF:1.960). DOI: <https://doi.org/10.1080/10402004.2021.1939210>

Otras publicaciones no incluidas en el compendio:

- Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes including environmentally friendly latxa sheep wool fibers.
*Esta publicación se encuentra pendiente de envío a revista dentro del campo del diseño y producción sostenibles.

*A la amama y al abuelo
Al yayo, a Juan y a Angelilla*

“Estoy convencido de que Dios nos ha puesto en este mundo maravilloso para que seamos felices y gocemos de la vida. Pero la felicidad no proviene simplemente de la riqueza, ni de tener éxito en la carrera, ni dándose uno gusto a sí mismo. (...)

La verdadera manera de obtener la felicidad es haciendo felices a los demás. Traten de dejar este mundo en mejores condiciones de como lo encontraron; de esta manera, cuando les llegue la hora de morir, podrán hacerlo felices porque, por lo menos, no perdieron el tiempo e hicieron cuanto les fue posible por hacer el bien”.

Baden Powell of Gilwell

Agradecimientos

Esta tesis da otro enfoque a mi estancia profesional en Knorr-Bremse Pamplona, la antigua ICER Rail, a la que me incorporé al poco de escindirse del resto de ICER. Por esta tesis han pasado, de forma directa o indirecta, muchas personas aportando, cada una de ellas, su contribución particular. Soy consciente de que uno solo, por sí mismo, no es capaz de nada. Que hay que preocuparse del de al lado y hacer porque el camino nos sea a todos más llevadero. Llegado este punto al final de mi proyecto de tesis, echando la vista atrás veo mucha gente que me ha allanado el camino, y no puedo sino decir GRACIAS.

En primer lugar y, como no podía ser de otra manera, gracias, Maite, por tu ayuda desde lo cotidiano, desde lo habitual, desde lo que parecería que no importa. Gracias por seguir siendo testigo incansable e ilusionada de todo aquello que crees que soy capaz de hacer.

Gracias, Isabel Clavería, por tu valentía para embarcarte conmigo en esta aventura sobre raíles. Por decir sí hace ya cuatro años al planteamiento de un chico sin director ni universidad, pero con muchas ganas de trabajar. Muchas gracias por tu ayuda, tu trabajo, dirección y sugerencias. Gracias por aprender de frenos conmigo.

Muchas gracias a toda mi familia y amigos. A mis padres, a mis hermanos, a mis tíos y a la tía. Por celebrar cada artículo. Porque “los castellanos de Piña de Esgueva pueden no ser grandes científicos ni hablar inglés, pero todo el mundo sabe algo de trenes”.

Gracias a todo el equipo de Knorr-Bremse, tanto en Pamplona como en Manchester, tanto en mi departamento de I+D, como en el Laboratorio de Materiales o en Ingeniería. Muchas gracias porque, sin tener por qué, me habéis ayudado a cada paso. Sin importar el ensayo, ni la prueba a realizar. En especial, gracias David y por extensión, gracias Iranzu. Igual que hicieras en el TFG con la cámara en la mano, has hecho las cosas fáciles como responsable de área para que yo pudiera desarrollar mi trabajo de tesis. Gracias y enhorabuena.

Thanks a lot, Uwe, for sharing with me a bit of your knowledge, gathered after a whole life in friction. Thanks, because you did share a bit more than just friction. Really appreciate it, big man.

En esta misma línea, muchas gracias Javier Sagasti, por tu continuo interés y apoyo. Por *estar*.

Y, por supuesto, gracias a María de Olagüe y a su amigo Joseba. Ellos ya saben por qué.

Resumen

La presente tesis doctoral tiene por objetivo principal la caracterización completa de nuevos materiales de fricción que tienen en común su aplicación final: la generación de zapatas de freno de ferrocarril de tipo K de alta fricción, destinados a un uso predominante en vagones de mercancías, coches de pasajeros y locomotoras, incluyendo también metros y cercanías.

Consta de dos partes con temáticas diferenciadas en cuanto a la composición de los materiales de fricción, uno de los parámetros de fabricación más importantes. Por un lado, se evalúan los aglomerantes poliméricos de las zapatas y, por otro, la contribución de las fibras orgánicas, cada uno de ellos acompañados de los cambios de parámetros necesarios en el proceso productivo.

En el caso de los aglomerantes poliméricos, se estudian nuevas composiciones atendiendo a dos materias primas de la industria de los materiales de fricción: el caucho y las resinas fenólicas. La metodología empleada para el análisis del efecto de la composición en las propiedades finales del freno puede resumirse como la evaluación de la procesabilidad de las nuevas composiciones, sus propiedades mecánicas y de fricción a escala reducida (en un dinamómetro de escala media) y escala 1:1 (en un dinamómetro de freno de ferrocarril de escala completa con elementos presentes en el tren como la unidad de freno o la rueda, entre otros). De esta manera, en la primera parte de la tesis doctoral, se desarrollan, por un lado, zapatas con una matriz polimérica cuya composición consta de diferentes proporciones de caucho nitrilo butadieno (NBR) y dos resinas fenólicas. Por otro lado, también se evalúan resinas fenólicas con diferentes tiempos de transformación en presencia de caucho butadieno (BR). A través de estas muestras, se estudia la variación en el curado que la inclusión gradual de resina fenólica supone y el efecto que esto puede tener en la procesabilidad industrial de los productos. Para ello se utiliza un reómetro en laboratorio y se busca reproducir los resultados obtenidos a escala industrial en una prensa hidráulica de producción en serie. Una vez caracterizada la procesabilidad de los materiales, se analizaron las zapatas de freno resultantes, las cuales se sometieron a ensayos de compresión, dureza y densidad. Además, se llevó a cabo el estudio de su comportamiento en fricción a escala reducida y a escala 1:1.

La segunda parte de la tesis doctoral se enfoca en la evaluación de la lana de oveja latxa como un posible sustituto para fibras orgánicas de uso común en la industria de fricción (celulosa, aramida y poliacrilonitrilo). Los ensayos llevados a cabo en muestras con lana se compararon con los de piezas que contenían otras fibras comunes en la industria. De manera paralela a la primera parte de la investigación, en un primer momento se caracterizan los efectos que la inclusión de lana puede conllevar en relación a la procesabilidad de los materiales. Se realizaron ensayos de reometría y se evaluó la capacidad de esta fibra ecológica para evitar la segregación de los materiales más finos. Esta fase se completó con ensayos fisicoquímicos y de fricción de media escala y de escala 1:1 para, posteriormente, ser analizadas mediante SEM.

En cuanto a resultados se observó que, tanto el nivel de fricción como la pérdida de fricción por diferentes causas (*fade*) puede modularse mediante el ajuste de la proporción de los aglomerantes poliméricos. También puede influenciarse drásticamente el desgaste de la pieza final, así como el mecanismo de fricción a escala microscópica y la aparición de incidencias como la captación de inclusiones metálicas (*metal pick-up*, MPU).

En cuanto a las fibras orgánicas, se vio que la lana de oveja latxa presenta las características necesarias para ser un sustituto ecológico para la fibra de celulosa, contribuyendo a un menor desgaste y una mayor estabilidad en fricción, pero sin modificar el nivel ni el mecanismo de fricción.

Abstract

The present doctoral thesis has as a target the full characterization of new friction materials with a common final application. This research work allows the generation of railway type-K brake shoes (high friction brakes), destined to be used in freight wagons, passenger cars, locomotives and metros among other kinds of applications.

The research work consists of two main parts with different themes when it comes to friction material composition, which is one of the most important production parameters. On one hand, polymeric binders are evaluated and, on the other hand, the contribution of organic fibers is addressed. In the case of binders, the overall composition is studied with regards to two of the compounds being currently used in the friction material industry: rubber and phenolic resins. The methodology used to analyze the effect of compositional changes on the brake shoe's final properties can be summarized in three stages: first, the evaluation of the processability of the new compositions; second, their mechanical and friction properties at reduced scale (in a medium scale dynamometer); and finally, at a 1:1 scale (in a full scale railroad brake dynamometer with elements present in the train such as the brake unit or the wheel among others).

Thus, in the first part of the doctoral thesis, brake shoes are developed with a polymeric matrix whose composition consists of different proportions of nitrile butadiene rubber (NBR) and two phenolic resins. Phenolic resins with different B transformation times are also evaluated in the presence of butadiene rubber (BR). Through these samples, the variation in curing that the gradual inclusion of phenolic resin entails and the effect that this may represent on the industrial processability of the products is studied. For this purpose, a rheometer is used in the laboratory and the results obtained are reproduced at an industrial scale in a mass-production hydraulic press. Once the processability of the materials had been characterized, the resulting brake shoes were analyzed. The samples were subjected to compression, hardness and density tests. In the case of the evaluation of their friction behavior, this was carried out at a reduced scale and on a 1:1 scale dynamometer.

The second part of the doctoral thesis focuses on the evaluation of latxa sheep wool as a possible substitute for organic fibers commonly used in the friction industry (cellulose, aramid and polyacrylonitrile). The tests carried out on samples with wool were compared with those of brake shoes containing other common fibers in the industry. In parallel to the first part of the research plan, the effects that the inclusion of wool may have on the processability of the samples were first characterized. Rheometry tests were carried out and the capacity of this ecological fiber to prevent finer materials from segregating was evaluated. This phase was completed with physicochemical and friction tests (reduced scale and 1:1 scale) to be subsequently analyzed by SEM.

As for the results, it was observed that both the friction level and the friction loss due to different causes (fade) can be modulated by adjusting the proportion of polymeric binders. The wear of the final brake block can also be drastically influenced, as well as the friction mechanism at microscopic scale and the occurrence of incidences such as the appearance of metallic inclusions (metal pick-up, MPU).

As for organic fibers, it was found that latxa sheep wool presents the necessary characteristics to be an ecological substitute for cellulose fiber, contributing to lower wear and greater stability in friction. It was also found to not modify the level or the friction mechanism.

Contenidos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL	4
1.2. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
1.3. METODOLOGÍA.....	7
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE	13
2.1. MATERIALES DE FRICCIÓN PARA ZAPATAS DE FRENO	13
Aglomerantes poliméricos.....	14
Fibras	16
Componentes ecológicos	17
2.2. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS MATERIALES DE FRICCIÓN	18
2.3. SÍNTESIS, JUSTIFICACIÓN Y APORTACIONES	20
CAPÍTULO 3. PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FRENOS DE FERROCARRIL	25
3.1. COMPOSICIÓN	26
3.2. MEZCLADO.....	27
3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA RETENCIÓN DE PARTICULAS FINAS.....	28
3.3. PRENSADO: PROCESABILIDAD DEL MATERIAL EN PRENSA.....	28
3.3.1. Análisis del curado en laboratorio	29
3.3.2. Análisis del curado en prensa industrial.....	29
3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS	30
3.5. PROPIEDADES DE FRICCIÓN: ESCALA MEDIA.....	30
3.6. PROPIEDADES DE FRICCIÓN: ESCALA 1:1.....	33
CAPÍTULO 4. AGLOMERANTES ORGÁNICOS	37
4.1. COMPOSICIONES CAUCHO NBR POLVO – RESINAS FENÓLICAS	40
4.1.1. Análisis del curado.....	40
4.1.2. Propiedades mecánicas.....	42
4.1.3. Propiedades de fricción: escala media	42
4.1.4. Propiedades de fricción: escala 1:1	43
4.2. COMPOSICIONES CAUCHO BR EN BALA – RESINAS FENÓLICAS	45
4.2.1. Propiedades mecánicas.....	46
4.2.2. Propiedades de fricción: escala 1:1	46
CAPÍTULO 5. FIBRA ORGÁNICA ECOLÓGICA	51
5.1. PROPIEDADES DE FIBRAS Y MEZCLAS.....	52

5.1.1.	Propiedades de las fibras	52
5.1.2.	Propiedades de las mezclas	54
5.2.	PROPIEDADES MECÁNICAS.....	55
5.3.	PROPIEDADES DE FRICCIÓN: ESCALA MEDIA.....	55
5.4.	PROPIEDADES DE FRICCIÓN: ESCALA 1:1.....	56
CAPÍTULO 6.	PUBLICACIONES	63
ARTÍCULO 1:	Cure kinetics of a composite friction material with phenolic resin/rubber compounds as organic binder.....	65
ARTÍCULO 2:	Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes. Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear	81
ARTÍCULO 3:	Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks	97
ARTÍCULO 4:	Natural latxa sheep wool as an environmentally friendly substitute for specific organic fibers in railway friction materials. A preliminary approach.....	109
ARTÍCULOS PENDIENTES DE ENVÍO		125
ARTÍCULO 5:	Full-scale dynamometer test of composite railway brake blocks including environmentally-friendly latxa sheep wool fibers	125
OTROS TRABAJOS DE INTERÉS		143
1.	Publicación de un poster en el congreso internacional <i>Eurobrake 2018</i> con resultados adicionales de la investigación de los aglomerantes orgánicos en dinamómetro de escala 1:1.....	143
2.	Comunicación oral en el congreso internacional <i>Eurobrake 2019</i> con los resultados preliminares del estudio del curado de materiales de fricción en reómetro y prensa industrial.....	145
CAPÍTULO 7.	CONCLUSIONES.....	155
7.1.	CONCLUSIONES ACERCA DE LA VARIACIÓN DE LOS AGLOMERANTES ORGÁNICOS.....	155
7.1.1.	Variación de la proporción de resina/caucho	155
7.1.2.	Variación del tipo de resina.....	156
7.2.	CONCLUSIONES ACERCA DE LA VARIACIÓN DE FIBRAS ORGÁNICAS	157
CAPÍTULO 8.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	161
CAPÍTULO 9.	BIBLIOGRAFÍA.....	165
CAPÍTULO 10.	APÉNDICE PUBLICACIONES CIENTÍFICAS.....	175

Lista de figuras

Figura 1. Esquema de la metodología seguida para el estudio de cada variante de materias primas considerada en el trabajo de investigación.	7
Figura 2. (a) Esquema de la sección de una rueda de ferrocarril con el freno de zapata aplicado utilizado para cálculos térmicos mediante software de simulación (24) y (b) aplicación de freno de material compuesto en un vagón de mercancías donde las zapatas entran en contacto con los laterales de la rueda (25).....	13
Figura 3. Pasos productivos de materiales de fricción compuestos.	14
Figura 4. (a) Esquema de los componentes de un dinamómetro de fricción (107) y (b) par de ensayo de uno de los dinamómetros de ferrocarril del grupo Knorr-Bremse en Pamplona.	19
Figura 5. (a) Dinamómetro de escala completa y (b) banco de ensayo ATLAS en la sede del grupo Knorr-Bremse en Múnich.	19
Figura 6. (a) Fotografía de defectos en la cara ensayada de un material de fricción después de la aplicación del freno (108) y (b) esquema de la formación de una meseta secundaria en torno a una fibra de acero sobresaliente de la superficie del material de fricción (109).	20
Figura 7. Esquema de los pasos del proceso productivo de zapatas de freno de ferrocarril.	25
Figura 8. (a) Esquema de los pasos del mezclado en a) un mezclador de polvo seco y (b) un mezclador interno tangencial o tipo banbury (116,117).	27
Figura 9. (a) Tamiz, tapa y bandeja inferior para el análisis de retención de partículas. (b) Analizador de granulometrías.....	28
Figura 10. (a) Reómetro Gottfert EL-S. (b) Curva típica de curado en reómetro.	29
Figura 11. a) Prensa industrial utilizada para la fabricación de zapatas. b) Zapata de freno de ferrocarril al finalizar el proceso productivo.....	30
Figura 12. Disposición de las probetas de material de fricción en el porta-probetas para el ensayo de fricción de escala reducida.....	31
Figura 13. Dinamómetro de fricción de escala media en Knorr-Bremse Pamplona.	31
Figura 14. Disposición de componentes para ensayo de fricción en uno de los dinamómetros de ferrocarril del grupo Knorr-Bremse en Pamplona.	33
Figura 15. Aspecto del interior de zapatas con distintos contenidos de resina antes y después del curado en horno.	37
Figura 16. Esquemas de los temas abordados en el capítulo 4 y su relación con las publicaciones correspondientes.	39
Figura 17. Comparación entre la predicción del modelo Kamal-Sorour y la velocidad de reacción experimental para los materiales R (a), P0 (b), P2-5 (c) y P2-15 (d).....	41
Figura 18. Resultados medios de coeficiente de fricción en función de la velocidad inicial (a), la fuerza de frenado (b) y la temperatura inicial (c).....	43

Figura 19. Imágenes de SEM de (a) P0 y (b) P1-15 al finalizar el ensayo.....	45
Figura 20. Variaciones del coeficiente de fricción con la fuerza de frenado en seco (a), la fuerza de frenado en condiciones de humedad (b), la velocidad en seco (c) y la velocidad en condiciones de humedad (d).	47
Figura 21. (a) Meseta primaria consistente en una fibra de acero deformada en la dirección de frenado en el material C. (b) mesetas primaria y secundaria en otra zona del material C.....	48
Figura 22. Esquema de los objetivos y ensayos de la línea de trabajo sobre la inclusión de lana en materiales de fricción.....	52
Figura 23. fotos de microscopio óptico de fibra de aramida (a), fibra de celulosa (b), PAN (c) y lana de oveja latxa (d).	53
Figura 24. Resultados de los análisis termogravimétricos de las cuatro fibras.....	53
Figura 25. Espectro EDX suma para las muestras P0 antes del ensayo de fricción (a), P0 después del ensayo (b).....	56
Figura 26. Fotos del material con lana de oveja después de la frenada de mantenimiento (a) y después de la fase térmica (b).....	58
Figura 27. Fotos de SEM de las superficies de desgaste del material con fibra de celulosa (a) y del material con lana de oveja (b).	58

Listado de tablas

Tabla 1. Propiedades de las resinas recogidas de las hojas técnicas de proveedor.	38
Tabla 2. Composición de los materiales analizados (porcentaje en masa).	40
Tabla 3. Resultados de la caracterización físico-mecánica de los materiales de fricción.42	
Tabla 4. Programa de ensayo utilizado para los ensayos de fricción en banco de media escala.....	42
Tabla 5. Programa de ensayo utilizado para los ensayos de fricción en banco de escala 1:1.....	44
Tabla 6. Valores de desgaste de las zapatas ensayadas tras diferentes fases del ensayo.	44
Tabla 7. Composición de los materiales de fricción en porcentaje en masa.....	46
Tabla 8. Dureza, densidad, carga máxima a compresión y módulo de Young.	46
Tabla 9. Fases del programa de dinamómetro escala 1:1.	46
Tabla 10. Valores de desgaste.....	48
Tabla 11. Composiciones de los materiales de fricción estudiados en porcentaje en volumen.	52
Tabla 12. Propiedades físico-químicas de las zapatas.	55
Tabla 14. Valores de desgaste para las zapatas con diferentes fibras después de diferentes fases del ensayo en dinamómetro de escala completa.	57

Glosario de abreviaturas y símbolos

A continuación, se recoge un glosario con los significados de las abreviaturas, símbolos y términos en inglés utilizados en la presente memoria de tesis:

- **Banbury:** Compañía que fabricaba mezcladores internos tangenciales, principalmente para la industria del caucho. Por su éxito, en muchos sectores se conoce a los mezcladores internos tangenciales como de tipo *Banbury*.
- **BR (caucho):** Caucho butadieno (por sus siglas en inglés, *Butadiene Rubber*).
- **Chase-type:** Tipo de máquina de ensayo de fricción de escala reducida, que utiliza una pequeña muestra del material de fricción y la aplica sobre la superficie de un tambor de freno en condiciones definidas de velocidad, carga y temperatura.
- **F:** Fuerza de frenado en ensayos de fricción de escala 1:1, es decir, fuerza con que se aplica la zapata sobre la superficie de la rueda (o la probeta sobre la superficie del disco de freno en caso de ensayos de escala media).
- **Fade:** Pérdida de fricción, disminución del valor del coeficiente de fricción de un material de fricción por causa de condiciones de ensayo/aplicación como la velocidad o la temperatura.
- **Fast-curing:** Efecto de curado rápido que presentan algunas resinas fenólicas después de haber sido químicamente modificadas para reducir su tiempo de curado.
- **km/h:** kilómetros por hora.
- **kN:** kilonewton.
- **Know-how:** Conocimientos prácticos, técnicos y habilidades que son imprescindibles para llevar a cabo un proceso. No están protegidos por una patente.
- **Krauss:** Tipo de máquina de ensayo de fricción de uso muy extendido en el sector de la automoción ya que permite desarrollar ensayos según estándares como el ECE R-90 de la Comunidad Económica Europea. Su escala es la de un sistema de freno de automóvil y normalmente suele utilizarse para control de calidad.
- **MDR:** Reómetro de molde móvil (por sus siglas en inglés, *Moving Dye Rheometer*).
- **Metal pick-up, MPU:** Captación de partículas metálicas por parte del material de fricción provenientes del propio freno y del disco/rueda.
- **NBR (caucho):** Caucho nitrilo butadieno (por sus siglas en inglés, *Nitrile Butadiene Rubber*).
- **PAN (fibra):** Fibra de poliacrilonitrilo (por sus siglas en inglés, *PolyAcryloNitrile fiber*).
- **Pin-on-disc:** Tipo de máquina de ensayo de fricción que permite aplicar una probeta de reducido tamaño sobre un pequeño disco que gira a una velocidad determinada.
- **Recovery:** recuperación de la fricción una vez se abandonan las condiciones que han provocado el descenso del coeficiente de fricción (*fade*).
- **SEM:** Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés, *Scanning electron Microscopy*).
- **T:** Temperatura alcanzada durante la frenada. Si se trata de temperatura inicial, hace referencia a la temperatura de la superficie del disco/rueda en el momento de inicio de una frenada dada.
- **TGA:** Análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés, *ThermoGravimetric Analysis*).
- **V:** Hace referencia a la velocidad del disco/rueda en el momento de inicio de una frenada dada.
- **Zapatas K:** Zapatas clasificadas como de alta fricción. Se utilizan en vagones de mercancías, locomotoras y coches de pasajeros, entre otras aplicaciones.
- **Zapatas KK:** Zapatas clasificadas como de muy alta fricción. Se utilizan en metros.
- **°C:** Grados Celsius.



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La tesis doctoral “Influencia de los parámetros de fabricación en las propiedades del material de fricción de zapatas de freno de ferrocarril y su comportamiento en ensayos de dinamómetro” ha sido desarrollada en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza y en el Departamento de Investigación y Desarrollo (I+D) de Knorr-Bremse Pamplona en la modalidad de Doctorado Industrial. Ha sido dirigida por la Dra. Isabel Clavería Ambroj y se presenta como un compendio de publicaciones, las cuales se recogen en el capítulo 6 del presente documento. En dichas publicaciones han colaborado profesionales de las distintas áreas del Departamento de I+D de Knorr-Bremse Pamplona (Diseño de Materiales, Prototipos y Fricción), así como de diferentes departamentos de la fábrica (Ingeniería de Proceso y Laboratorio de Control de Calidad). La colaboración de la empresa se ha extendido a nivel internacional con el trabajo del Departamento de Ensayos de Knorr-Bremse Rail Systems en Manchester (UK).

Esta memoria refleja de manera resumida los objetivos del trabajo de investigación realizado, su justificación, la metodología seguida, los resultados, conclusiones y las futuras líneas de investigación que cabría emprender o continuar desarrollando una vez concluida esta tesis doctoral.

En dicho trabajo, se pretende caracterizar los distintos efectos que se generan a partir de determinados cambios en parámetros de fabricación como la composición, el tipo de mezclado y el prensado de zapatas de freno de ferrocarril. De esta manera se busca aportar nuevas formas de modificar y ajustar las propiedades finales del freno a los requerimientos específicos de aplicaciones cada vez más exigentes que pueden llegar tanto de clientes como de organismos de certificación y/o legislativos (1,2).

Esta necesidad de versatilidad y de capacidad de adaptación que puede beneficiar a Knorr-Bremse desde un punto de vista estratégico al aumentar su *know-how*, se une a lo largo de esta tesis doctoral con aspectos más prácticos como la detección oportunidades de ahorro de costes o el desarrollo e implantación de técnicas de laboratorio para el seguimiento productivo, el control de calidad o la predicción de comportamiento de materiales específicos en la línea de producción antes de su lanzamiento/implementación.

Por otra parte, y cada vez con creciente importancia en el contexto empresarial actual, a lo largo de este trabajo se aborda la caracterización de materias primas ecológicas y que conforman residuos de otros sectores (como puede ser el ganadero), como una forma de revalorizar estos materiales a la vez que se previene su deshecho y la contaminación que su tratamiento trae consigo.

De esta manera, el objetivo principal de esta tesis doctoral es la definición de composiciones de zapatas de freno de ferrocarril concretas, con el consiguiente establecimiento de los parámetros de fabricación necesarios para lograr la satisfactoria fabricación de nuevos productos con prestaciones mejoradas, bien a nivel de desempeño, bien por su componente ecológico. Para lograrlo, se procede a la selección de componentes de zapatas de freno y la caracterización de los efectos que suponen en la procesabilidad del material de fricción y sus propiedades finales. Esta tarea se desarrolla en diferentes fases, comenzando por ensayos de laboratorio, pasando por ensayos en dinamómetro de media escala, para acabar con ensayos en banco de pruebas de escala 1:1 con componentes reales de ferrocarril en las instalaciones de Knorr-Bremse.

1.1. Justificación de la tesis doctoral

En cuanto a lo que a materiales de fricción se refiere, sus propiedades tanto mecánicas y físicas como de fricción y su procesabilidad se antojan aspectos de gran importancia para las empresas productoras. Trabajar en estas áreas requiere, con frecuencia, arrojar luz en un sector que destaca por su complejidad y, no en pocas ocasiones, falta de información.

Una de las principales razones que justifican esta falta de conocimiento es la gran variedad de materias primas en las composiciones de los materiales de fricción, en ocasiones entre 10 y 20 componentes (3,4). Muchas veces, este escenario hace que no baste con la caracterización individual de cada componente, dado que se generan interacciones entre ellos con efectos muy significativos (5). Además, los mecanismos de desgaste y de transferencia de material durante el frenado son muy complejos y pueden variar en función de las condiciones de ensayo, con lo que muchas compañías y centros de investigación recurren bien a estándares como el ECE R-90 de la *Economic Commission for Europe* (6), bien a ensayos a escala real para poder evaluar el material en un ámbito lo más parecido a la aplicación en servicio, los cuales muchas veces también se encuentran estandarizados (1,2). Estos factores hacen de los materiales de fricción un ámbito que se beneficia de trabajos como el que se presenta en esta memoria.

Por otro lado, actualmente existen muy diversas aplicaciones para materiales de fricción, desde aerogeneradores (7), hasta el sector de la automoción (8,9), pasando por embragues de distintas características (10,11), las cuales requieren de una gran diversidad de propiedades. El sector automovilístico se posiciona entre los más pujantes y que mayores márgenes de negocio suponen, con lo que no es extraño que un porcentaje muy significativo de los trabajos de investigación se enfoquen a este rango de aplicación (12–16). Por su parte, la fricción en el ámbito del ferrocarril avanza a una velocidad más lenta y normalmente tarda en recibir los resultados de innovación y las regulaciones pertinentes (17). Esto se une al hecho de que no existe un número de productores de material de fricción para ferrocarril tan elevado como en el caso del automóvil. Además, en lugar de patentar el conocimiento, a menudo éste tiende a mantenerse en secreto en forma de *know-how* empresarial de carácter confidencial por parte de los formuladores de cada compañía (18).

El grupo empresarial Knorr-Bremse cuenta con una importante presencia en este ámbito productivo y actualmente se erige como una de las empresas líderes en el sector, apostando por el desarrollo, y la innovación en sus materiales de fricción. Es dentro de esta estrategia de crecimiento donde se enmarca esta tesis doctoral y gracias a la cual ésta ha sido posible. El desarrollo de nuevos materiales de fricción, la caracterización precisa de los efectos de ciertas materias primas en configuraciones de freno del interés para la compañía, la definición concreta de parámetros de fabricación que potencien la productividad, las oportunidades de ahorro de costes y el trabajo en la generación de frenos de ferrocarril ecológicos son temáticas principales de esta tesis y las razones que mueven al Departamento de I+D de Knorr-Bremse en Pamplona a apoyarla y participar activamente de ella.

1.2. Objetivo general y objetivos específicos

El **objetivo general** del trabajo que compone esta tesis se centra en el ensayo exhaustivo y descripción detallada de los efectos que producen determinados parámetros productivos, especialmente las composiciones de materiales de fricción y el consiguiente proceso productivo (que puede diferir del estándar) en las propiedades de las zapatas de freno de ferrocarril fabricadas con dichos materiales de fricción. La consecución de este objetivo pretende generar una serie de datos e información de los que se pueda servir la empresa Knorr-Bremse Pamplona en su tarea de desarrollar nuevos materiales de fricción que satisfagan las demandas del mercado ferroviario.

Esta caracterización tiene dos vertientes o ámbitos de desarrollo diferenciados:

1. Caracterización de las **propiedades de la mezcla de material de fricción** o producto intermedio que, tras proseguir el proceso productivo, dará lugar a zapatas de freno.
2. Caracterización de las **propiedades mecánicas y de fricción de las zapatas** de freno (producto final) en laboratorio y en dinamómetros de media escala y escala 1:1. Esta caracterización incluye el estudio de la microestructura generada en la superficie de fricción de las zapatas a través de microscopía SEM. Este segundo ámbito de análisis supone el principal, ya que aporta información de las características que pueden conseguirse a través de la modulación de determinadas materias primas presentes en la composición del freno.

Las materias primas de elección para formar parte del material de fricción con el que se fabricarán las zapatas son los **aglomerantes orgánicos** y las **fibras orgánicas**. Dentro de las fibras orgánicas, se estudiará la idoneidad de la lana de oveja latxa (residuo ganadero) para formar parte de la composición de un freno, como forma de producir frenos con un componente ecológico.

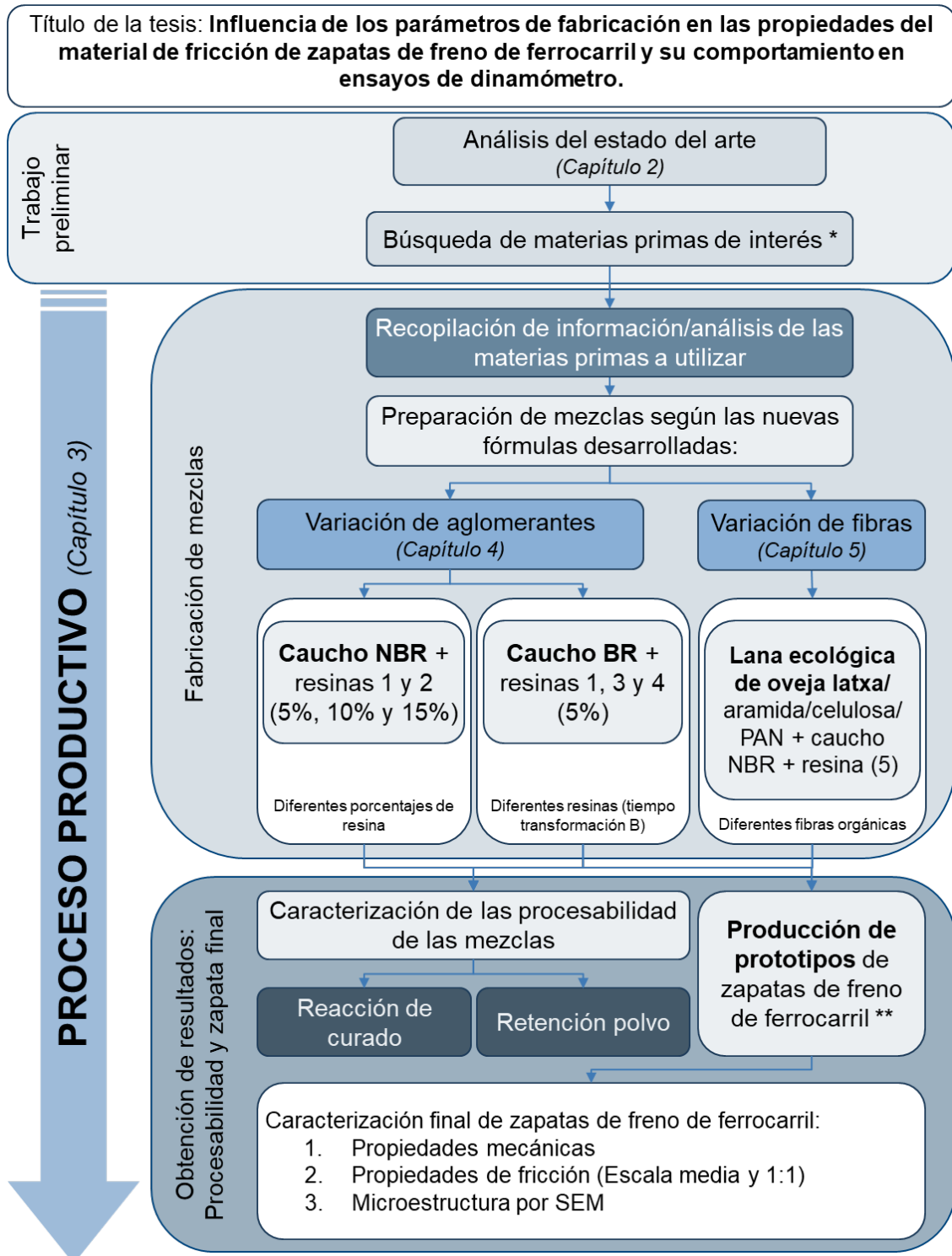
El estudio de estas materias primas da lugar a los siguientes **objetivos específicos**:

1. Caracterización de zapatas de freno con diferentes **aglomerantes orgánicos**.
 - a) Caracterizar la **reacción de curado** de materiales de fricción con diferentes proporciones de dos aglomerantes orgánicos: Caucho nitrilo butadieno (NBR) en polvo y resina fenólica. Lo cual impacta directamente en los parámetros de la etapa de prensado.
 - b) Caracterizar las **propiedades mecánicas y de fricción de zapatas** de freno con diferentes proporciones de dos aglomerantes orgánicos: **Caucho nitrilo butadieno (NBR) y resina fenólica**. Este objetivo, junto con el anterior, permitirán generar un conocimiento sobre el rango que propiedades que se pueden obtener mediante el ajuste del aglomerante de una zapata dada.
 - c) **Caracterizar las propiedades mecánicas y de fricción de zapatas** de freno con **caucho butadieno (BR) en bala en combinación con tres resinas fenólicas** con diferentes características de curado, reflejadas en distintos valores de tiempo de transformación B. Esta batería de pruebas permitirá aportar información en referencia al tiempo que permanece la resina en estado líquido en el interior de la zapata antes de curar, lo cual puede afectar a su distribución a lo largo de la pieza y entre el resto de componentes. También permitirá realizar una comparación entre los cauchos NBR en polvo y BR en bala, que requieren operaciones de mezclado en equipos diferentes.

2. Caracterización de zapatas de freno con diferentes **fibras orgánicas**.
 - a) Caracterizar y comparar las **propiedades de cuatro fibras orgánicas**: fibra de aramida, fibra de celulosa, fibra de poliacrilonitrilo (PAN) y **lana de oveja latxa**.
 - b) Caracterizar las dificultades que la adición de las fibras orgánicas pueda suponer con respecto a la **reacción de curado del material** y estudiar la capacidad de las distintas fibras para **prevenir la segregación de las materias primas** en polvo con menor tamaño de partícula.
 - c) **Caracterizar las propiedades mecánicas y de fricción de zapatas** de freno con cada fibra para poder extraer conclusiones sobre la posibilidad de utilizar lana de oveja latxa para producir frenos de ferrocarril de reducido impacto ambiental.

1.3. Metodología

La figura 1 recoge el esquema resumen de la metodología seguida durante la realización de la tesis y resume de manera visual los pasos que se siguen en la aplicación de dicha metodología.



* Por importancia, uso, aspectos ecológicos, características que pueden brindar al producto final.

** Requiere la definición de parámetros productivos, análisis del proceso, evaluación de defectos en pieza.

Figura 1. Esquema de la metodología seguida para el estudio de cada variante de materias primas considerada en el trabajo de investigación.

En primer lugar, tanto en el caso de aglomerantes poliméricos (resinas fenólicas y cauchos) como en el de fibras naturales ecológicas (lana de oveja latxa), se aborda una fase preliminar de la caracterización de las materias primas a utilizar. Normalmente, esta primera fase incluye la búsqueda de información disponible y la revisión del estado del arte. Seguidamente, se recaba información de los proveedores de las materias primas y/o se llevan a cabo ensayos de laboratorio de caracterización tales como el análisis termogravimétrico (TGA) o de morfología por microscopía óptica.

A continuación, se incluyen las materias primas a estudiar en la mezcla del material de fricción y se trata de completar el proceso de fabricación del freno, siempre intentando mantener unas condiciones parecidas o extrapolables al proceso industrial. En concreto, se incluyen aglomerantes orgánicos como el caucho NBR, el caucho BR o diversas resinas fenólicas en distintas proporciones, así como diferentes fibras orgánicas (aramida, poliacrilonitrilo, celulosa y lana de oveja latxa). Para generar estos materiales se utilizaron mezcladores tanto de escala de laboratorio como industrial con tamaños de lote de 200 kg, prensas hidráulicas de producción en serie y hornos industriales. Es en esta fase del trabajo donde se analizan diferentes aspectos que repercuten en la procesabilidad del material, como son la reacción de curado de los materiales o la segregación de materiales finos en las mezclas sin prensar. También se presta atención a la capacidad de los diferentes materiales para dar producto final sin defectos (grietas, ampollas, etc.) para poder pasar a la última fase de la caracterización.

Una vez se cuenta con la zapata de freno totalmente procesada a escala industrial con los medios productivos utilizados para referencias comerciales de frenos de ferrocarril, se analiza en dos fases diferenciadas. En primer lugar, se analizan sus propiedades físicas y mecánicas en el Laboratorio de Control de Calidad de Knorr-Bremse Pamplona, de manera que se pueda contar con información preliminar que ayude a una interpretación más precisa de los resultados de fricción. También, se toman probetas de las zapatas y se ensayan en un dinamómetro de ferrocarril de media escala. Los dinamómetros de escala reducida normalmente son utilizados para estudios generales y controles de calidad. Este es el ejemplo del banco de ensayo tipo *Krauss* (6,19,20). En el caso del presente estudio, se utilizó un banco de ensayo de media escala de freno de disco (21) para seleccionar aquellos materiales que pudieran presentar características reseñables o para lograr un primer acercamiento al rendimiento en fricción de los diversos frenos producidos en condiciones de severidad baja o moderada. Además, se utilizó para determinar si los efectos a estudiar pueden detectarse en un ensayo rutinario de calidad o si son únicamente visibles en ensayos a escala 1:1 (mucho menos frecuentes).

La segunda parte del análisis de las zapatas de freno tiene lugar tras esta primera ronda de análisis. Aquellas zapatas cuyos materiales demuestran tener características que puedan influir en el comportamiento a escala real, se ensayan en uno de los dinamómetros de ferrocarril de escala 1:1 del grupo Knorr-Bremse. Estos ensayos son los que más acercan al investigador al comportamiento del material en servicio, ya que utilizan sistemas neumáticos, actuadores, *holders* y ruedas comerciales de uso en trenes operativos. Además, las condiciones de ensayo incluyen simulación de cargas, velocidades iniciales, fuerzas de frenado, condiciones de humedad, etc. como las que se encuentran en vagones de mercancías (1) y otras aplicaciones. Mediante estos ensayos, se caracteriza el coeficiente de fricción del material en cada combinación de condiciones. De esta manera, se analiza la dependencia del coeficiente de fricción con parámetros como el tiempo de ensayo, la fuerza o la velocidad, lo cual lleva, a su vez, a la determinación de características como el *fade* (pérdida de fricción con la velocidad o la temperatura por parte de un material de fricción) o el *recovery* (recuperación de la fricción una vez se abandonan las condiciones que han provocado el descenso del coeficiente de fricción).

Finalmente, se evalúa el desgaste de las zapatas, los modos de fallo y los defectos que se puedan observar después de cada fase del programa de ensayo (delaminación, *metal pick-up*, grietas térmicas, etc.) y se analiza la microestructura por medio de un análisis SEM de la superficie de fricción de la zapata (en contacto con la rueda de ferrocarril).

Esta metodología es coherente con el proceso habitual de fabricación y caracterización de las zapatas de freno de ferrocarril, que se describe en el capítulo 3 de esta memoria.

A partir de la metodología descrita se definen una serie de tareas en la investigación orientadas a completar los pasos antes mencionados:

- Análisis del estado del arte sobre tipos de aglomerantes orgánicos.
- Análisis del estado del arte sobre tipos de fibras orgánicas.
- Análisis del estado del arte sobre materiales de fricción ecológicos y materias primas “verdes”.
- Aprendizaje de distintas tecnologías de mezclado de materiales de fricción tanto en Knorr-Bremse Pamplona como en Knorr-Bremse Rail Systems en Manchester (UK).
- Aprendizaje de técnicas de análisis de materiales poliméricos compuestos y semimetálicos.
- Aprendizaje de técnicas de caracterización de curado de resinas fenólicas y cauchos.
- Aprendizaje de metodologías de ensayos de fricción en dinamómetros de diferentes escalas y configuraciones.
- Fabricación de prototipos a escala real de zapatas de ferrocarril.
- Aplicación de las técnicas y metodologías anteriores al análisis de los prototipos fabricados.
- Análisis completo y exhaustivo de las propiedades de los prototipos ensayados.

La colaboración que se ha desarrollado entre la Universidad de Zaragoza (Departamento de Ingeniería Mecánica) y Knorr-Bremse Pamplona (Departamento de I+D) busca el trabajo sinérgico entre ambas instituciones, que puede traducirse en beneficios tales como:

- Desarrollo de composiciones químicas mejoradas.
- Definición de nuevas materias primas y componentes ecológicos.
- Reducción de costes.
- Análisis de la idoneidad de parámetros de proceso.
- Optimización de procesos de fabricación.
- Caracterización de comportamientos esperables en aplicación para determinados tipos de freno.
- Generación de herramientas de diseño de materiales de fricción de aplicación en proyectos de diseño y mejora continua.



Capítulo 2

ESTADO DEL ARTE

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

El ámbito de la fricción aparece como un sector con margen para el estudio y la investigación considerando el amplio número de aplicaciones y los rangos operativos tan dispares a los que se someten los diferentes materiales de fricción. Como cabe esperar, cada una de estas aplicaciones presenta montajes y configuraciones diferentes (freno de disco montado sobre eje, montado sobre rueda o freno de zapata, como el que se refleja en la figura 2) y ello exige una especificidad que ha llevado a que la industria se decante por los materiales compuestos o *composites* (22–25), que habilitan una nueva serie de características (26).

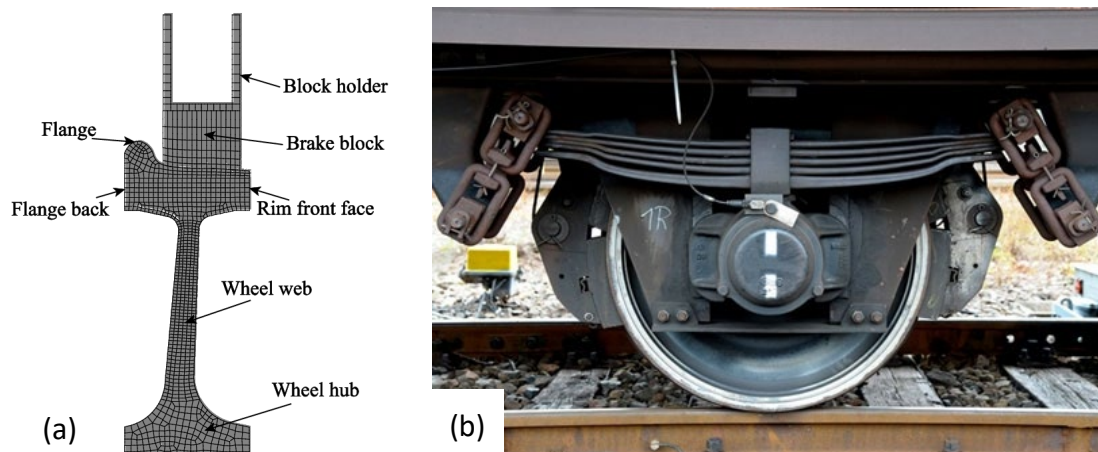


Figura 2. (a) Esquema de la sección de una rueda de ferrocarril con el freno de zapata aplicado utilizado para cálculos térmicos mediante software de simulación (27) y (b) aplicación de freno de material compuesto en un vagón de mercancías donde las zapatas entran en contacto con los laterales de la rueda (28).

2.1. Materiales de fricción para zapatas de freno

En el caso específico de las zapatas de freno de ferrocarril, coexisten varios tipos de materiales de fricción, como es el caso del hierro fundido, el metal sinterizado que pueda incluir agentes modificadores de la fricción y los materiales orgánicos compuestos (matriz polimérica con modificadores de fricción, cargas y fibras de refuerzo). El hierro fundido ha sido durante mucho tiempo el material más utilizado en los frenos mecánicos de ferrocarril (29). Sin embargo, existe en la actualidad una política de reemplazo de las zapatas de hierro con zapatas de material compuesto (30), dado que éste supone mejoras en las características del primero. Por ejemplo, reduce el desgaste de las ruedas y alarga su vida útil. Además, el alto desgaste generado por las zapatas de hierro fundido en la superficie de las ruedas conlleva una mayor rugosidad y, en definitiva, una superficie irregular. Estas superficies terminan causando altos niveles de ruido conforme el tren avanza y rueda sobre los raíles (31).

Por otro lado, el cambio a zapatas de material compuesto supone una mejora desde el punto de vista de la salud humana. Según se ha descubierto, entre un 20 y un 50% del material desgastado (tanto de la rueda como de la zapatas) se emite en forma de partículas muy finas que pueden transportarse por el aire en suspensión (32). Estas partículas metálicas pueden oxidarse con facilidad y, en el caso de ser inhaladas, pueden acarrear estrés oxidativo en las células pulmonares (33). La investigación en nuevos *composites* ayuda a disminuir estas emisiones con respecto al hierro fundido.

Los materiales compuestos suponen también un cambio importante a la hora de su fabricación, que contrastan con el proceso metalúrgico que requerían las zapatas de hierro fundido. Los frenos de *composite* constan de un proceso de producción con varios pasos diferenciados (34):

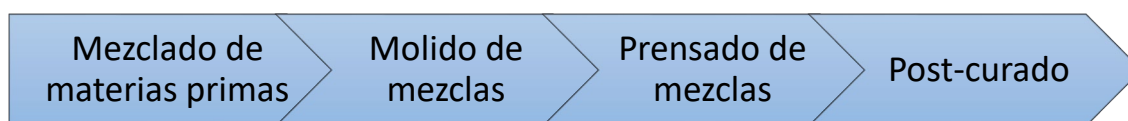


Figura 3. Pasos productivos de materiales de fricción compuestos.

Los materiales compuestos con base polimérica son empleados en aplicaciones muy diferentes en la actualidad, y la manufacturación de materiales de fricción es una de ellas. Esto es debido al amplio rango de características que son capaces de presentar, las cuales pueden ser, además, modificadas y ajustadas según la demanda lo requiera. La composición de los materiales de fricción juega un papel de máxima importancia en la consecución de estas propiedades dado que la combinación de determinadas materias primas puede conllevar interacciones entre ellas (35). Dada la relevancia de la composición, existe en el mercado una gran variedad de productos químicos de diferentes naturalezas y purezas a disposición del formulador, pero pueden clasificarse de manera general en 4 grupos: matrices poliméricas o aglomerantes, fibras de refuerzo, modificadores de fricción y cargas de relleno (36), siendo los dos primeros tipos los que se abordarán en esta tesis doctoral. Mediante la combinación de materias primas de los cuatro tipos, se modifican propiedades del producto final como el desgaste, el nivel de fricción, la procesabilidad o las propiedades mecánicas (37–39).

Aglomerantes poliméricos

Los aglomerantes orgánicos son componentes clave al definir el proceso de curado de un material de fricción, ya que es éste el paso en el que tiene lugar la reacción de reticulación de la matriz polimérica. Este proceso productivo es clave cuando se habla de productividad y calidad de producto, ya que un curado adecuado puede significar mejoras en las propiedades mecánicas (6,24), porosidad, agrietamiento o gradiente de curado dentro de la pieza final. Dada la influencia de estas materias primas, **parece razonable evaluar su cinética de curado y cómo se ven afectadas por la presencia del resto de ingredientes dentro de la composición.** Se han realizado estudios sobre la relación que podría existir entre la cinética de curado de una resina y el rendimiento del material de fricción resultante, pero no se ha visto de manera sistemática que esta relación pueda ayudar a la predicción del nivel de fricción (40). También, se ha investigado el efecto de los procesos de curado y horneado en las características finales del material compuesto (41,42), **pero no se aborda en profundidad la forma en que se desarrolla la reacción de curado.** Otros trabajos de investigación sí han estudiado *ex profeso* la cinética de curado de los materiales de fricción, aunque son pocos y en ocasiones **caracterizan productos muy específicos** (43). Uno de los artículos más interesantes sobre la cinética de curado de materiales de fricción es el de Shojaei et al., que estudia un material basado en caucho estireno-butadieno (SBR) (44) y demuestra que aunque los modificadores de fricción, fibras, refuerzos y rellenos no son reactivos, su presencia junto con resina fenólica puede afectar la reacción de curado. **A pesar de que esta última materia prima es un componente reactivo dentro del material de fricción, Shojaei y sus colegas no evaluaron específicamente su influencia aislada en la cinética de la reacción de endurecimiento.**

Dentro de los aglomerantes o matrices poliméricas, los más comúnmente utilizados para la fabricación de materiales de fricción son las resinas, seguidas por los cauchos. Cada uno de ellos

confiere al material propiedades distintas. Por ejemplo, el caucho ayuda a conseguir una mayor conformabilidad y unas propiedades mecánicas menos resistentes, así como una mayor flexibilidad, un mayor coeficiente de fricción y unas mejores características de *fade* a velocidades altas (34). Por su parte, las resinas endurecen y hacen más rígido el material de fricción, garantizan mejores propiedades mecánicas y normalmente alcanzan mayores velocidades de curado (34,45). También ayudan a disminuir la porosidad de la pieza, facilitando valores mayores de densidad (46).

En cuanto al tipo de resinas, las novolacas o *novolak* son normalmente el tipo seleccionado de entre las fenólicas, que conforman, por su parte, la opción más utilizada en el sector de la fricción (47). Una de las razones para la selección de las novolacas es que son dos veces más estables dimensionalmente que otras resinas fenólicas como los resoles (48). Esto hace que los materiales de fricción que utilizan novolacas sean más fáciles de procesar mediante moldeo. Pero estas resinas también influyen en gran medida en el comportamiento de fricción del producto final. Se sabe que los abrasivos como el SiC juegan un papel importante en la temperatura durante el frenado (49) y que polvos metálicos junto con fibras influyen en el *fade* y *recovery* (50,51). De la misma forma, las resinas fenólicas también son materias primas decisivas en la fabricación de materiales de fricción, ya que tienen efectos sobre la porosidad y la estabilidad térmica (38), el mecanismo de desgaste (20) y el comportamiento tribológico de los materiales de fricción (52–54). Sin embargo, no siempre se pueden lograr con éxito las propiedades y características deseadas simplemente modificando el contenido de resina fenólica de la composición de la pastilla de freno. Para lograr esto, las resinas fenólicas a menudo se modifican con diferentes aglomerantes poliméricos. Por ejemplo, se ha observado que modificaciones como la inclusión de caucho nitrilo butadieno mejoran algunas propiedades de rendimiento como el *recovery*, pero también se ha visto que es perjudicial para otras como el *fade* (23). Además, J. Bijwe et al. (6) han realizado un trabajo de caracterización de fricción en materiales fabricados a partir de diferentes tipos de resinas modificadas. En este artículo no se encontraron evidencias de que la resina de anacardo (CSNL por sus siglas en inglés) aportara mejoras significativas en las propiedades de fricción o desgaste. La resina modificada con alquilbenceno dio el mejor rendimiento de fricción al presentar el mejor *fade* entre los compuestos de fricción probados. Además, se utilizó resina fenólica modificada con aceite de linaza para fabricar un material que, aunque demostró ser el peor tanto en comportamiento en fricción como en estabilidad térmica, mostró la mejor tasa de desgaste. Otras modificaciones a nivel molecular están encaminadas a modular propiedades específicas de la resina, como un menor tiempo de transformación B (que se refleja en un menor tiempo de curado), un comportamiento más similar al del caucho, diferentes distancias de flujo antes de endurecer, etc. (55,56).

De forma paralela a las resinas, existen diversas opciones a la hora de seleccionar un caucho (natural, caucho butadieno, nitrilo-butadieno carboxilado (57), caucho reciclado de neumáticos (58), etc.). Ambos aglomerantes, resinas y cauchos, son materias primas cuya cinética de curado ha sido previamente caracterizada (59–62), pero **no han sido estudiadas a fondo mientras desarrollan el rol de matriz polimérica en un material de fricción.**

Fibras

Las fibras han estado presentes en el ámbito de la manufacturación de materiales de fricción para frenos de distintos tipos desde hace mucho tiempo (63). Muy habitualmente, se han utilizado para lograr el refuerzo mecánico de la matriz polimérica en que se encuentran embebidos el resto de componentes de freno, pero también sirven a otros propósitos, como la prevención del desgaste, la ayuda al mantenimiento de la homogeneidad de la mezcla durante el proceso productivo o para favorecer la generación de una capa de transferencia de material más estable durante el frenado.

Los materiales de fricción han evolucionado a lo largo de los años y algunos de los principales cambios en cuanto a la composición del material de fricción se han producido no hace mucho tiempo y han supuesto la eliminación del amianto al comprobarse que esta materia prima causa problemas de salud y afecciones respiratorias (64,65). Ante este escenario y entre muchos otros componentes, se estudió una variedad de fibras orgánicas como posibles reemplazos del amianto. Se descubrió que este tipo de fibras aporta beneficios al material de fricción final, como una mejor estabilidad de la fricción, la retención de partículas finas (66) o la capacidad para actuar como ayuda de proceso (67–69). Actualmente, tres de las fibras orgánicas más comunes en la producción de materiales de fricción son la fibra de aramida, la fibra de celulosa y la fibra de poliacrilonitrilo (PAN por sus siglas en inglés), cada una de las cuales aporta propiedades diferentes al material final.

La fibra de aramida fue uno de los candidatos más importantes de entre los que se consideraron como sustitutos del amianto para aplicaciones de automoción y ferroviarias (70,71). Mediante su adición, se puede lograr una disminución drástica en la tasa de desgaste, así como una caída en el coeficiente de fricción (72) y una mejora en la estabilidad del coeficiente de fricción (73). Estos efectos dependen de la concentración de fibra (74) y su aspecto y morfología (75), y pueden potenciarse combinando la fibra con otros componentes (76,77). La celulosa, por otro lado, consiste en un polisacárido natural que contribuye a la pérdida de propiedades mecánicas del material de fricción final (78). También se ha demostrado que la fibra de celulosa conduce a un alto coeficiente de fricción, un mal comportamiento en términos de *fade* y elevadas tasas de desgaste debido a su débil estabilidad térmica (79). Estos aspectos podrían hacer que la fibra de celulosa no aparezca como la opción preferible, pero sigue siendo una materia prima de referencia cuando es necesario reducir la densidad, cuando se producen determinados materiales de fricción o cuando se busca una ayuda de proceso (67,69,80). Finalmente, la PAN representa una fibra que, según indican algunos trabajos, se funde durante el frenado y ayuda a aglutinar el debris y los diferentes compuestos que se generan en la interfaz entre el material de fricción y la rueda/disco (81). También se ha demostrado que su inclusión puede aportar tenacidad y aumentar las propiedades mecánicas del freno, aunque su efecto es menor que el de la fibra de aramida (82). En cuanto a fricción, proporciona una tasa de desgaste que se encuentra entre las de la fibra de aramida y la celulosa (83).

Los estudios más recientes en relación a la influencia de las fibras orgánicas exploran combinaciones de dos o más fibras (77), los efectos sinérgicos de la adición de nanocompuestos (84) o las características que presentan los materiales de fricción al incluir fibras isotropas (85). También comienzan a estudiar al uso de diferentes fibras orgánicas naturales como el kenaf, el aloe vera, el yute (86), el coco o el bambú (87).

Componentes ecológicos

Recientemente, el número de iniciativas respetuosas con el medio ambiente llevadas a cabo ha aumentado en los diferentes campos que comprenden tanto el sector académico como el industrial (88). Una de las razones de este fenómeno es la preocupación genuina por la sostenibilidad del medio ambiente, aunque también se ha observado que las empresas a menudo persiguen beneficios potenciales al adoptar medidas de tipo ecológico. Se ha observado, por ejemplo, que una imagen de marca “verde” se puede vincular a la lealtad que muestra un cliente dado por dicha marca (89), al igual que se ha visto que un porcentaje reseñable de consumidores encuentra atractivo un producto que presente una etiqueta o certificación ecológica, estando incluso dispuesto a pagar hasta un 20% más por este tipo de productos (90).

Uno de los retos a los que se está enfrentando el sector de los materiales de fricción en la actualidad se encuentra en la modificación de la composición de los frenos en una línea más ecológica. A menudo provocado por la necesidad de ahorrar costes, hay muchos ejemplos de materias primas recicladas que han sido utilizadas durante mucho tiempo en el campo de los materiales de fricción. Un claro ejemplo es la goma de neumáticos pulverizada o molida, que se ha usado a menudo como relleno orgánico en la producción de frenos (91). Las virutas de latón, que confieren una mejora de las propiedades térmicas del compuesto final (22,92), también han representado una materia prima reciclada, dado que provenía del alambre de latón que se cortaba hasta generar virutas (93). Otro ejemplo es la fibra de aramida, a menudo reciclada a partir de mantas ignífugas (94), debido principalmente al elevado coste de este compuesto.

Sin embargo, también existen ejemplos de materias primas cuyo uso se ha reducido y que finalmente han sido reemplazadas por otras por las implicaciones ambientales y/o de salud que conlleva su uso. El ejemplo con mayor repercusión ha sido la sustitución comentada anteriormente del amianto por otros tipos de fibras al identificarse como causa de problemas de salud y afecciones respiratorias (64,65). Además, los disolventes, que constituyen una importante ayuda de proceso al hacer que las materias primas estén disponibles para reaccionar durante la fabricación del material de fricción, han visto desaconsejado su uso en algunos casos debido a su impacto ambiental (80). En cuanto al plomo, se ha utilizado en metales sinterizados y formulaciones de fricción semimetálica (95) y se ha descubierto que es un estabilizador de la fricción (67) y un buen lubricante sólido (69), pero ahora su uso está prohibido debido a su toxicidad (93). También se están sustituyendo otros componentes, como el cobre, el estaño, el trisulfuro de antimonio y algunos tipos de fibras (4), lo cual está motivando la investigación en torno a nuevos materiales como son las fibras de roca conductoras y los termografitos (96), que no se consideraban con anterioridad en el sector.

Además de la actividad orientada a la eliminación de materias primas peligrosas, existen otras áreas de relevancia dentro del ámbito de los materiales de fricción ecológicos. Ejemplos a este respecto son los estudios orientados a la reducción de las emisiones de partículas durante el frenado (71), o el uso de residuos de otros procesos industriales como materias primas. Dentro de este último ejemplo, destaca el uso de caucho de nitrilo-butadieno (NBR según sus siglas en inglés) reciclado (17), la utilización de residuos agrícolas como la cáscara del fruto de la palmera (97), la vaina de areca (98) o la piel de plátano (99). Sin embargo, **las posibles aplicaciones de las fibras naturales en el campo de los materiales de fricción aún no se han estudiado en profundidad (94) y esto hace que explorar la posibilidad de sustituir las fibras orgánicas de uso común por fibras ecológicas sea un área de interés, dadas las interesantes propiedades de estos materiales.** Estas características, por ejemplo, han llevado a instituciones de Europa y América del Sur a desarrollar aislantes con estas fibras para su uso en la construcción (100–102).

2.2. Caracterización tribológica de los materiales de fricción

La caracterización tribológica de materiales de fricción posibilita que los fabricantes de frenos puedan asegurar el desempeño de sus productos en los escenarios concretos para los cuales han sido desarrollados. Dado que los frenos constituyen un elemento de seguridad, esta caracterización y control de la calidad del producto ganan una importancia especialmente elevada. Este estudio se desarrolla en equipos de medida específicos que reciben el nombre de dinamómetros y que, a diversas escalas, simulan las condiciones de frenado poniendo en contacto la muestra con una parte móvil (rotor, disco, rueda, etc.). Una vez que la parte móvil está en movimiento y ha entrado en contacto con la muestra, el par (torque) generado se mide a través de células de carga asociadas al equipo. Estos datos permiten el cálculo del coeficiente de fricción en cada instante del ensayo. Además, los bancos de ensayo suelen ofrecer, también, la posibilidad de realizar mediciones de temperatura y simular distintos escenarios que puedan afectar el desempeño en fricción de los frenos, como pueden ser la velocidad inicial, la fuerza de frenado, la masa simulada, ambientes de humedad, temperaturas iniciales, etc. A través de estos escenarios simulados, los fabricantes pueden definir en qué condiciones puede operar su producto y en cuáles no es válido.

Los estudios de caracterización de materiales de fricción se desarrollan muy a menudo utilizando un banco de ensayo tipo *Krauss* siguiendo la normativa de la Comisión Económica para Europa (ECE R-90) (19,83,103,104). También se utilizan equipos de tipo *chase* que presentan un tambor de hierro o acero para completar el par de fricción (34,105), así como tribómetros del tipo *pin-on-disk* más simples (106). La escala de estas máquinas las hace versátiles y aptas para múltiples propósitos como trabajos de comparación, procedimientos de control de calidad, etc. Sin embargo, existen muchas condiciones en servicio que no pueden ser consideradas en la evaluación del comportamiento en fricción mediante este tipo de equipos y esto hace imprescindible la utilización de dinamómetros y bancos de ensayo de escala completa. Además, las diferencias que existen entre estos equipos (107), pueden llevar a resultados diferentes. Un dinamómetro de escala 1:1 permite probar distintos perfiles de ruta y casos concretos en el par de fricción como masas a frenar, fuerzas de aplicación de freno (fuerza de contacto entre la zapata y la banda de rodadura de la rueda), velocidades iniciales, temperaturas e, incluso, condiciones de humedad (37). Además, el uso de un dinamómetro a escala completa es obligatorio tanto en el proceso de certificación de la Unión Internacional de Ferrocarriles (UIC) (1) como en el procedimiento de evaluación de la conformidad, exigido por la Agencia Ferroviaria Europea (2).

Un dinamómetro de ferrocarril se compone de varias partes, señaladas en la figura 4a, entre las que se encuentra el motor eléctrico acoplado a la parte móvil del par de ensayo (compuesto de una parte estática y parte móvil) y que es el que genera el movimiento. Cuenta también con una célula de carga, normalmente asociada al marco del dinamómetro, a través de la cual se miden los valores de par generados durante el frenado e inercias que se hallan asociadas al eje de movimiento y mediante las cuales se simulan las masas. Por último, el par de ensayo lo componen la rueda de ferrocarril como parte móvil y la zapata de freno como parte estática, tal y como se muestra en la figura 4b, aunque también se pueden ensayar configuraciones de freno de disco. Todo esto se completa con un sistema de control y de recogida y análisis de datos por ordenador, que habitualmente se encuentra en una sala aparte, y otros sensores auxiliares

como termopares o cámaras de infrarrojo para la medición de temperaturas, micrófonos para medición de ruido o cámaras para el seguimiento de los especímenes durante el ensayo.

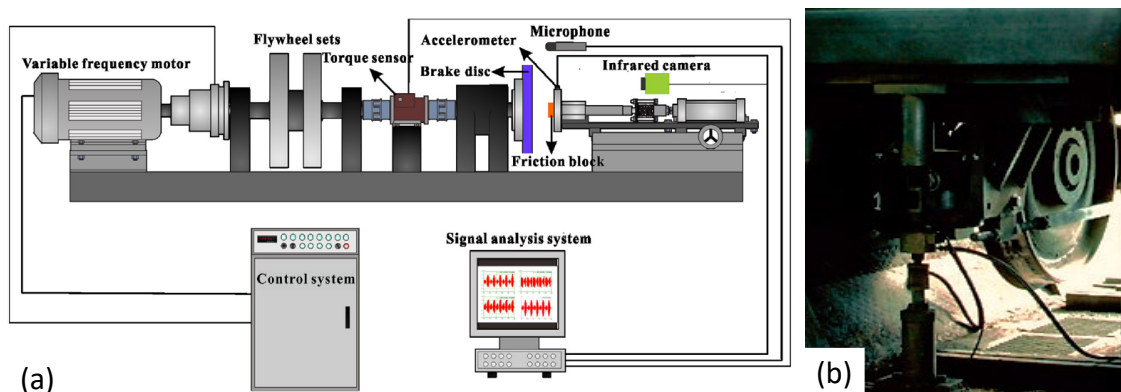


Figura 4. (a) Esquema de los componentes de un dinamómetro de fricción (108) y (b) par de ensayo de uno de los dinamómetros de ferrocarril del grupo Knorr-Bremse en Pamplona.

El grupo Knorr-Bremse destaca por estar posicionado a la vanguardia de la técnica en cuanto a ensayos de fricción. Cuenta en sus instalaciones en diferentes países con dinamómetros de escala completa de ferrocarril certificados por organismos independientes como el que se muestra en la figura 5a, y que aseguran la calidad de las mediciones y los resultados. Además, dispone también de un equipo único en el mundo, que permite la simulación de condiciones de contacto rueda-rail y cuyo espécimen de ensayo puede considerar no solo una única rueda, sino también un eje o el *bogie* completo. Este equipo, que se muestra en la figura 5b, es el Laboratorio Avanzado de Ensayos en Sistemas de Adhesión o ATLAS, por sus siglas en inglés, y está localizado en la sede del grupo en la ciudad de Múnich.

Dada la alta especificidad de estos equipos, la inversión que requiere su adquisición y puesta en marcha y, en ocasiones, el precio de los materiales fungibles (una única rueda de ferrocarril para ensayos puede alcanzar fácilmente los 1000€), **la utilización de dinamómetros de ferrocarril para el ensayo de materiales de fricción no es frecuente**. Es mucho más abundante el uso de **los tribómetros y bancos de ensayo de pequeña escala mencionados anteriormente, pero suponen limitaciones a la hora de estudiar el rango de condiciones reales tan exigentes que puede experimentar el freno en servicio**.

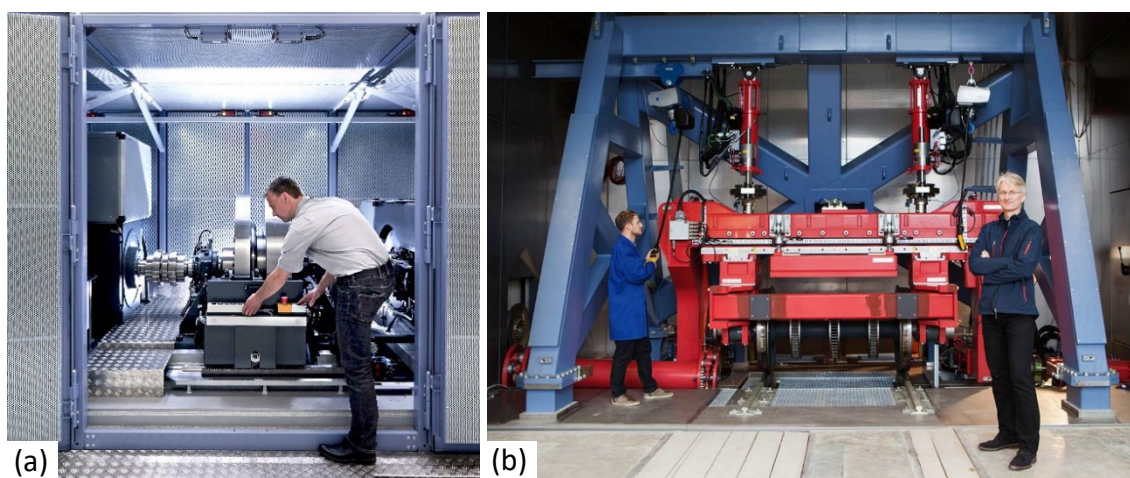


Figura 5. (a) Dinamómetro de escala completa y (b) banco de ensayo ATLAS en la sede del grupo Knorr-Bremse en Múnich.

Además de los resultados de fricción, los trabajos de investigación ponen gran énfasis en el estudio del estado de la superficie del material de fricción después del ensayo. Este análisis puede consistir en la búsqueda de defectos o modos de fallo que puedan evidenciarse por causa de la fatiga o la temperatura. A menudo, estas estructuras consisten en grietas térmicas, agujeros o desprendimientos de material (109) como las que se muestran en la figura 6a.

Otro tipo de análisis más exhaustivo de las superficies de fricción es el que se realiza mediante microscopía SEM y busca microestructuras que permitan la descripción de los procesos físicos, químicos y mecánicos que rigen los procesos de frenado y de desgaste para poder describirlos y, posteriormente, ejercer los efectos deseados. A este respecto se han formulado teorías como la de mesetas primarias y secundarias propuesta por Eriksson et al. (110,111) y en la que se postula que determinados componentes como las fibras de acero, por estar más fuertemente ancladas a la matriz del material de fricción, pueden deformarse ante la fuerza del frenado y originar mesetas primarias. Estas estructuras, a su vez, pueden actuar como punto de soporte alrededor del cual pueden originarse aglomeraciones de debris o mesetas secundarias, como se explica en el diagrama de la figura 6b. Por supuesto, este mecanismo y las estructuras que se forman a nivel microscópico se ven afectados por los parámetros de ensayo, como la fuerza de frenado (112), dado que repercuten directamente en la intensidad del régimen de desgaste.

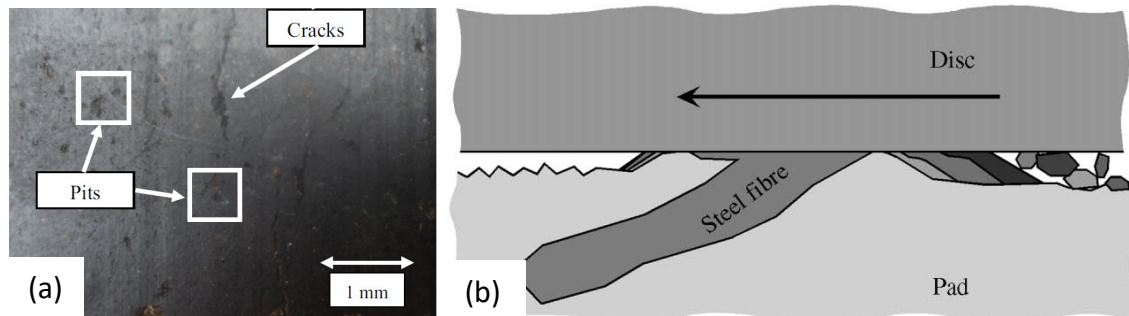


Figura 6. (a) Fotografía de defectos en la cara ensayada de un material de fricción después de la aplicación del freno (109) y (b) esquema de la formación de una meseta secundaria en torno a una fibra de acero sobresaliente de la superficie del material de fricción (110).

2.3. Síntesis, justificación y aportaciones

Como ya se ha comentado, existen una gran variedad de materias primas a disposición de los formuladores, de la misma manera que existe un número interesante de contribuciones científicas que, por medio de diversos estudios en bancos de ensayo de muy pequeña o media escala (*pin-on-disk*, tipo *chase*, *Krauss*) describen los efectos de ciertos componentes del freno. Además, existen contribuciones respecto al escalado de los resultados de bancos de ensayo (113), pero a menudo se centran en características específicas, como las vibraciones, la emisión de ruido o el efecto del contacto con el rail.

En esta tesis doctoral se pretende evidenciar y describir en detalle los efectos producidos en el proceso de frenado únicamente por los cambios introducidos en dos tipos de materias primas que pueden clasificarse, por un lado, en aglomerantes poliméricos y, por otro, en fibras orgánicas. Para ello, en una primera instancia, se caracterizarán las materias primas y se estudiará la procesabilidad de los materiales de fricción que incluyan dichos componentes y se tratará de detectar, llegado el caso, posibles necesidades de ajuste en el proceso productivo (como podría ser la modificación de un ciclo de prensado) que pudiera requerir cada materia prima de manera que se optimice la calidad del producto final. Una vez producidas las diferentes zapatas en condiciones industriales, se llevarán a cabo tanto una caracterización física, química y mecánica de las mismas, como un estudio tribológico en dos fases: la primera incluye el ensayo

en un banco de media escala para hacer una primera criba y buscar efectos reseñables en fricción; mientras que la segunda fase tiene lugar en un dinamómetro de ferrocarril de escala completa para ensayar un abanico de condiciones mucho más amplio y un régimen de desgaste notablemente más agresivo. Finalmente, se estudia la superficie ensayada de las zapatas para comprobar posibles efectos en los mecanismos de fricción y compararlos con aquellos descritos en la bibliografía.

Las variantes consideradas para el estudio incluyen dos aglomerantes poliméricos (caucho nitrilo-butadieno y resina fenólica novolaca) y su combinación en diferentes proporciones. Las diferentes características que ellos brindan al producto final unidas a la distinta fijación que hacen del resto de componentes del freno llevan a resultados significativos. Además, también se producen zapatas con distintas fibras orgánicas entre las que destaca la proveniente de lana de oveja latxa como una forma de estudiar una posible vía de aprovechamiento y revalorización de residuos ganaderos. La oveja latxa (*ovis aries*) es una oveja autóctona de Navarra y País Vasco, donde se cría principalmente para carne y productos lácteos. Sin embargo, la dureza de su lana la hace no apta para los usos habituales y, por ello, no encuentra demanda en la actualidad. Por otro lado, la alta resistencia de este material, empuja a las granjas y ganaderos locales a contratar el servicio de terceros para recoger e incinerar este subproducto al estar prohibido su vertido como residuo convencional.

De esta manera, el uso en fricción de esta fibra orgánica en particular podría evitar la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera durante el proceso de calcinación y podría suponer un beneficio social, dado que las pequeñas explotaciones ganaderas no tendrían la necesidad de destinar presupuesto para la gestión y eliminación de la lana. De hecho, se están desarrollando propuestas en esta dirección tanto por parte de empresas que usan este tipo de lana como material aislante en construcción o en confección de prendas de vestir (114), como por parte de ayuntamientos y organismos públicos para ayudar a los ganaderos a hacer frente a la gestión de este residuo (115).

Las aportaciones que hace este trabajo de investigación se dan a diferentes niveles. En primer lugar, se han definido y ensayado composiciones que no estaban descritas con anterioridad en la literatura. Uno de los factores que condicionaban este hecho es que se trata de composiciones para frenos de ferrocarril, objeto de menor atención que los destinados al sector de la automoción. De esta manera, se ha aportado información directamente relacionada con el efecto que produce en las propiedades de los frenos diferentes modificaciones en aglomerantes y fibras orgánicas y que tienen que ver con la estabilidad del coeficiente de fricción con parámetros como la temperatura, la velocidad y la fuerza y en condiciones extremas como durante frenadas de mantenimiento. También se han descrito efectos en los modos de fallo de zapatas (grietas térmicas y de fatiga, delaminaciones ligeras y severas, etc.) y variaciones en los mecanismos de fricción de cada variante. Esto se ha conseguido a la vez que se lograba otra aportación relevante, como es el ensayo de los diversos prototipos generados a raíz de las distintas temáticas de la tesis en un banco de ensayos de escala 1:1. Este tipo de equipamiento no es habitual en otras instituciones investigadoras por su elevado coste y especificidad. Sin embargo, dota a los resultados de una representatividad mucho mayor, dado que reproduce más fielmente las condiciones en que operará el freno durante su desempeño en servicio.

Por otro lado, también se ha abordado la temática de la procesabilidad de los diferentes materiales de fricción, información que normalmente no se revela y se mantiene como parte del know-how interno de los fabricantes, pero que es de gran importancia en lo referente a la definición de procesos de fabricación robustos y que permitan la reducción del rechazo.

Finalmente, otra de las aportaciones más novedosas de la tesis doctoral es la inclusión de lana de oveja latxa en el grupo de materias primas utilizables en formulaciones para frenos de ferrocarril. Esta es una manera innovadora de dotar a las zapatas para frenos de metros y vagones de mercancías de un componente ecológico al permitir la revalorización de este residuo ganadero que, de otra manera, sería incinerado con las emisiones de gases de efecto invernadero correspondientes.

Todos los resultados obtenidos de la investigación explicada en este apartado de la tesis doctoral darán al grupo empresarial Knorr-Bremse una herramienta más para mantener su línea de apuesta firme por la excelencia de sus productos y servicios, afianzando de esta manera su posición líder en el sector del ferrocarril.

Capítulo 3

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE FRENOS DE FERROCARRIL

CAPÍTULO 3. PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FRENOS DE FERROCARRIL

La producción de frenos de ferrocarril consta de un proceso productivo general que puede resumirse en las fases que se reflejan en la figura 7.

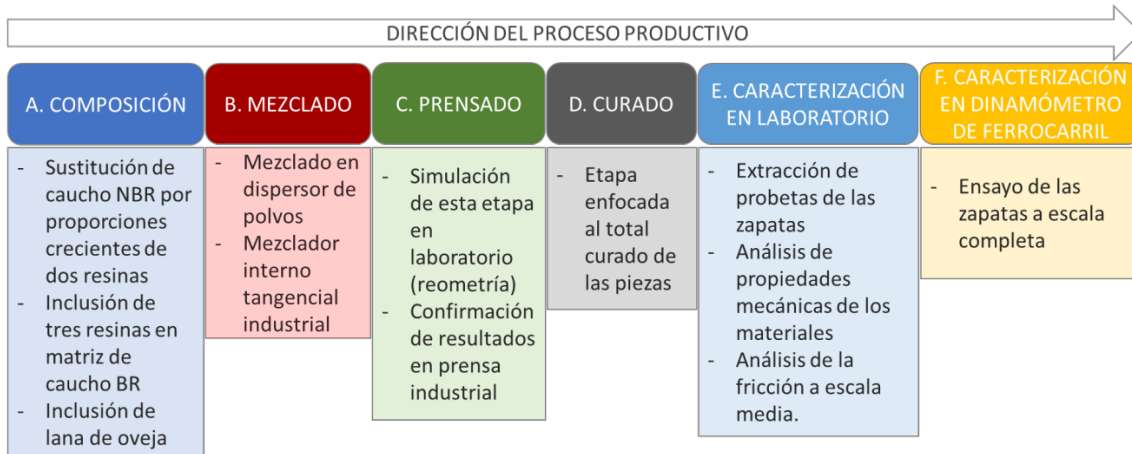


Figura 7. Esquema de los pasos del proceso productivo de zapatas de freno de ferrocarril.

La composición para la zapata de freno se define atendiendo a la aplicación final, la cual registró el abanico de propiedades que deben conseguirse y en lo que la composición juega un papel fundamental. Una vez seleccionadas las materias primas y las cantidades en que deberán ser añadidas, se pasa al mezclado de los componentes hasta lograr un nivel correcto de homogeneidad. Este aspecto es importante tanto para evitar problemas de rechazo como para lograr un desempeño en servicio estable y previsible. Las mezclas suelen someterse a un control de calidad antes de pasar a la siguiente fase, que consiste en el prensado de estas mezclas en prensas industriales utilizadas a tal efecto. A menudo, este paso de prensado supone el punto inicial del curado de las piezas ya que se suele aplicar temperatura a los materiales de fricción una vez en el molde, de manera que, una vez concluido el moldeo, mantengan las características dimensionales deseadas.

Para poder prever el comportamiento en prensa de aquellos materiales con composiciones nuevas, se analiza su procesabilidad a través de análisis reométricos en laboratorio. Estos resultados, posteriormente, se escalan a prensa industrial manteniendo las condiciones de tiempo y temperatura que se han considerado idóneas en laboratorio y realizando los ajustes pertinentes. Una vez prensado el material, las zapatas terminan su curado en hornos con mayor capacidad productiva, que asegurarán un curado homogéneo a lo largo de la sección de la pieza.

Finalmente, las zapatas de freno se someten a un análisis en laboratorio, donde se caracterizan sus propiedades mecánicas y de fricción en un banco de media escala. Antes del escalado al tren, y si los resultados del análisis previo son satisfactorios, las zapatas se montan en un dinamómetro de freno de escala 1:1 con elementos de freno reales, como son las ruedas de ferrocarril, según la aplicación lo requiera (vagones de mercancías, metro, transporte de pasajeros, etc.). Este dinamómetro permitirá ensayar las zapatas en la variedad de condiciones de velocidad inicial, fuerza de frenado, masa, condiciones de humedad, etc. que marque la aplicación.

El trabajo realizado en esta tesis abarca aspectos que incluyen todos los pasos del proceso productivo anteriormente citados y se distribuye en cuatro artículos científicos que se han publicado, más uno adicional que se encuentra listo para envío a revista. Para un seguimiento

más fácil de los ensayos y resultados, se ha asignado a cada uno de los artículos un número en orden de aparición en los esquemas metodológicos de las figuras 16 y 22.

- **Artículo 1:** *Cure kinetics of a composite friction material with phenolic resin/rubber compounds as organic binder.*
- **Artículo 2:** *Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes. Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear.*
- **Artículo 3:** *Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks.*
- **Artículo 4:** *Natural latxa sheep wool as an environmentally friendly substitute for specific organic fibers in railway friction materials. A preliminary approach.*
- **Artículo 5:** *Full-scale dynamometer test of composite railway brake blocks including environmentally-friendly latxa sheep wool fibers* (Artículo pendiente de envío).

3.1. Composición

La composición de los frenos de ferrocarril puede estar compuesta de un gran número de materias primas diferentes, pero pueden resumirse en 4 grupos principales bien diferenciados por su papel dentro de la composición: modificadores de la fricción, cargas de relleno, aglomerantes y fibras de refuerzo. Los modificadores de fricción pueden aumentar o disminuir el coeficiente de fricción de las zapatas, las cargas de relleno son componentes normalmente baratos que ayudan a llenar el volumen de la mezcla permitiendo el ahorro de costes a la vez que garantizan un desgaste más homogéneo y controlado de la zapata. Los aglomerantes (típicamente orgánicos, aunque también existen las zapatas de metal sinterizado) mantienen el resto de componentes cohesionados y las fibras de refuerzo ayudan a conferir mejores características mecánicas a la matriz polimérica formada por los aglomerantes. Estas fibras pueden ser metálicas, inorgánicas u orgánicas. Este trabajo de investigación se centra, en los dos últimos tipos de componentes: aglomerantes orgánicos y fibras orgánicas de refuerzo.

- **Aglomerantes orgánicos:** Se abordan en el capítulo 4 de esta tesis y los resultados obtenidos se han publicado en los artículos 1, 2 y 3. En concreto, se han analizado los efectos en el curado y las propiedades del freno (tanto mecánicas como de fricción) que generan dos tipos específicos de aglomerantes: el caucho y las resinas fenólicas. Estos cambios se reflejan en la sección A del esquema recogido en la figura 7 al inicio de este capítulo. Además, estos componentes pueden condicionar el tipo de mezclado a utilizar. Mientras que las resinas fenólicas se diferenciaban en valores distintos de tiempo de transformación B (que habla de la velocidad de curado de la resina), los cauchos diferían en composición y en formato. Se utilizó caucho nitrilo butadieno (NBR) en formato polvo y caucho butadieno (BR) en bala. Cada uno de estos formatos requiere los tipos de mezclado que se detallan a continuación en el punto 3.2. de este capítulo.
- **Fibras orgánicas de refuerzo:** Se tratan en el capítulo 5 de esta tesis y los resultados obtenidos se han publicado en los artículos 4 y 5. En particular, se ha aprovechado la oportunidad para estudiar el efecto concreto que pueden tener en zapatas de ferrocarril tres fibras orgánicas convencionales en el sector de la fricción (aramida, poliacrilonitrilo o PAN y celulosa) para compararlas con el de la lana natural de oveja latxa, de manera que pueda evaluarse la viabilidad de esta fibra ecológica como componente de refuerzo en materiales de fricción.

3.2. Mezclado

El mezclado de los materiales de fricción puede conseguirse de diversas maneras y haciendo uso de diferentes soluciones técnicas que, a día de hoy, siguen evolucionando. Como se ha apuntado con antelación, muchas veces el tipo de equipamiento para el mezclado viene condicionado por el formato de las materias primas y viceversa.

- **Dispensador de polvo seco:** Este tipo de mezclador se ha utilizado en el trabajo recogido en los artículos 1, 2, 4 y 5. En el caso de contar únicamente con componentes en polvo, un dispensador de polvo seco (figura 8a) puede ser una buena opción dado que el proceso es rápido, efectivo, y muy reproducible, dado que no existe reacción de los componentes químicos durante esta etapa, por lo que el estado en que la mezcla llega a prensa presenta mayor homogeneidad media por las menores desviaciones posibles en este sistema. Este tipo de mezclador consiste principalmente en un contenedor que puede ser móvil o estático, en el interior del cual se vierten los componentes y un rotor los mezcla. La mezcla acabada también tiene formato polvo y, en ocasiones, puede verse afectada por la segregación con el movimiento en almacén de los contenedores de mezcla.
- **Mezclador interno tangencial o tipo *banbury*:** Este tipo de mezclador se ha utilizado en el trabajo recogido en el artículo 3. Se trata de un mezclador muy utilizado en la industria del caucho y los materiales de fricción. Sus dos rotores (figura 8b) giran en sentido contrario y a velocidades ligeramente diferentes, lo cual lo convierte en un mezclador de elección para balas de caucho, a menudo más baratas que el caucho en polvo. Consta de un pisador asociado a un sistema neumático que confina los componentes dentro de la cámara del mezclador para forzar su mezcla. Estas condiciones de presión ayudan a un mezclado íntimo de las resinas y los cauchos, pero también favorecen la aparición de reacciones químicas de curado, con el consiguiente incremento de la temperatura. La mezcla acabada suele constar de trozos grandes que deberán ser molidos en un paso posterior antes de que poder ser utilizada en prensas.

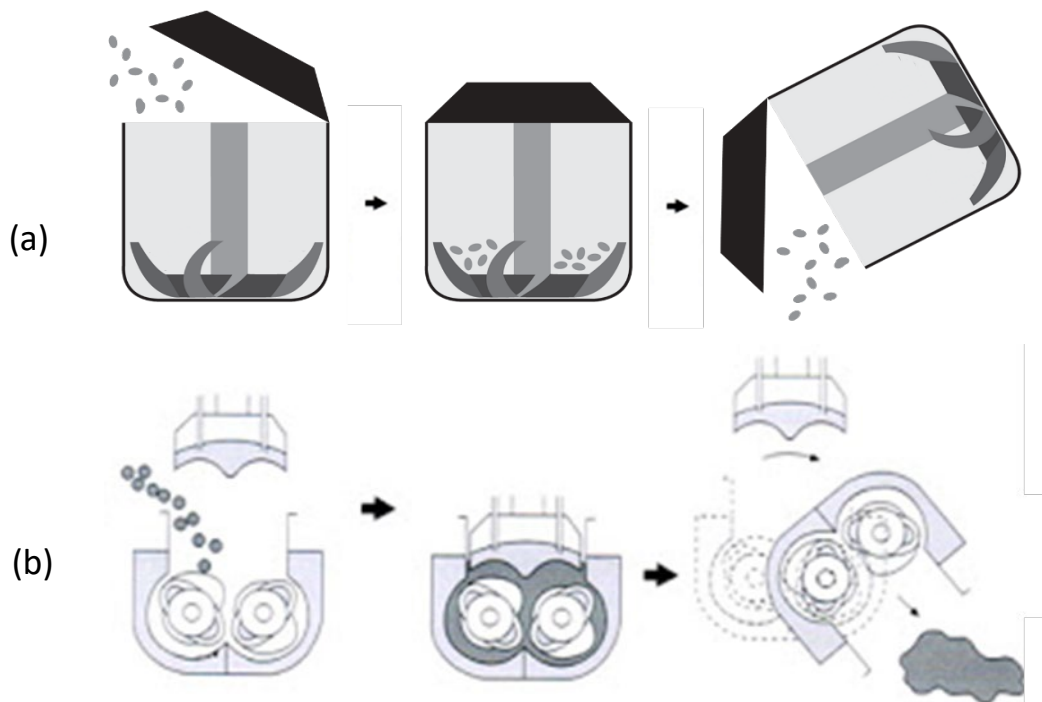


Figura 8. (a) Esquema de los pasos del mezclado en a) un mezclador de polvo seco y (b) un mezclador interno tangencial o tipo *banbury* (116,117).

3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA RETENCIÓN DE PARTICULAS FINAS

En el caso de las mezclas procesadas en un mezclador interno tangencial o tipo *banbury*, si el mezclado ha sido correcto, es difícil observar segregación de las partículas en polvo, dado que se suelen incluir de manera satisfactoria en la matriz polimérica del caucho/resina fenólica. Por el contrario, las mezclas en polvo solo ven sus componentes dispersados unos entre otros, por lo que las vibraciones propias del transporte y almacenaje de las mezclas pueden llevar a la segregación paulatina de ciertos componentes de tamaño más fino. La prevención de este tipo de separación de componentes es una de las tareas de las fibras orgánicas en las formulaciones de zapatas de ferrocarril y se evalúa mediante un analizador de granulometrías (figuras 9a y 9b) que permite obtener curvas de pérdida de masa con respecto al tiempo de ensayo. Este análisis de mezclas con diferentes fibras orgánicas se recoge en el artículo 4.

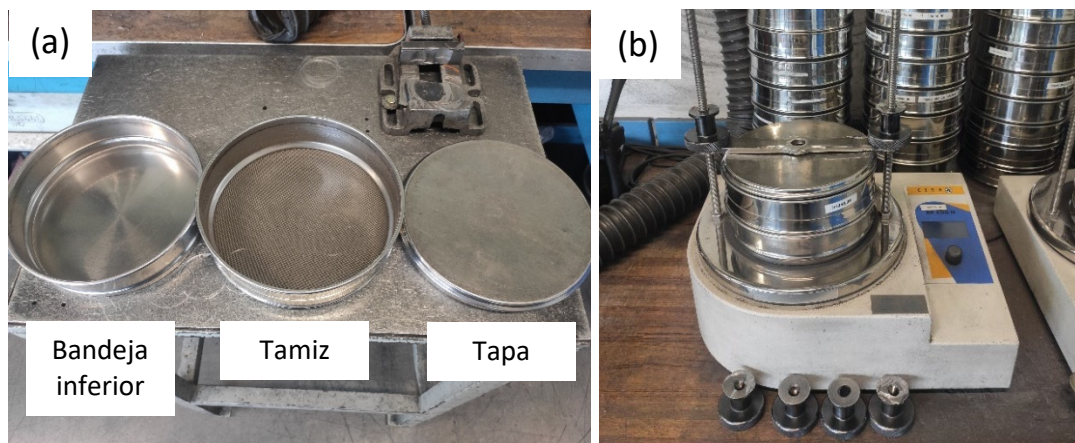


Figura 9. (a) Tamiz, tapa y bandeja inferior para el análisis de retención de partículas. (b) Analizador de granulometrías.

3.3. Prensado: Procesabilidad del material en prensa

Muy a menudo, el prensado de los materiales de fricción conlleva la calefacción de moldes para propiciar el inicio de la reacción de curado de la matriz polimérica que utilice la mezcla, de manera que las dimensiones de la pieza se mantengan una vez ésta ha abandonado la prensa. Sin embargo, una definición poco específica puede conllevar una mala evacuación del gas producto de la reacción, lo cual se traduce en defectos en pieza y la elevación de las tasas de rechazo. Para prevenir esta situación, se llevó a cabo un análisis en reómetro en laboratorio para simular las condiciones de prensado más favorables para los materiales de fricción en polvo, que se recogen en los artículos 1 y 4. También se evaluaron las cinéticas de reacción de los diferentes materiales de fricción en función de la naturaleza de sus aglomerantes. Estas cinéticas se compararon con modelos de reacción descritos en la bibliografía para cauchos y resinas puros.

3.3.1. Análisis del curado en laboratorio

Se utilizó un reómetro de molde móvil para caracterizar los tiempos de inducción y obtener el parámetro α (extensión de la reacción de curado del material) en función del tiempo. Esto se consigue midiendo los valores de torque mientras el molde se mueve sinusoidalmente durante el tiempo de ensayo. Para este trabajo se utilizó un reómetro Göttfert EL-S (figura 10a). Para el uso del par como parámetro de seguimiento de la reacción, la extensión de la reacción en cada tiempo de ensayo, $\alpha(t)$, y la velocidad general de reacción, $d\alpha / dt$, deben definirse según las ecuaciones (1) y (2) a continuación:

$$\alpha(t) = \frac{M(t) - M_0}{M_\infty - M_0} \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{1}{M_\infty - M_0} \frac{dM(t)}{dt} \quad (2)$$

El par se registra en función del tiempo y la extensión de la reacción está determinada por el par que aumenta y luego se estabiliza en forma de meseta (figura 10b). Cuando se alcanza este tiempo y los valores de torque se mantienen constantes, se considera que la reacción ha llegado a su fin. En ese momento, la matriz polimérica se considera curada. Un aspecto común a todas las muestras es un tiempo inicial a la temperatura de ensayo donde la reacción aún no tiene lugar. Este parámetro se conoce como tiempo de inducción (t_i) (62).

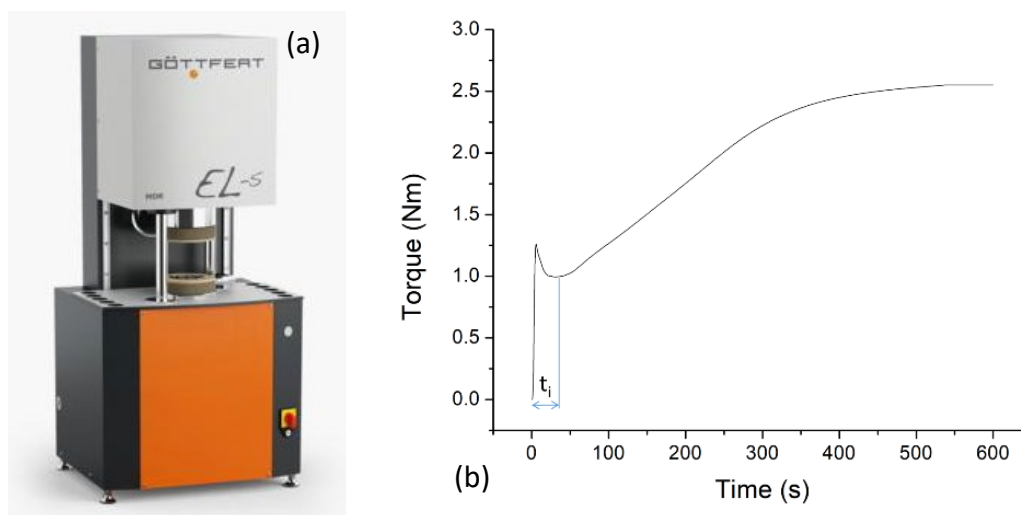


Figura 10. (a) Reómetro Gottfert EL-S. (b) Curva típica de curado en reómetro.

3.3.2. Análisis del curado en prensa industrial

Los resultados de este análisis aparecen en el artículo 1. Una vez concluidos los ensayos en laboratorio, las muestras se prensaron en moldes de zapatas de freno de ferrocarril en una prensa a escala industrial (figura 11a) obteniendo zapatas como la que se muestra en la figura 11b. El ciclo de prensado consistió principalmente en ciclos de ventilación sucesivos para favorecer la correcta evacuación del gas producto de la reacción de curado. Durante estos pasos, se comandó que la prensa no aplicara fuerza, sino que mantuviera su cota de altura, de modo que la presión que el material de fricción ejerciera sobre él pudiera medirse y evaluarse. De esta forma, la prensa registró la fuerza o la falta de ella que ejercía cada material durante cada uno de los ciclos de venteo, de manera que el registro de una fuerza constante determina el punto en el que la reacción de curado ha finalizado.

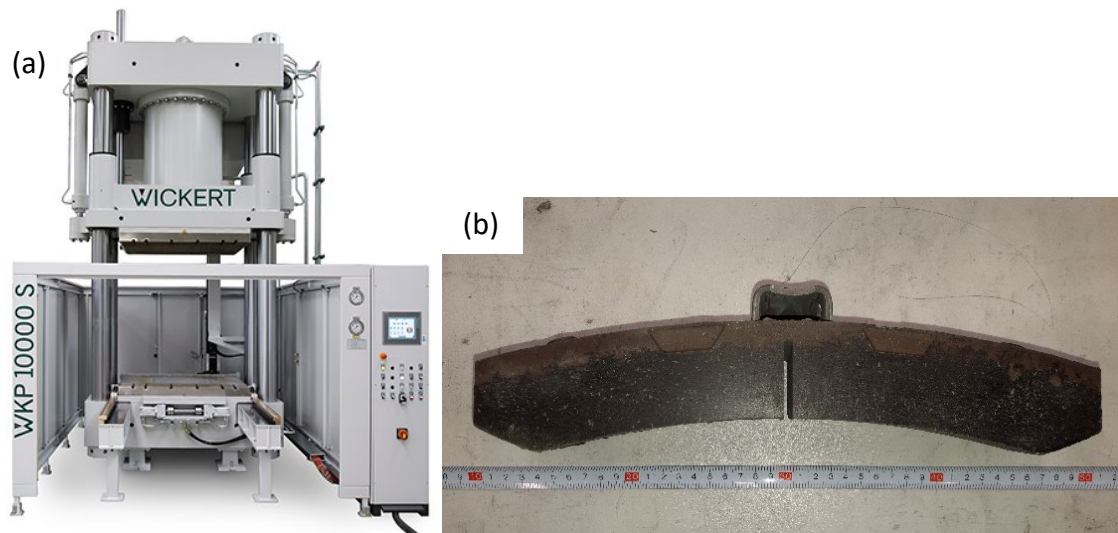


Figura 11. a) Prensa industrial utilizada para la fabricación de zapatas. b) Zapata de freno de ferrocarril al finalizar el proceso productivo.

3.4. Propiedades mecánicas

La correcta fabricación de zapatas está encaminada a la consecución de una serie de propiedades mecánicas que garantizan el rendimiento en servicio que espera el cliente y que son necesarias para satisfacer los requerimientos de la aplicación. Para monitorizar que el nivel de calidad está siempre dentro de los estándares, se llevan a cabo controles rutinarios que analizan algunas de estas propiedades mecánicas.

De esta manera, las zapatas fabricadas en cada una de las secciones de esta tesis se analizaron para poder establecer relaciones de los diferentes componentes y parámetros de proceso con las propiedades bajo estudio. Esta información es de gran utilidad ya que dota al diseñador del material de herramientas para poder llevar a cabo ajustes en determinadas propiedades del freno sin afectar otras.

De manera general, las zapatas llegan al Laboratorio de Materiales de Knorr-Bremse Pamplona y se extraen probetas del material de fricción para su análisis. La dureza se mide con un durómetro Rockwell Centaur HR-150, la densidad se analiza con un densímetro Alfa Mirage SD-200 L según la norma ISO 1183. La carga máxima a compresión y el módulo de Young se obtienen en una máquina universal de ensayos Shimadzu AGS-X 50 siguiendo la norma ISO 604. Este análisis se recoge en los artículos 1, 3 y 4.

3.5. Propiedades de fricción: Escala media

Las instalaciones de Knorr-Bremse Pamplona se encuentran ampliamente dotadas para el análisis de materiales de fricción de toda clase. Existen varios tipos de dinamómetro de freno de ferrocarril a disposición del diseñador, pero una de las más utilizadas por su versatilidad y rapidez es el dinamómetro de ferrocarril de media escala. Este dinamómetro a menudo se utiliza para el control de calidad de diversos materiales, con lo que otra de sus ventajas es que hace posible comparar los resultados de nuevos materiales con el histórico de otros similares.

Para ensayar materiales en este dinamómetro, se toman probetas de 45mm de diámetro de las zapatas y se disponen en un porta-probetas, tal y como muestra la figura 12. El porta-probetas realiza el papel del soporte del material de fricción, de manera que pueda ubicarse en el *holder* de la pinza. En la figura 13 se recoge una foto del dinamómetro de ferrocarril de media escala. En ella se observan el disco de freno (a), los *holders* a ambos lados del disco (b), que alojan los porta-probetas comentados anteriormente, y el marco del dinamómetro (c) que se asocia a la célula de carga para las mediciones de torque durante el ensayo. Este dinamómetro permite la selección de una amplia gama de condiciones de ensayo, variando velocidades iniciales, fuerzas de frenado, masas a frenar y temperaturas de frenado. Los programas de ensayo utilizados en cada caso están reflejados en los capítulos correspondientes

Se ha caracterizado de esta manera tanto el efecto de los aglomerantes como el de las fibras orgánicas. El de estas últimas aparece en el artículo 4. El referente a los aglomerantes, sin embargo, no se ha publicado, aunque se incluye en el capítulo 4 de esta tesis.

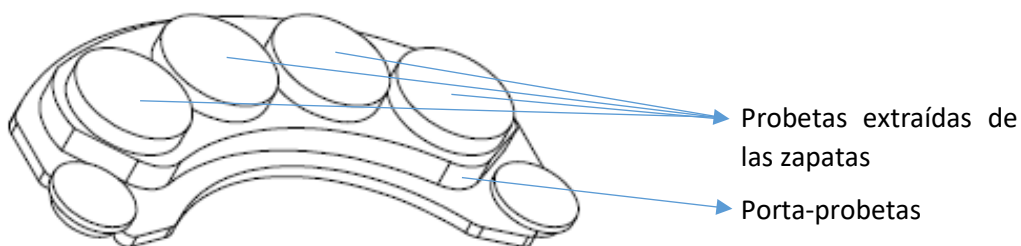


Figura 12. Disposición de las probetas de material de fricción en el porta-probetas para el ensayo de fricción de escala reducida.

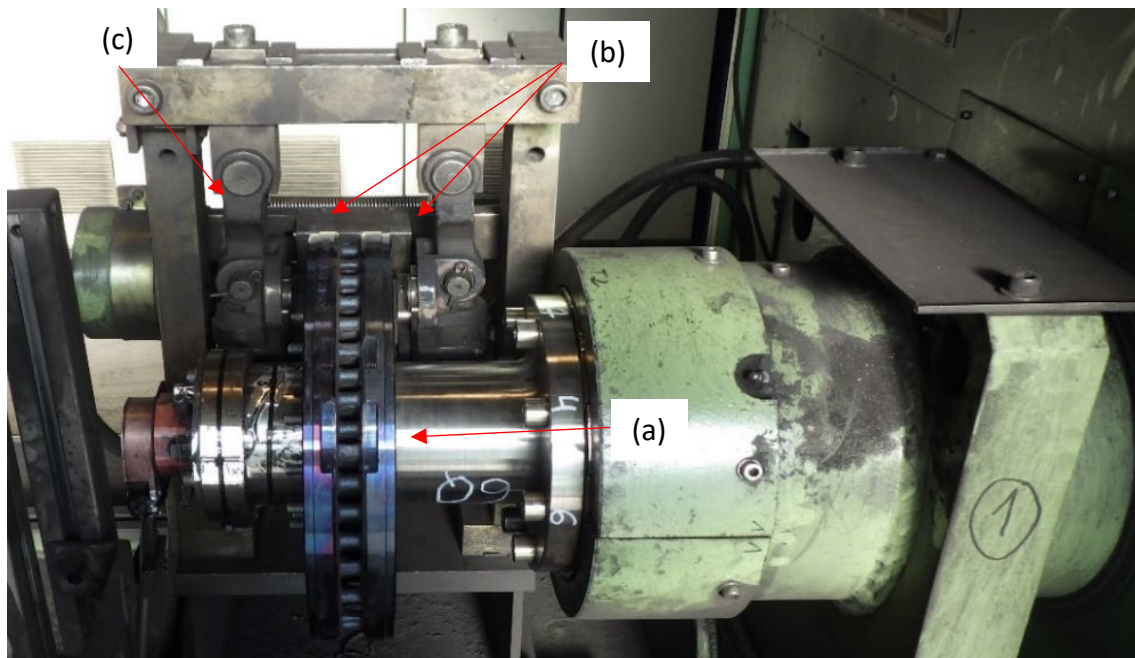


Figura 13. Dinamómetro de fricción de escala media en Knorr-Bremse Pamplona.

Mediante este dinamómetro se registran, gracias a una célula de carga asociada a su marco, los valores de par/torque que se generan durante las distintas frenadas programadas acorde a una serie de condiciones de ensayo (masa simulada, velocidad inicial, fuerza de frenado, etc.). De estos valores de par, se calcula el coeficiente de fricción teniendo en cuenta las características

del set de ensayo (diámetro efectivo del disco, etc.). Además, el dinamómetro cuenta con termopares para monitorizar la temperatura en cada momento del ensayo.

El cálculo de los desgastes se realiza mediante el pesaje de las muestras ensayadas en una balanza y el cálculo de la diferencia del peso inicial menos el peso al final del ensayo.

Además, para evaluar el *fade* y el *recovery*, se utilizaron las expresiones (3) y (4) de forma similar a la propuesta de Saffar y Shojaei (34):

$$- \text{Fade (\%)} = \frac{\Delta\mu}{\bar{\mu}_f} \cdot 100 \quad (3)$$

$$- \text{Recovery (\%)} = \text{RI (\%)} = \frac{\mu_B}{\mu_A} \cdot 100 \quad (4)$$

Donde $\Delta\mu$ es la diferencia entre el coeficiente de fricción máximo y mínimo para una fase determinada, $\bar{\mu}_f$ es el coeficiente de fricción promedio para una fase del ensayo, μ_B es el coeficiente de fricción promedio de la fase “base” inmediatamente posterior a la fase bajo estudio y μ_A es el coeficiente de fricción promedio de la fase “base” inmediatamente anterior a la fase bajo estudio (por ejemplo, si se estudiara el *recovery* para la fase A de velocidad de la tabla 4, la base anterior sería la primera y la base posterior sería la segunda).

3.6. Propiedades de fricción: Escala 1:1

Un dinamómetro de freno a escala 1:1 es una máquina para la caracterización y ensayo de sistemas de frenos de ferrocarril. El par de ensayo consta de una parte giratoria (rueda o disco de freno o ambos combinados según requerimiento de la aplicación a emular) y una parte no giratoria (pinza de freno, unidad de freno/actuador (*tread braking unit*, TBU)). Los valores de torque se miden con una célula de carga unida al marco que sostiene la parte estática. Las masas frenadas se simulan mediante ruedas de inercia y un motor eléctrico. En la figura 14, se observa el montaje de ensayo de uno de los dinamómetros de escala 1:1 del grupo Knorr-Bremse. En él se aprecian la rueda y la zapata de freno en configuración 1xBg (una zapata de 320mm a uno de los lados de la rueda). La zapata se inserta en el porta-zapatillas (o *holder* en inglés) que está asociado al actuador y al marco del dinamómetro. Los programas de ensayo en cada caso de estudio están reflejados en los capítulos correspondientes e incluyen una fase inicial de rodaje en condiciones constantes que garantiza una superficie de contacto entre las zapatas de freno y la rueda superior al 90% del área total de las zapatas.

Con independencia de si los ensayos de fricción se realizaron en dinamómetro de escala media o de escala 1:1, al finalizar los ensayos se llevaron a cabo estudios de la superficie de los diferentes materiales de fricción a través de microscopía SEM. El análisis SEM se realizó con un Philips XL30CP con filamento termoiónico de tungsteno. También se utilizó un analizador EDAX Genesis Eds (espectroscopia de rayos X de dispersión de energía). Estos análisis permitieron estudiar la microestructura de las zapatas en busca de evidencias que ayudaran a caracterizar el mecanismo de desgaste principal y los efectos en él que podían significar las modificaciones en la composición o en los parámetros productivos de las zapatas ensayadas. Tanto los resultados de fricción como de SEM se recogen en los artículos 1, 3 y 5.

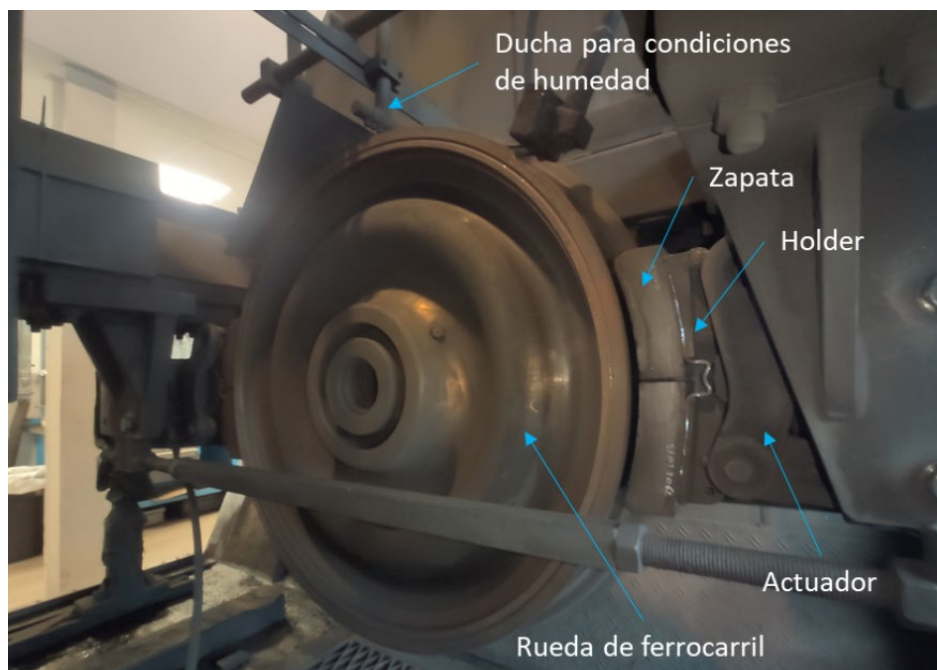


Figura 14. Disposición de componentes para ensayo de fricción en uno de los dinamómetros de ferrocarril del grupo Knorr-Bremse en Pamplona.



Capítulo 4

AGLOMERANTES ORGÁNICOS

CAPÍTULO 4. AGLOMERANTES ORGÁNICOS

Los aglomerantes orgánicos son uno de los componentes más importantes de las zapatas de freno, y su principal misión consiste en mantener el resto de componentes cohesionados, de manera que el material de fricción presente las propiedades mecánicas necesarias para soportar las condiciones que la aplicación requiera. Pero también juegan un papel clave en los pasos de proceso productivo. Estos aglomerantes han sido tradicionalmente de tipo orgánico (aunque también existen zapatas de ferrocarril de metal sinterizado) y, durante la producción de la zapata de freno, deben mezclarse con el resto de componentes para luego someterse a una reacción de curado que les conferirá las propiedades antes mencionadas. En muchos casos, esta reacción de curado demanda unos parámetros específicos durante la etapa de prensado, donde se somete al material a un curado inicial para garantizar la estabilidad dimensional de la pieza desde que abandona el molde hasta que finaliza su curado en horno y se considera acabada. Entre otros, en esta tesis se pretende aportar información sobre la procesabilidad en prensa de zapatas. Para ello, se va a estudiar la reacción de curado del material de fricción en función de la proporción de cada aglomerante orgánico (caucho y resina), teniendo en consideración la mayor velocidad de reacción de la resina. Las resinas presentan normalmente una velocidad de curado superior a la de los cauchos, con lo que su inclusión en las composiciones de los frenos suele suponer una ventaja desde una perspectiva de la productividad. Esto es posible gracias a que las resinas endurecen más y antes que los cauchos, generando una capa externa de material en la zapata que, al entrar en contacto directo con el molde de la prensa a temperatura elevada, reacciona y endurece. Esta sección de material curado puede lograr que las zapatas mantengan las dimensiones acordes al plano correspondiente a cada referencia hasta que pasen a curarse por completo en horno. Una mayor concentración de resina en la composición del material de fricción conlleva la formación de la capa de material endurecido más marcada (como puede apreciarse en la figura 15) en un tiempo menor, pero tiene como contra la liberación de gases producto de reacción más acelerada que, en ocasiones, puede traducirse en defectos de pieza y rechazo.

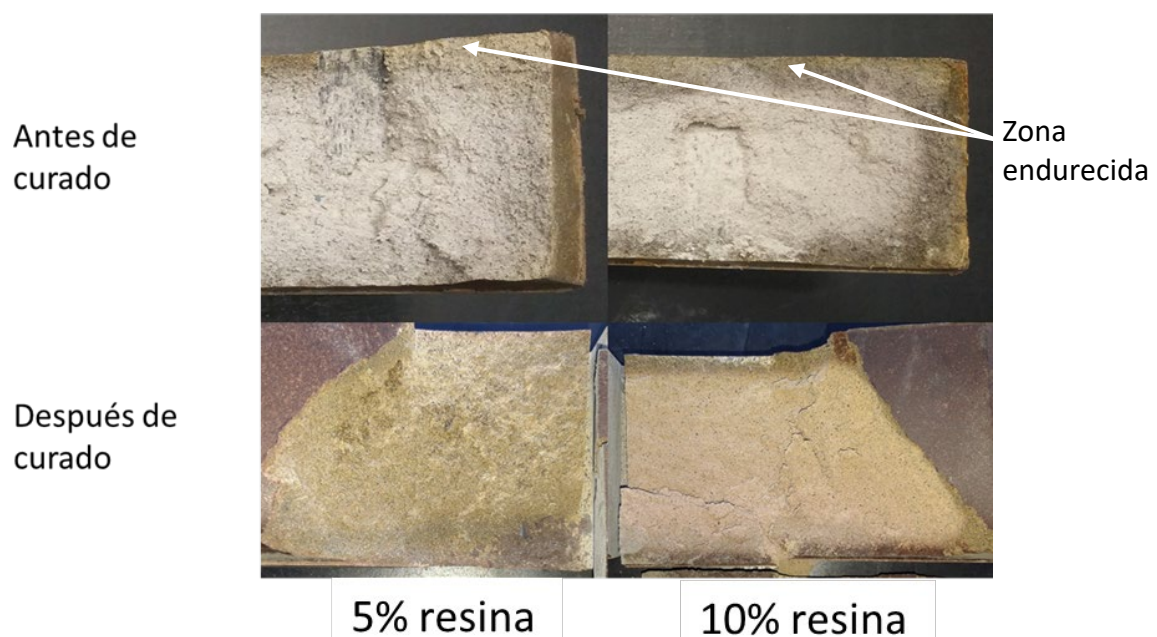


Figura 15. Aspecto del interior de zapatas con distintos contenidos de resina antes y después del curado en horno.

De esta parte del trabajo de investigación se obtienen conclusiones orientadas a la definición de una matriz polimérica que aumente la productividad sin afectar negativamente las propiedades del producto ni al rechazo. Estas propiedades se monitorizan mediante el seguimiento de la densidad, la resistencia a compresión o la dureza de las zapatas. También se someten a análisis de fricción a media escala y a ensayos de fricción a escala 1:1 con elementos reales de trenes de mercancías.

En primer lugar, se analizan los efectos que se generan a raíz de diferentes proporciones caucho NBR en polvo – resina fenólica utilizando dos resinas fenólicas diferentes (resina 1 y resina 2). En segundo lugar, se pretenden analizar los efectos que origina otro tipo diferente de caucho, el caucho butadieno en bala (BR por sus siglas en inglés, *butadiene rubber*), y resinas fenólicas con diferentes tiempos de transformación B. Este parámetro habla de la rapidez de estos polímeros para curar. De esta manera, se pretende caracterizar el efecto que el curado más o menos lento de las resinas puede tener en las propiedades mecánicas y de fricción del material final, dado que una reacción de curado más lenta puede propiciar que la resina esté un mayor tiempo en estado líquido, pudiendo llegar distribuirse de diferente manera entre el resto de componentes de la zapata. Para esta prueba se definen composiciones con caucho BR y cantidades fijas de tres resinas fenólicas. Con fines comparativos, se mantiene la resina 1 utilizada en el estudio de las proporciones de resina con el caucho NBR cuyo tiempo de transformación B era corto, se define también una resina 4 en el mismo rango de tiempo de transformación B que la resina 2 (medio) y se completa el espectro con la resina 3, con un tiempo de transformación B superior a las dos anteriores. Las características de las resinas utilizadas se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de las resinas recogidas de las hojas técnicas de proveedor.

Resina	Transformación B a 150°C (s)	Distancia de flujo (mm)	Contenido de hexamina (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Tipo de resina	Proveedor
1	40±15	20±3	9±1	400	Fenólica modificada	1
2	105±15	30±5	9±1	400	Fenólica	2
3	120±30	25±5	-	400	Fenólica modificada	1
4	95±15	25±5	9±1	400	Fenólica	3

Así pues, el estudio de los aglomerantes orgánicos se aborda en dos líneas separadas que pueden resumirse de la siguiente manera:

- Definir y estudiar las propiedades de una gama gradual de composiciones de aglomerantes orgánicos susceptibles de ser utilizadas en la producción de zapatas de frenos de ferrocarril. Estas combinaciones de aglomerantes orgánicos constan de dos componentes: resinas fenólicas y caucho NBR en polvo, de manera que se puedan atribuir efectos y propiedades a cada composición o cantidad de cada aglomerante. Este análisis conlleva el estudio del curado, las propiedades mecánicas y el desempeño en fricción en dinamómetro de media escala y de escala 1:1. Además, se incluye un análisis de la microestructura mediante SEM.

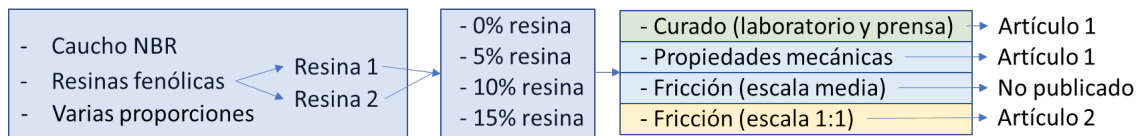
- Estudiar las propiedades mecánicas y de fricción de los materiales de fricción resultantes de la combinación de las resinas 1, 3 y 4, con diferentes tiempos de transformación B, con caucho BR en bala en cantidades fijas. El estudio de los efectos de las diferentes combinaciones incluye propiedades mecánicas como la densidad, la dureza o la resistencia a compresión y el comportamiento a fricción en un dinamómetro de freno de ferrocarril de escala 1:1.

Las aportaciones científicas de estas dos líneas de trabajo se han publicado en tres de los artículos científicos citados en el capítulo 3 y que pueden encontrarse en el capítulo 6. Para un seguimiento más fácil de los ensayos y resultados, se ha asignado a cada uno de los artículos un número en orden de aparición en el esquema metodológico y de análisis de la figura 16:

- **Artículo 1:** *Cure kinetics of a composite friction material with phenolic resin/rubber compounds as organic binder.*
- **Artículo 2:** *Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes. Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear.*
- **Artículo 3:** *Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks.*

Su relación con cada parte de la investigación se detalla a continuación:

Variación del porcentaje de los aglomerantes:



Variación del tipo de aglomerantes:

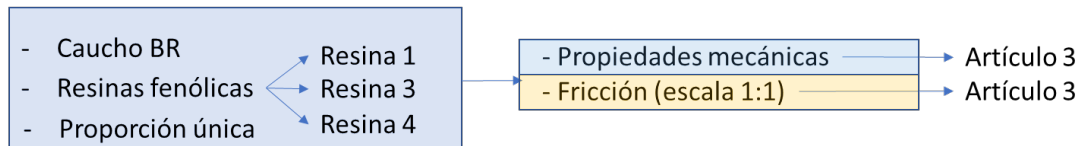


Figura 16. Esquemas de los temas abordados en el capítulo 4 y su relación con las publicaciones correspondientes.

Esta metodología se encuentra totalmente integrada con las diferentes tareas y análisis que engloban las distintas etapas del proceso productivo real de una zapata de freno que se refleja en la figura 16 y como se avanzaba en el capítulo 3.

En cuanto a las principales aportaciones científicas de este capítulo de la tesis, han estado muy presentes en las dos líneas de trabajo. Una de estas aportaciones reside en **el tipo de composición, orientada al sector del ferrocarril**, sobre las que existe mucha menos información en comparación con las del sector del automóvil. Es importante, también, el análisis de los efectos de los cambios paulatinos y secuenciales en la composición de los frenos en **dinamómetros de freno de ferrocarril de escala media y a escala 1:1**. La gran mayoría de los trabajos científicos publicados sobre la influencia de diferentes parámetros de fabricación en las propiedades del freno se llevan a cabo en bancos de ensayo de escala muy reducida y tribómetros que, a menudo, no ofrecen una visión global del comportamiento del material en servicio.

Otra aportación a resaltar es la relacionada con el **análisis del curado** de los materiales en función de la cantidad de resina fenólica **en un reómetro y su posterior escalado a una prensa** y resinas (polímeros termoestables) podían servir también en el caso de materiales de fricción dada la gran cantidad de otros componentes presentes en la mezcla.

4.1. Composiciones caucho NBR polvo – resinas fenólicas

4.1.1. Análisis del curado

4.1.1.1. Ensayos de reometría en laboratorio

En esta primera fase, se estudió el efecto que pueden tener tanto la modificación de la resina fenólica como la proporción caucho NBR en polvo – resina fenólica sobre la cinética de curado del material de fricción resultante. Para ello se utilizó como base una receta cuyo aglomerante orgánico era únicamente caucho NBR (P0) y se añadieron crecientes cantidades de resina. Se utilizaron dos resinas para corroborar los resultados. Las dos presentaban iguales características en cuanto a densidad aparente y contenido en hexamina y presentaban diferencias en la velocidad de curado. La tabla 2 refleja las composiciones de los materiales de fricción analizados.

Tabla 2. Composición de los materiales analizados (porcentaje en masa).

Material	R (%)	P0 (%)	P1-5 (%)	P1-10 (%)	P1-15 (%)	P2-5 (%)	P2-10 (%)	P2-15 (%)
Caucho	100	17	12	7	2	12	7	2
Resina 1	-	-	5	10	15	-	-	-
Resina 2	-	-	-	-	-	5	10	15
Componentes no reactivos	-	83	83	83	83	83	83	83
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

A partir de los ensayos en reómetro se obtuvieron los valores de α y de velocidad de curado, y se ajustaron de acuerdo a los modelos de Kamal-Sorour (118) e Isayev (119). Los resultados de las mediciones de los tiempos de inducción se ajustaron siguiendo el modelo de Claxton-Liska para evaluar los cambios que producía cada composición. Estos ajustes se hicieron con los programas *Origin* y *Matlab*.

Todas las muestras siguieron el modelo propuesto por Claxton y Liska. El tiempo de inducción para las muestras con resina 1 fue menor a temperaturas más bajas. El efecto de curado rápido de la resina 1 se tradujo en un tiempo de inducción menos variable en el rango de temperatura ensayado. A temperaturas más altas, este efecto casi desaparece, con lo que el efecto “*fast-curing*” de la resina no es aplicable a todas las condiciones de curado. De hecho, se demuestra de esta manera que, si se puede ajustar el proceso de prensado a mayores temperaturas haciéndolo compatible con la aparición de defectos como grietas, etc., ambas resinas podrían considerarse iguales a este efecto. Otro aspecto reseñable es que la dependencia del tiempo de inducción del caucho con respecto a la temperatura se ve muy modificada con la adición de componentes no reactivos. A temperaturas bajas, la reacción de curado tarda mucho en comenzar a tener lugar y el tiempo de inducción aumenta drásticamente. Esto tiene sentido, ya que el establecimiento de enlaces entre diferentes partes de las cadenas poliméricas de la resina se dificulta al colocar “obstáculos” no reactivos entre ellas. Sin embargo, una vez la reacción ha comenzado, la velocidad es superior para el caucho con aditivos (figura 17b). Esto puede estar relacionado con la capacidad de algunos de los componentes no reactivos para transmitir calor por su naturaleza metálica, en contraposición con el carácter aislante del caucho puro. Por otro

lado, esta diferencia se vuelve mucho menor con mayores temperaturas, indicando que la temperatura tiene un efecto comparable a la del efecto que plantean los aditivos no reactivos en la propagación de la reacción de curado.

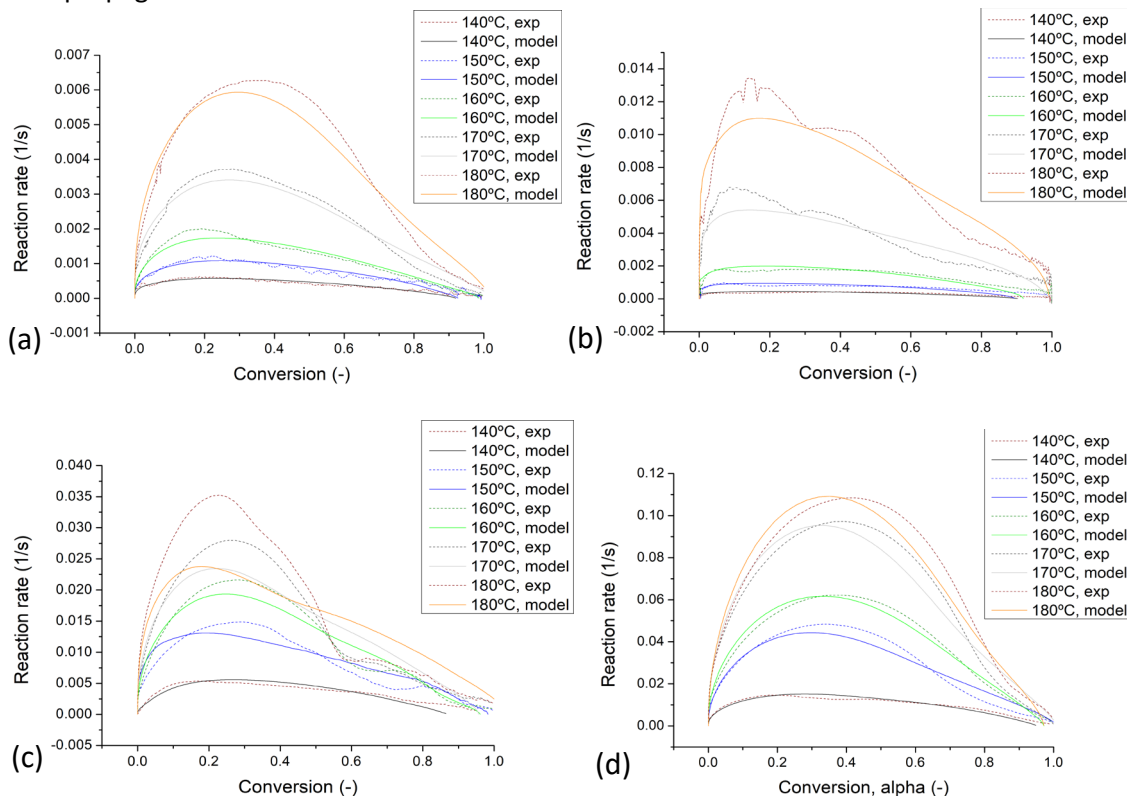


Figura 17. Comparación entre la predicción del modelo Kamal-Sorour y la velocidad de reacción experimental para los materiales R (a), P0 (b), P2-5 (c) y P2-15 (d).

En la figura 17, se representan los valores de la velocidad de reacción frente al grado de reacción. Las principales conclusiones a este respecto fueron el mal ajuste de las mezclas de material de fricción a los modelos de curado para el caso del 5% de resina (gráfico 17c). Los materiales que mejor cumplieron los modelos fueron el caucho puro (muestra R, gráfico 17a) y las muestras con máximo contenido en resina (gráfico 17d). En relación a estas muestras, el caucho se desvía del modelo de una manera significativa al añadir los aditivos no reactivos. En el caso de las muestras con mayor contenido en resina, aún con los aditivos formando parte de su composición, presentaron un muy buen ajuste.

4.1.1.2. Escalado a prensa industrial

Durante las pruebas en prensa, el compuesto a base de caucho (P0) presentó un comportamiento totalmente diferente al de aquellas muestras con resina como aglomerante principal. Mientras que el primero ejerció fuerza contra el utillaje de la prensa mostrando lo que se conoce como *springback* (el cambio geométrico de una pieza después de que finaliza un proceso de deformación), los otros mostraron el comportamiento contrario. La resina comenzó a fundirse y a llenar los poros y espacios libres dentro del material de fricción, disminuyendo el volumen de la pieza. Esto explica la disminución de la fuerza ejercida por estos materiales y la mayor densidad que presentan los frenos a base de resina en comparación con los compuestos a base de caucho.

Al monitorizar estos cambios, se pudo seguir el curado hasta que no hubo cambios en la respuesta por parte del material de fricción sobre el utillaje de la prensa durante un paso de ventilación dado. Los resultados obtenidos en la prensa se correlacionan con los obtenidos en el laboratorio. Generalmente cuanto mayor es el contenido de resina, antes llega el material a una variación de fuerza despreciable. Además, las muestras con un 5% de resina presentan una mayor recuperación elástica en la segunda ventilación, lo que se explica por la fusión de la resina antes de que el caucho tenga tiempo de curar. Aparte, las muestras con un 5% de resina, que dieron el peor ajuste a los modelos propuestos, tardaron más en estabilizarse que P0. Estos resultados indican que el comportamiento anómalo que mostraban los materiales de fricción con 5% de resina al no cumplir con los modelos como los materiales con mayor contenido en resina, tiende a mantenerse cuando se procesan en una prensa industrial, aunque no suponen problemas significativos a la hora de producir piezas aceptables. Ante este comportamiento, se procede a estudiar las características mecánicas de los materiales para tratar de ver si esa proporción de aglomerantes en particular conlleva también propiedades diferentes.

4.1.2. Propiedades mecánicas

En lo referente a la caracterización físico-mecánica de los materiales de fricción, se llevaron a cabo varios ensayos y en todos los casos la progresión de los resultados de cada material para crecientes concentraciones de resina siguió las tendencias esperadas. Los valores obtenidos se recogen en la tabla 3. En concreto, se vio que un mayor contenido en resina se traduce en unas propiedades mecánicas superiores y una mayor densidad.

Tabla 3. Resultados de la caracterización físico-mecánica de los materiales de fricción.

Propiedad	P0	P1-5	P1-10	P1-15	P2-5	P2-10	P2-15
Esfuerzo de cizalladura (kg/cm²)	35	47	49	57	45	48	50
Densidad (g/cm³)	2.27	2.44	2.50	2.57	2.33	2.46	2.51
Dureza (HRX)	55*	70	86	110	42	95	102
Carga máxima (MPa)	12	19	74	175	35	94	200

* El valor de dureza del material P0 se muestra en la escala Shore D.

4.1.3. Propiedades de fricción: escala media

El análisis del comportamiento a fricción se llevó a cabo en primer lugar mediante dinamómetro de media escala utilizando el siguiente programa de ensayo recogido en la tabla 4:

Tabla 4. Programa de ensayo utilizado para los ensayos de fricción en banco de media escala.

Fase	Descripción
Rodaje	Rodaje
Base	Chequeo del coeficiente de fricción y acondicionamiento
A	Varias velocidades iniciales, fuerza de frenado y temperatura inicial medias
Base	Chequeo del coeficiente de fricción y acondicionamiento
B	Varias fuerzas de frenado, velocidad inicial y temperatura inicial medias
Base	Chequeo del coeficiente de fricción y acondicionamiento
C	Varias temperaturas iniciales, fuerza y velocidad inicial medias
Base	Chequeo del coeficiente de fricción y acondicionamiento

En la figura 18 se recogen los resultados de los ensayos de fricción en banco de media escala para los materiales con distinto contenido en resina en diferentes condiciones de ensayo. En este caso sí se observaron diferencias reseñables para los materiales con 5% de resina. Los materiales con 10% y 15% de resina mostraron niveles de fricción más estables y menores que el material P0 (0% de resina), con lo que cabría esperar que tanto P1-5 como P2-5 deberían situarse entre los dos casos anteriores. Sin embargo, para las fases del ensayo con variación de temperatura, fuerza y velocidad, para ambas resinas, los materiales con una concentración de 5% mostraron un nivel de fricción significativamente más alto y que, además, también se mostraba más sensible a las variaciones de los parámetros. Por ejemplo, en la figura 18a, aunque no se aprecia una tendencia clara con la velocidad, los resultados aparecen en un rango de casi 0.1 para el material P1-5. En el caso de la fuerza de frenado, los materiales P1-5 y P2-5 mostraron valores muy altos de fricción a bajas fuerzas que, posteriormente se acercaron a los del resto de materiales con presiones más altas.

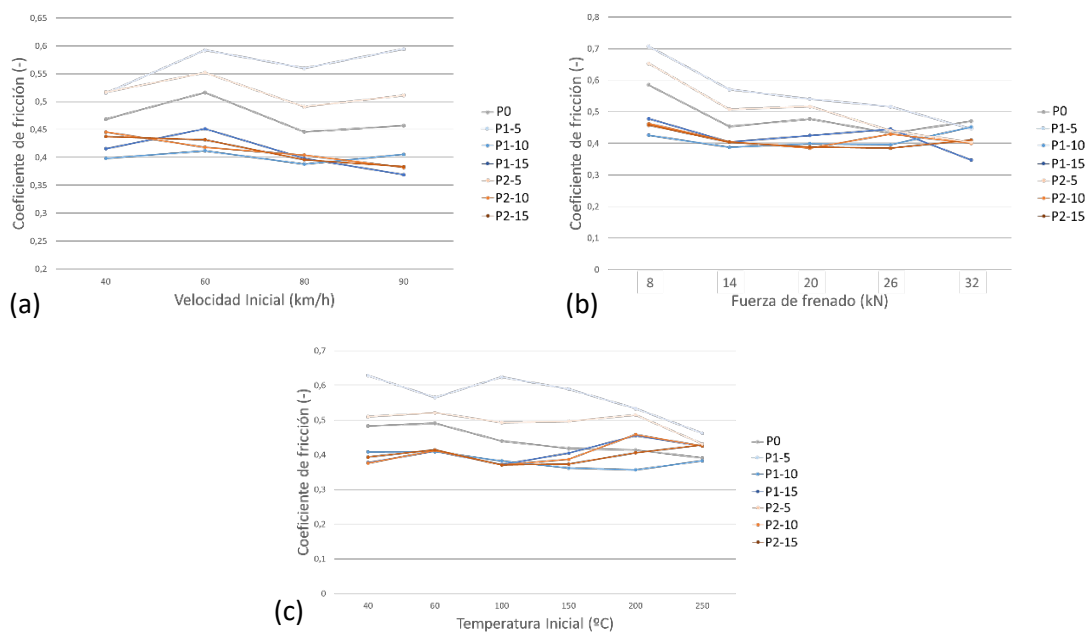


Figura 18. Resultados medios de coeficiente de fricción en función de la velocidad inicial (a), la fuerza de frenado (b) y la temperatura inicial (c).

4.1.4. Propiedades de fricción: escala 1:1

Una vez se comprobó que las muestras con un 5% de resina se comportaban de diferente manera en ensayo de fricción a media escala, se produjeron nuevas zapatas para su ensayo en un banco de ensayos de ferrocarril de escala 1:1 (figura 14) para analizar si podían evidenciarse estos cambios también a escala real. El programa de ensayo utilizado se recoge en la tabla 5.

Con respecto al nivel de fricción presentado por las muestras ensayadas, se notó un patrón similar para ambas resinas. Normalmente, en seco, un mayor contenido de resina condujo a un coeficiente de fricción más bajo, tal y como figura en la bibliografía (34). Sin embargo, las muestras con 5% de ambas resinas no siguieron esta tendencia y presentaron coeficientes de fricción más altos que P0, tal y como se había anticipado en el banco de escala media. Las muestras P1-5 y P2-5 mostraron una fricción similar a la de P0 a bajas velocidades y mayor a 100 y 120 km/h. Este aspecto es de gran importancia al tratar de desarrollar una nueva composición para frenos de ferrocarril. Las diferencias de fricción entre muestras con 5% y 15% de resina

representan incrementos de fricción del 43% para la resina 1 y 32,5% para la resina 2, lo que puede suponer cambios en la clasificación de la zapata de freno, por ejemplo, de un nivel de fricción K (alta fricción) a un bloque KK (fricción muy alta). Estas clasificaciones determinan a qué aplicaciones puede o no destinarse un material de fricción. Los bloques K que se citaban anteriormente se utilizan en vagones de mercancías, vagones de pasajeros y locomotoras, mientras que los bloques KK suelen destinarse a aplicaciones de metro (67).

Tabla 5. Programa de ensayo utilizado para los ensayos de fricción en banco de escala 1:1.

Fase	Número de frenadas	Descripción	Seco/ Húmedo	Masa simulada (T)	Fuerza de freno (kN)	Velocidad (km/h)	Temperatura Inicial (°C)
Rodaje	Hasta lograr un 90% de la superficie de la zapata	Rodaje	Seco	9	24	100	100
A	26	Acondicionamiento	Seco	9 y 2.5	38, 5, 7 y 9	100 y 120	60 y 100
B	24	Fase de velocidad y baja carga	Seco	2.5	5, 7 y 9	30, 60, 100 y 120	60
C	44	Fase en húmedo	Húmedo	2.5 y 11.25	5, 7, 9 y 38	30, 60, 100 y 120	30
D	32	Fase de velocidad y alta carga	Seco	11.25	9, 24 y 38	30, 60, 100 y 120	60 and 120
E	1	Frenada de mantenimiento	Seco	11.25	-	-	70
F	18	Comprobación del nivel de fricción	Seco	11.25	24 y 38	30, 60, 100 y 120	60
G	16	Fase de temperatura	Seco	11.25	24	30, 60, 100 y 120	150, 200 y 250
H	20	Comprobación del nivel de fricción	Seco	11.25	24 y 38	30, 60, 100 y 120	60

Los análisis de los desgastes de cada zapata no evidenciaron datos para los materiales con 5% de resina fuera de la tendencia marcada por el resto de materiales. Las muestras con un mayor contenido en resina presentaron un desgaste superior hasta llegar a un contenido del 10%, donde pareció estabilizarse, dado que al aumentar a un 15% de resina, el desgaste no se incrementó.

Tabla 6. Valores de desgaste de las zapatas ensayadas tras diferentes fases del ensayo.

Desgaste (cm ³ /MJ)	P0	P1-5	P 1-10	P 1-15	P 2-5	P 2-10	P 2-15
Fases A, B y C	0,16	0,28	0,39	0,53	0,27	0,33	0,4
Fases D y E (frenada de mantenimiento)	0,89	1,22	1,61	1,78	1,55	1,56	1,37
Fases F y G (fase térmica)	0,60	0,69	0,88	0,77	0,61	0,95	0,79
Desgaste promedio	0,54	0,69	0,88	0,93	0,73	0,89	0,78

En cambio, sí que hubo diferencias en la incidencia de *metal pick-up*. El *metal pick-up* es un fenómeno que afecta en gran medida a la integridad de la zapata y supone la captación de metal por parte del material de fricción, el cual acaba por presentar inclusiones metálicas que pueden llegar a afectar a la contraparte (rueda o disco en cada caso) (120). Se sabe que las condiciones de humedad entre otros parámetros facilitan que se produzca este problema y es precisamente después de la fase en ambiente húmedo del ensayo de fricción cuando se evidenció la aparición de estas partículas metálicas. Durante el ensayo de fricción se vio que, a pesar de que la muestra P0 presentaba cierto nivel de *metal pick-up*, ambos materiales con 5% de resina presentaban

unas inclusiones de tamaño claramente superior. Es interesante ver que ninguna de las zapatas con mayor cantidad de resina presentó signos de este tipo de incidencia. Parece que esta relación 5% resina – 12% caucho, en particular, favorece la aparición de *metal pick-up*, con lo que es conveniente evitarla en composiciones de materiales de fricción que tengan que operar en condiciones de humedad.

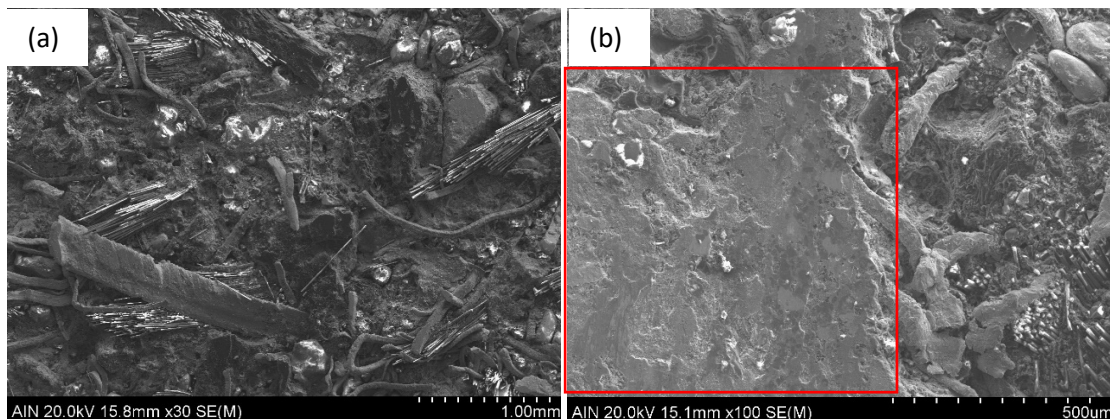


Figura 19. Imágenes de SEM de (a) P0 y (b) P1-15 al finalizar el ensayo.

Finalmente, se analizó la superficie de fricción de las zapatas ensayadas. En el caso de la muestra sin resina, P0, se observa en la figura 19a una superficie más rugosa, la cual se confirma en el análisis SEM. Por el contrario, las muestras con resina tienden a mostrar una superficie más lisa y homogénea. Cuando se observa la microestructura de estas muestras se aprecian áreas donde se ha creado una capa de transferencia de material amplia, como la que se muestra en la figura 19b en un cuadro rojo. Esto corrobora el desgaste desigual en función del contenido en resina. Parece que la zapata de material P0 desgasta menos durante la última fase del programa (chequeo de coeficiente en seco y a alta carga) y conserva una superficie de fricción más parecida a la que presentaba tras la fase anterior (fase térmica en seco, a altas cargas y altas temperaturas iniciales), mientras que las zapatas con mayor contenido en resina, desgastan más durante la última fase del programa y comienzan a formar capas de transferencia de material, que es típico de condiciones de ensayo menos exigentes.

4.2. Composiciones caucho BR en bala – resinas fenólicas

Para esta segunda línea de trabajo dentro de la sección que analiza los aglomerantes orgánicos de zapatas de freno, se realizó una batería de pruebas donde se evaluó el efecto de tres resinas fenólicas con mayores diferencias en el tiempo de transformación B, pero manteniéndolas en el mismo porcentaje con respecto al caucho. De esta forma se puede observar la influencia que cabe esperar de resinas que curan más lentamente y, con ello, fluyen más a través de la pieza (especialmente en prensa, bajo presión). También se utilizaron estas pruebas para comprobar si se obtienen resultados similares con caucho butadieno (BR) en bala en lugar de NBR en polvo. La utilización de caucho BR impide la utilización del dispersor de polvo seco y requiere el uso de un mezclador interno tangencial o de tipo *banbury* con un molido posterior para lograr un aspecto de mezcla granulado que facilite el prensado. El tipo de mezcla que se obtiene de esta manera es muy fácilmente compactable, lo cual la hace idónea para procesos de moldeo a temperatura ambiente o “en frío”, que son mucho más rápidos y controlables que los prensados en caliente, dado que no existe reacción de curado a temperatura ambiente. Por esta razón, en

este caso no fue necesaria la optimización del prensado (que sólo duró 1 minuto por ciclo) y no se llevaron a cabo ensayos de reometría en laboratorio.

Se produjeron tres materiales con niveles de fricción entre K y KK (zapatas de alta y muy alta fricción) cuyas composiciones se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Composición de los materiales de fricción en porcentaje en masa.

Compuesto	Material 1 (%)	Material 3 (%)	Material 4 (%)
Resina 1	5.2	-	-
Resina 3	-	5.2	-
Resina 4	-	-	5.2
Caucho butadieno (BR)	4.7	4.7	4.7
Aditivos	90.1	90.1	90.1

4.2.1. Propiedades mecánicas

El análisis de las propiedades mecánicas de los materiales de fricción no arrojó diferencias significativas como se puede observar en la tabla 8. Los valores de dureza fueron consistentes al comparar la superficie con el interior de la pieza para todos los materiales, mostrando siempre un rango de dureza de ± 4 . Esto demuestra que los tres materiales curaron de manera homogénea, lo cual es importante de cara al rendimiento en servicio. Si el interior de la pieza no cura correctamente, la capa exterior podría desgastarse antes de que el calor del frenado pudiera curar el material sin reaccionar del interior y, finalmente, la zapata podría presentar propiedades diferentes conforme se va desgastando. Los valores de densidad tampoco fueron significativamente diferentes, estando dentro de un margen esperado. Esta falta de diferencias de densidad sugiere que la porosidad dentro de las piezas también es similar.

Tabla 8. Dureza, densidad, carga máxima a compresión y módulo de Young.

Material	Dureza (HRX)	Densidad (g/cm ³)	Carga máxima a compresión (MPa)	Módulo de Young (MPa)
1	102	3.26	107.6	805
3	107	3.21	102.1	921
4	105	3.28	107.2	845

4.2.2. Propiedades de fricción: escala 1:1

La tabla 9 refleja el programa de dinamómetro empleado en esta parte de la investigación. Los materiales 1 y 4 se comportaron de manera muy similar durante la fase de rodaje, mientras que el material 3 mostró una fricción menor, que fue aumentando paulatinamente para alcanzar, al final del rodaje, el nivel de los materiales 1 y 4. Todas las zapatas se ensayaron sin haber mecanizado la superficie al radio de la rueda, con lo que la superficie de fricción de las piezas fue creciendo a medida que avanzaba el rodaje. Estas condiciones sugieren que el coeficiente de fricción del material 3 depende más del área de contacto que el de los materiales 1 y 4.

Tabla 9. Fases del programa de dinamómetro escala 1:1.

Fase	Descripción
Rodaje	Rodaje
A	Frenado en seco + Acondicionamiento
B	Seco, baja carga y varias fuerzas y velocidades iniciales
C	Húmedo, varias cargas, varias fuerzas y velocidades iniciales

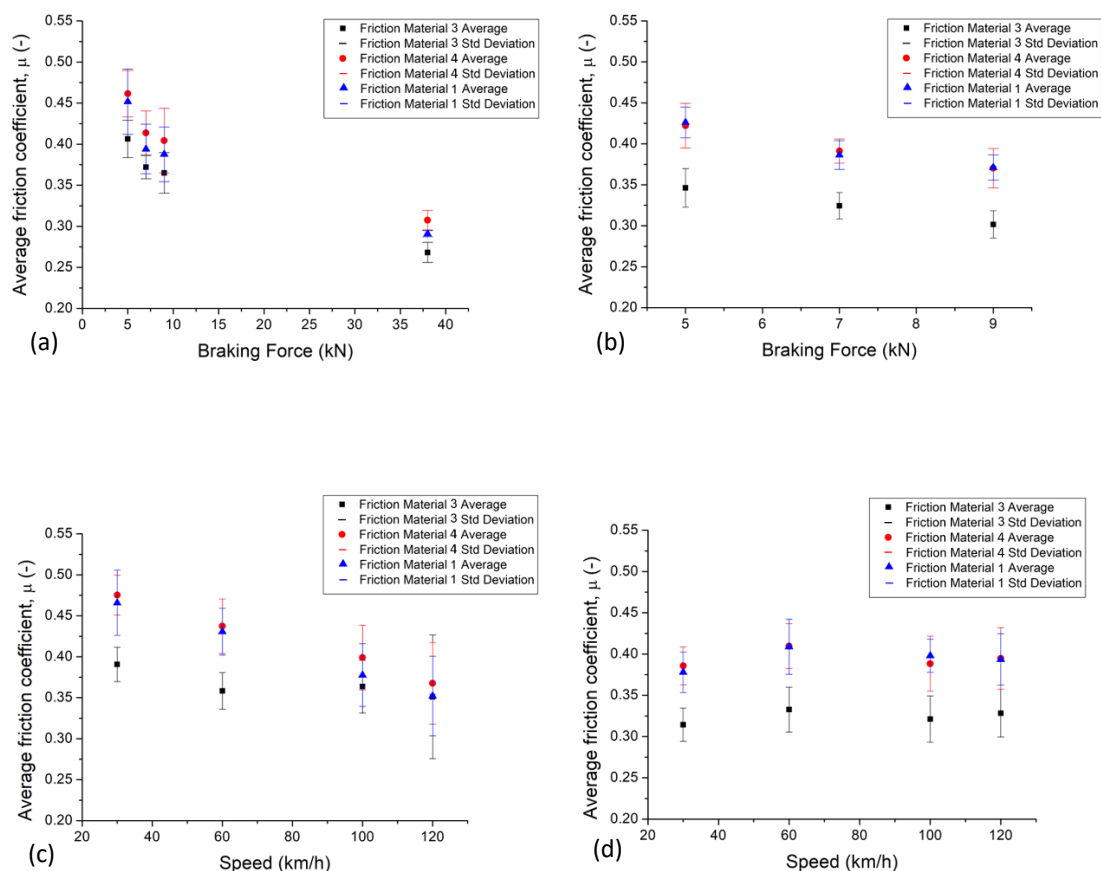


Figura 20. Variaciones del coeficiente de fricción con la fuerza de frenado en seco (a), la fuerza de frenado en condiciones de humedad (b), la velocidad en seco (c) y la velocidad en condiciones de humedad (d).

Durante el ensayo, el comportamiento de fricción de los materiales 1 y 4 continuó siendo muy similar, como se observa en los gráficos de la figura 20. Esto encaja con los datos previamente presentados en este capítulo de la tesis para las mezclas con caucho NBR, ya que las resinas 1 y 4 presentan características similares a las previamente empleadas con dicho caucho y sugiere que ambas resinas (con tiempo medio de curado y tiempo corto) generan el mismo tipo de efecto. Además, los materiales 1 y 4 presentaron también niveles de fricción semejantes a los materiales de fricción con 5% de resina con caucho NBR presentados en el apartado anterior en función de la velocidad y de la fuerza, especialmente en seco.

Los valores de desgaste se recogen en la tabla 10. El material de fricción 3 mostró en general la tasa de desgaste más baja, aunque los tres materiales presentaron valores similares si no se considera el rodaje. Si solo se tiene en cuenta esta etapa previa, el material 3 muestra el mejor valor. Esto significa que en condiciones más exigentes como las que presenta el rodaje (alta velocidad, alta masa frenada y temperaturas entre 250 y 300°C), el material 3 (que utiliza la resina con mayor tiempo de transformación B, es decir, con mayor tiempo de curado) presenta el menor desgaste y el material 4, el mayor (50% mayor desgaste que el material 3). Las menores tasas de desgaste presentadas por el material 3 podrían estar correlacionados con el módulo de Young más alto que muestra. Esta relación entre propiedades mecánicas más altas y tasas de desgaste más bajas se ha reportado anteriormente para materiales de fricción (34). Un menor

desgaste también podría suponer una mayor estabilización de una capa de transferencia de material o *third body layer* entre la zapata y la rueda, lo cual ayudaría a estabilizar la fricción y encaja con el hecho de que este material presentase el menor *fade*. La resina con mayor tiempo de curado habría podido rodear mejor el resto de componentes del freno, fijándolos más fuertemente y ayudando, así, a disminuir el desgaste. De todas maneras, esta hipótesis no pudo comprobarse por no encontrarse diferencias significativas en el análisis de SEM.

Tabla 10. Valores de desgaste.

Material	Desgaste promedio (cm ³ /MJ)	Desgaste en rodaje (cm ³ /MJ)	Desgaste durante el ensayo (cm ³ /MJ)
Material 1	1.15	1.71	0.32
Material 3	0.94	1.32	0.39
Material 4	1.33	1.98	0.37

Dicho análisis SEM revela que las microestructuras predominantes fueron las mesetas primarias y secundarias, al igual que en ensayos anteriores con NBR. Estas dos microestructuras se identificaron fácilmente en los tres materiales ensayados y no se pudo confirmar el predominio de ninguna de ellas sobre las otras. En ciertas zonas, pareció que el desgaste estuvo gobernado por un mecanismo de fricción abrasivo al predominar únicamente las mesetas primarias (figura 21a), en contraposición con otras, donde se evidenciaron tanto mesetas primarias como secundarias en crecimiento (figura 21b). En estas últimas, la abrasión no fue tan severa, y el debris pudo compactarse alrededor de los puntos de contacto antes de que estos desaparecieran. Esto sugiere una distribución de presión no totalmente homogénea a lo largo de la superficie de las zapatas. En el caso de un dinamómetro de escala 1:1 se controla la presión total, pero las diferentes microestructuras encontradas en todas las zapatas de freno parecen indicar que algunas áreas estaban sufriendo una mayor presión y, por lo tanto, un régimen de desgaste más severo.

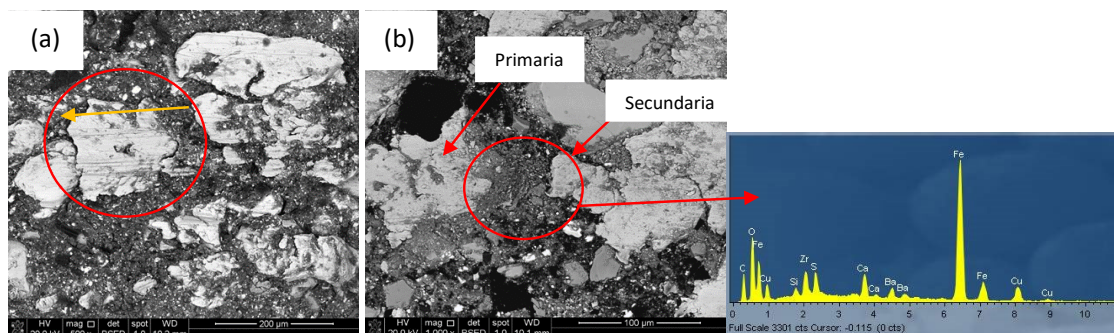


Figura 21. (a) Meseta primaria consistente en una fibra de acero deformada en la dirección de frenado en el material C. (b) mesetas primaria y secundaria en otra zona del material C.



Capítulo 5

FIBRA ORGÁNICA
ECOLÓGICA

CAPÍTULO 5. FIBRA ORGÁNICA ECOLÓGICA

Como se ha comentado en el capítulo 2, una de las formas de producir materiales de fricción ecológicos conlleva el estudio y la posterior utilización de residuos de otros sectores como materias primas. Esto supone una revalorización de estos recursos y contribuye a la creación de una economía circular en la que los diversos sectores industriales se interconectan, reduciendo así la generación de residuos.

En esta parte del trabajo de investigación, se ha utilizado lana de oveja latxa para estudiar hasta qué punto puede este material desarrollar el papel de las fibras orgánicas de una zapata de freno de ferrocarril. La lana de oveja latxa trae consigo beneficios para el medio ambiente ya que actualmente no encuentra uso por ser demasiado basta, y los ganaderos deben recurrir a compañías especializadas para el tratamiento de estas fibras por calcinación. Su uso en el sector de la fricción supondría una reducción en la huella de carbono y la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera (producto de esta combustión). Pero su utilización también traería beneficios sociales, dado que los pequeños productores de carne y lácteos encontrarían una fuente de ahorro. Empresas como Knorr-Bremse Pamplona podrían interesarse en la recogida de la lana a coste cero. Este beneficio económico también repercutiría en el fabricante de frenos ya que, más allá de la selección de la mejor lana y su corte a un tamaño de fibra adecuado, esta materia prima no requiere ningún otro tratamiento, lo que supondría el ahorro de tener que invertir en la compra de fibras orgánicas convencionales. Teniendo en cuenta que Navarra cuenta con más de 160.000 cabezas de ganado ovino de esta raza (121) y que cada oveja puede producir más de 3 kg de lana gruesa al año, sólo la Comunidad Foral representaría un potencial suministro de más de 480.000 kg anuales de lana de bajo coste.

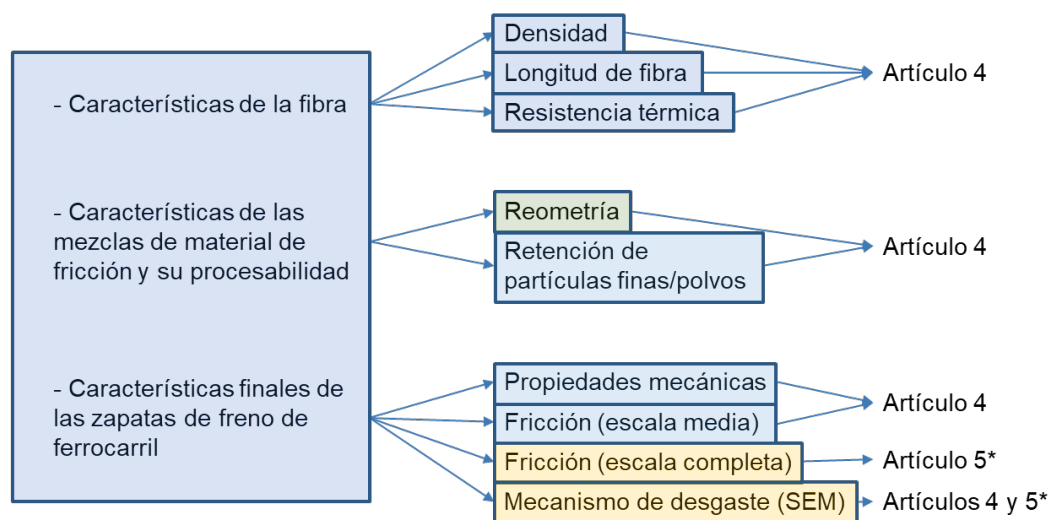
Las aportaciones de esta parte de la investigación comprenden dos áreas. La principal es la **inclusión de lana de oveja en la formulación de materiales de fricción de ferrocarril** y la **evaluación de sus efectos a distintos niveles** como una manera de producir materiales de fricción ecológicos y respetuosos con el medio ambiente. Por otro lado, también se describen los **efectos que generan tres tipos de fibras orgánicas** en frenos de ferrocarril. Estas fibras son la celulosa, la fibra PAN y la aramida. Estas materias primas son habituales en la industria, pero su efecto no ha sido descrito en bancos de ensayo de ferrocarril de escala 1:1.

Los resultados del trabajo recogido en este capítulo se han publicado en los artículos científicos citados a continuación y recogidos en el capítulo 6:

- **Artículo 4:** *Natural latxa sheep wool as an environmentally friendly substitute for specific organic fibers in railway friction materials. A preliminary approach.*
- **Artículo 5:** *Full-scale dynamometer test of composite railway brake blocks including environmentally-friendly latxa sheep wool fibers* (Artículo pendiente de envío).

La figura 22 recoge un esquema con los diferentes apartados de este capítulo y su relación con los artículos correspondientes.

Inclusión de lana de oveja latxa en materiales de fricción:



*Artículo pendiente de envío.

Figura 22. Esquema de los objetivos y ensayos de la línea de trabajo sobre la inclusión de lana en materiales de fricción.

Para poder evaluar los cambios atribuibles a la lana, se eligieron las tres fibras orgánicas anteriormente citadas. Se procesaron de la misma manera y, finalmente, también se utilizaron para producir zapatas, que fueron ensayadas y los resultados comparados con los de los frenos con lana en su composición. Las fibras orgánicas seleccionadas fueron fibra de aramida, fibra de celulosa y fibra de poliacrilonitrilo (PAN).

5.1. Propiedades de fibras y mezclas

5.1.1. Propiedades de las fibras

Se produjeron cinco materiales de fricción diferentes siguiendo las composiciones enumeradas en la tabla 11. Se utilizó como base el material P0 de la investigación en aglomerantes orgánicos por su alto contenido en caucho, el cual hace posible el prensado a temperatura ambiente si se desea, con lo que se facilita el proceso de producción de las zapatas. Las fibras se agregaron a este material en un volumen constante del 15 por ciento, un volumen que asegura que su efecto en la propiedades del material de fricción son observables y que ya se ha usado previamente en bibliografía (72).

Tabla 11. Composiciones de los materiales de fricción estudiados en porcentaje en volumen.

Componente	P0 (%)	Fibra de aramida (%)	Fibra de celulosa (%)	PAN (%)	Lana de oveja (%)
Premezcla de material de fricción	100	85	85	85	85
Fibra de aramida	-	15	-	-	-
Fibra de celulosa	-	-	15	-	-
PAN	-	-	-	15	-
Lana de oveja latxa	-	-	-	-	15

En la figura 23 se muestran fotos de microscopio óptico de las cuatro fibras. La lana de oveja destacó por su menor densidad y su mayor longitud de fibra.

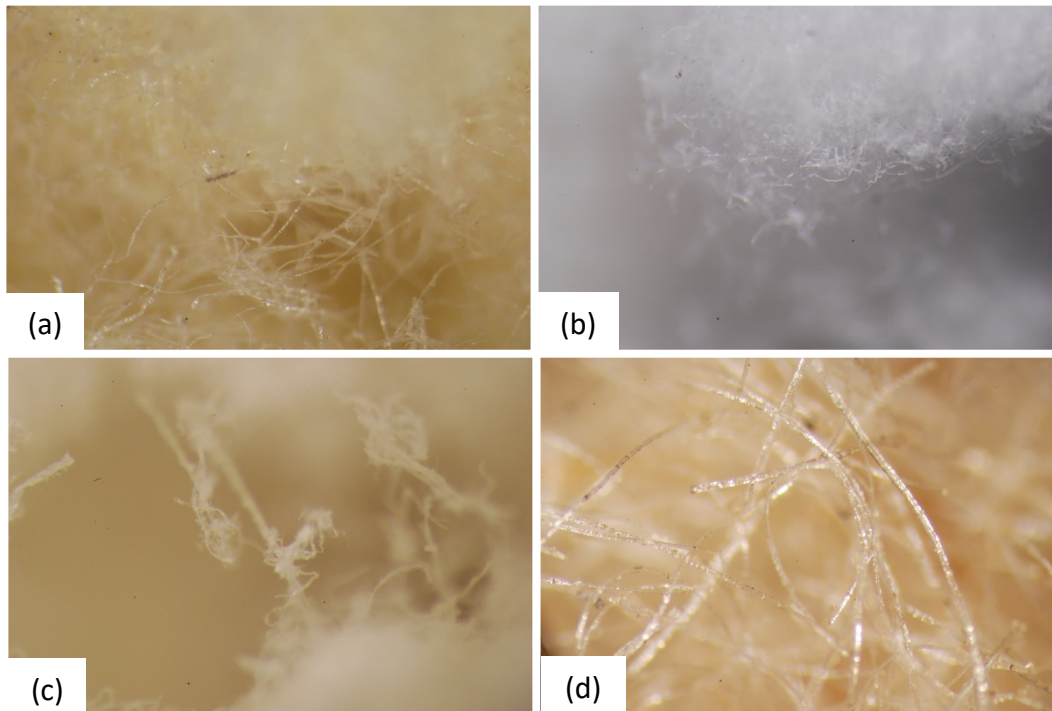


Figura 23. fotos de microscopio óptico de fibra de aramida (a), fibra de celulosa (b), PAN (c) y lana de oveja latxa (d).

La figura 24 muestra las curvas termogravimétricas de las fibras y muestra que, en conclusión, la resistencia térmica de la lana de oveja supera la de la celulosa y se sitúa entre ésta y la fibra PAN. Como cabía esperar, la fibra de aramida mostró una estabilidad térmica muy superior a la del resto de fibras, tal y como se describe en la literatura (122). La fibra de celulosa y la lana de oveja presentaron secuencias de pérdidas de masa bastante similares, pero con diferencias significativas, especialmente en su magnitud, debidas por una parte a que la lana presenta mayor humedad por su almacenamiento en establos y, por otra, a que la fibra de lana posee una estructura más compleja que le confiere una mayor resistencia térmica a temperaturas medias. Dados estos resultados, se esperan que los materiales de fricción que utilizan lana de oveja presenten una resistencia térmica entre las de los materiales con celulosa y PAN.

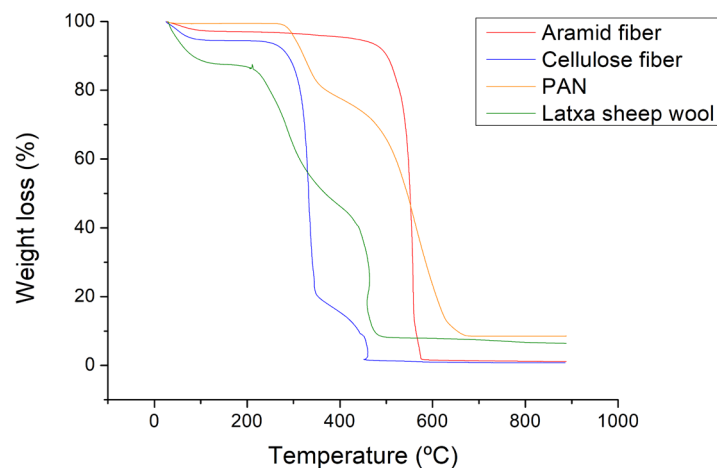


Figura 24. Resultados de los análisis termogravimétricos de las cuatro fibras.

5.1.2. Propiedades de las mezclas

Los productos intermedios resultantes de la mezcla de las fibras con el resto de materias primas fueron analizados antes de continuar con el proceso de prensa y curado. Los análisis consistieron en ensayos reométricos y ensayos de retención de polvos o partículas finas.

5.1.2.1. Retención de polvos/partículas finas

Existen publicaciones en la bibliografía que describen el papel que juegan las fibras orgánicas dentro de la mezcla de material de fricción (sin prensar) y la pieza en *green* (preformas, piezas prensadas aún sin curar) como ayuda al proceso, dada su capacidad para mantener otras partículas más finas distribuidas uniformemente por todo el material de fricción contribuyendo a lograr un rendimiento en fricción más uniforme (123). Para evaluar el grado en que cada fibra ayuda a retener polvos y a prevenir la segregación de componentes de la mezcla, se tomaron muestras de cada mezcla producida y se dispusieron en un tamiz, con una tapa y una bandeja en la parte inferior para recoger el material desprendido de la mezcla (figura 11a).

Los resultados de este ensayo confirmaron que la adición de cualquier fibra siempre disminuye la pérdida de las partículas más finas, pero se observaron diferencias significativas entre ellas. La fibra PAN fue la fibra que retuvo la mayor cantidad de material, seguida de la fibra de aramida. La celulosa y la lana de oveja retuvieron prácticamente la misma cantidad de componentes de mezcla. Estos resultados concuerdan con la microestructura de las fibras que puede observarse en la figura 25, ya que la fibra PAN presentaba fibras largas de sección baja que aparecían enredadas entre sí. Esta estructura ayuda a evitar que los hilos de fibra se desprendan unos de otros y suelten las partículas más finas de la composición del freno. La lana de oveja, a pesar de su longitud de fibra más larga, no presentó este tipo de microestructura “enredada” por su mayor sección de fibra, lo que hace que sus fibras sean más rectas y rígidas, conllevando un menor grado de retención de partículas finas. Parecía que hubiera podido suceder al contrario con la celulosa, que presentaba una sección de fibra baja. Sin embargo, su longitud de fibra corta logró que, después de un tiempo, las fibras se separasen entre sí y liberando las partículas de tamaño más fino.

5.1.2.2. Análisis del curado en laboratorio

Este análisis pretende recoger información sobre las posibles dificultades que la presencia de cada fibra supone con respecto a desarrollo normal de la reacción de curado. Cuantos más elementos no reactivos se agreguen a la matriz, mayor será la probabilidad de que estas reacciones químicas progresen de manera diferente (124). Se observó que, efectivamente, en todos los casos, la adición de fibras significaba un desarrollo más lento del proceso de curado. La reacción más rápida fue la de P0. La fibra de aramida y la celulosa mostraron un tiempo de reacción medio y la lana de oveja y la fibra PAN fueron las que más ralentizaron más la reacción de curado. Si se tuviera que implementar una operación de moldeo en caliente, esta información debería tenerse en cuenta a la hora de establecer los venteos necesarios para evitar fisuras, grietas o ampollas en las zapatas.

5.2. Propiedades mecánicas

Las diversas mezclas se prensaron en frío en una prensa industrial para generar zapatas de freno de ferrocarril de 320x80x60 mm.

Los resultados de los ensayos físicos y mecánicos se reflejan en la tabla 12. No hubo diferencias significativas salvo en el caso de la densidad, que disminuyó con la adición de fibras como se esperaba, y en el del ensayo de compresión (carga máxima y módulo elástico). La carga máxima para el material de fricción con fibra de aramida casi se duplicó, lo que confirma los resultados de la bibliografía sobre la mejora de las propiedades mecánicas que puede conllevar la adición de esta fibra (125). La carga máxima no varió significativamente con la adición del resto de fibras orgánicas.

Tabla 12. Propiedades físico-químicas de las zapatas.

Material de fricción	Esfuerzo de cizalladura (kg/cm ²)	Dureza Shore D (-)	Densidad (g/cm ³)	Extracto acetónico (%)	Carga máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PO	32	62	2.26	1.78	18.95	281
Fibra de aramida	33	61	2.10	2.16	33.3	192
Fibra de celulosa	33	61	2.13	2.64	17.06	221
Fibra PAN	33	59	2.11	2.49	17.14	237
Lana de oveja latxa	32	62	2.16	2.76	12.8	164

5.3. Propiedades de fricción: Escala media

El ensayo de fricción de media escala siguió el mismo programa de ensayo de la tabla 4.

En general, las fases de variación de la velocidad y la temperatura no mostraron diferencias significativas al estudiar los coeficientes de fricción de los diferentes materiales. Por el contrario, en la fase de variación de la fuerza de frenado, la fibra de aramida mostró la mayor estabilidad, la fibra PAN presentó el comportamiento opuesto y, finalmente, la lana de oveja presentó una pérdida de fricción con la fuerza de aplicación del freno más constante que la fibra PAN.

Además, se observó que el *fade* debido a velocidad, a fuerza o a temperatura puede modularse a través de la adición de fibras orgánicas. El material de fricción con fibra de celulosa mostró el mayor *fade* de velocidad, el material base sin fibras orgánicas presentó el mayor *fade* de fuerza y el material con fibra de aramida, el mayor *fade* de temperatura. Por su parte, es muy reseñable que el material de fricción con lana de oveja mostró el índice de *fade* más bajo (es decir, la menor pérdida de fricción) en las fases de velocidad y fuerza. En términos de *recovery*, presentó el segundo valor más cercano al 100% tras las fases de velocidad y temperatura. Es decir, fue el segundo material con menor variación de fricción tras las fases mencionadas.

Los resultados de desgaste no presentaron diferencias significativas entre los diferentes materiales de fricción. Esto se debe a que el programa de ensayo no es especialmente exigente, ya que sí que se apreciaron diferencias tras el posterior ensayo en dinamómetro de escala 1:1. En cuanto al estudio microscópico de las superficies de los frenos antes y después del ensayo, tampoco se observaron grandes diferencias en función del tipo de fibra utilizado. Puede observarse muy claramente en las fotografías de la figura 25 que, en la situación inicial, la mayor parte de la superficie del freno se encuentra cubierta por aglomerante orgánico (con base

carbono, color rojo) y el relleno principal (barita, sulfato de bario, color magenta). Después del ensayo, se observó que los elementos mayoritarios pasaban a ser los que conforman mesetas primarias. El carbono y el bario, menos resistentes, desaparecen de la superficie de fricción dejando paso al Zr, el Fe y el Mg. Además, la presencia de elementos como el Cr o el Ni, que no forman parte de la composición del freno, pero sí del disco de freno, habla de la formación de una capa de transferencia de material del disco al material de fricción.

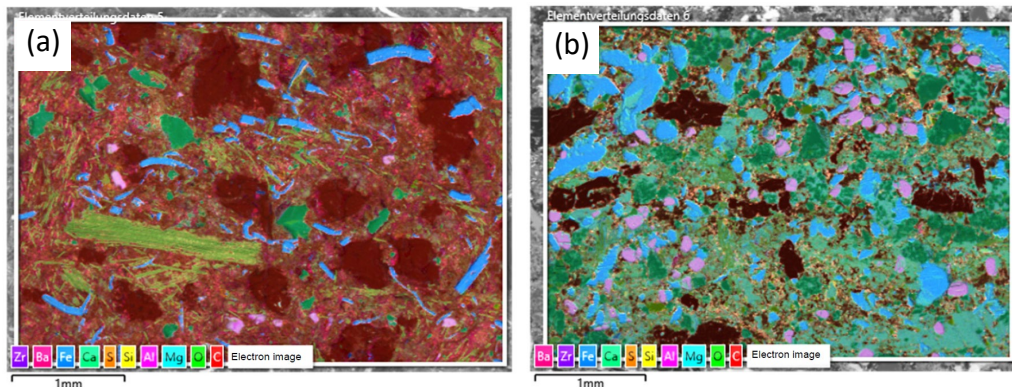


Figura 25. Espectro EDX suma para las muestras P0 antes del ensayo de fricción (a), P0 después del ensayo (b).

5.4. Propiedades de fricción: Escala 1:1

Tras las pruebas en dinamómetro de escala media en que se estudió la posibilidad de utilizar lana de oveja latxa como un sustituto ecológico para determinadas fibras orgánicas, se concluyó que, en condiciones de laboratorio (en un dinamómetro de escala reducida) y de baja exigencia, efectivamente era posible. En particular, supondría un buen reemplazo para la fibra de celulosa. Sin embargo, es necesario realizar ensayos a escala completa en condiciones de mayor exigencia para poder extraer conclusiones extrapolables a la realidad de la aplicación en servicio y clarificar el efecto de las fibras en los desgastes de los materiales de fricción. El montaje, las condiciones y el programa de ensayo, así como la secuencia de frenadas y las pausas para el estudio de la integridad de las zapatas, fueron las mismas que para el estudio de los aglomerantes orgánicos y que se muestran en la tabla 5.

En cuanto a la dependencia del nivel de fricción en diferentes condiciones de ensayo, los datos se recopilaban durante las fases A, B y C (tabla 5). De manera general, todos los materiales mostraron una menor fricción en condiciones de humedad. Este comportamiento en presencia de agua se puede encontrar fácilmente en la bibliografía (126), y a menudo puede resultar en un menor desgaste (127) debido al cambio en los mecanismos de fricción que tiene lugar en estas condiciones. Además, se puede observar una dispersión amplia en los resultados obtenidos en condiciones de humedad. Este hecho suele deberse a la posibilidad de que los aglomerados de debris, al desprenderse de la superficie de la zapata, se atasquen en los espacios entre las superficies de fricción (128). Dependiendo de la disposición de los aglomerados, la fricción variará.

En términos generales, no se observaron grandes diferencias entre las muestras, pero puede apuntarse que el material de fricción base sin fibras orgánicas presentó una fricción ligeramente mayor que los demás, especialmente a velocidades altas. Ninguno de los materiales de fricción con fibras orgánicas presentó diferencias significativas entre sí y la variación de fricción tanto con la velocidad como con la fuerza de aplicación de freno fueron muy sutiles. De manera más específica, el material con lana de oveja presentó un coeficiente de fricción en un rango similar al de la celulosa y la fibra PAN.

En la frenada de mantenimiento (fase D en la tabla 5), tampoco se observaron diferencias significativas en términos de fricción. Las fibras de aramida y PAN fueron las únicas que mostraron ligeras diferencias en este último punto, mientras que las fibras de celulosa y lana de oveja se comportaron de forma más parecida al material base.

En cuanto al *fade*, fue similar para todos los materiales, pero los porcentajes de recuperación o *recovery* sí presentaron diferencias significativas, llegando a diferir hasta en un 20% tras la frenada de mantenimiento entre el material base y el que contenía fibra PAN (mínimo y máximo *recovery* respectivamente). Mientras, en la fase térmica (fase F en la tabla 5), los materiales mostraron valores más similares. El material con lana de oveja, por su parte, mostró el *recovery* más cercano al 100% de todas las muestras ensayadas, un valor en cierta consonancia con lo observado en dinamómetro de escala media.

Las zapatas de freno ensayadas se desmontaron para pesaje y revisión después de las fases B, D, F y G del ensayo. Uno de los aspectos notados fue la presencia de *metal pick-up* en todas las muestras. Estas inclusiones metálicas alcanzaron tamaños muy significativos de hasta 110 mm de largo. Se cree que las distintas fibras no tuvieron gran influencia en este tipo de incidencia, ya que, si bien es cierto que no todas las zapatas presentaron el mismo número de inclusiones, ni éstas fueron del mismo tamaño, ni las zapatas con menor cantidad de metal en su superficie mostraron grandes huecos u orificios. Estos orificios tenían un tamaño y una morfología similar a las inclusiones metálicas, por lo que se cree que podrían haber estado ocupados por metal que, posteriormente, se desprendió de la zapata.

En términos de desgaste, se observaron diferencias muy significativas en función de la fibra orgánica utilizada en cada muestra. En la tabla 14, se recogen los desgastes promedio para todo el ensayo, además de otros valores más específicos para las partes más exigentes del programa (frenada de mantenimiento y fase térmica). En todos los casos, el material con fibra de celulosa mostró los desgastes más altos, especialmente durante la fase térmica.

Tabla 14. Valores de desgaste para las zapatas con diferentes fibras después de diferentes fases del ensayo en dinamómetro de escala completa.

Desgastes (cm ³ /MJ)	PO	Fibra de aramida	Fibra de celulosa	Fibra PAN	Lana de oveja
Fases C y D (frenada de mantenimiento)	1.15	1.10	1.40	1.10	1.16
Fases E y F (fase térmica)	0.65	0.96	2.81	1.30	1.52
Promedio general	0.37	0.45	0.88	0.52	0.58

A pesar de las diferencias en los valores de desgaste, el mecanismo pareció haber sido muy similar ya que los materiales de fricción presentaron el mismo tipo de defectos después de las mismas fases. Entre ellos se apreciaron orificios, grietas térmicas y de fatiga y, finalmente, un marcado caso de delaminación. El material con lana de oveja se muestra como ejemplo en la figura 28, pero todas las muestras presentaron el mismo tipo de defectos. Al estudiar el lateral de las piezas, se observaron grietas térmicas largas desde el centro hacia uno de los extremos de las zapatas, como muestra la línea roja en la figura 26a. En las condiciones extremas de la frenada de mantenimiento, todas las zapatas ensayadas alcanzaron temperaturas en el rango entre 515°C y 530°C. Esto explica que todas las muestras presentaran el aspecto de imagen 26a.

A pesar de que todas las zapatas mostraron una secuencia similar de defectos de desgaste, se puede observar en la tabla 14 que, coincidiendo con la peor estabilidad térmica de la celulosa (83), el material con este tipo de fibra presentó un desgaste significativamente mayor durante la fase térmica, incluso duplicando la del material con lana de oveja.

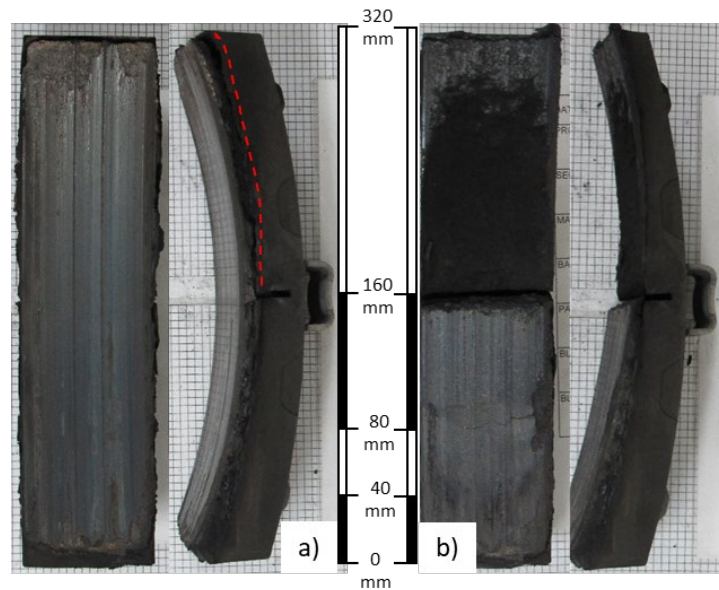


Figura 26. Fotos del material con lana de oveja después de la frenada de mantenimiento (a) y después de la fase térmica (b).

El análisis SEM reveló que las fibras orgánicas no fueron apreciables en las superficies desgastadas y el EDX no ayudó a su identificación, debido a su estructura de carbono. No se pudieron establecer diferencias en el mecanismo de desgaste para las muestras analizadas, lo cual concuerda con el hecho de que todas las zapatas presentaran los mismos defectos durante el ensayo de fricción. Esto parece señalar que los cambios en las fibras orgánicas no conllevan una modificación en el mecanismo de desgaste, aunque sí en la cantidad de material que se desprende del freno. En particular, este mecanismo parece consistir en una serie de estructuras de mesetas, tanto primarias como secundarias. Todas las zapatas presentaron, por un lado, regiones que mostraban únicamente mesetas primarias y, por otro, zonas en las que se apreciaban tanto mesetas primarias como secundarias, a las cuales servían de soporte. En la figura 27a se pueden observar ejemplos de mesetas primarias. Por otro lado, las mesetas secundarias se pueden evidenciar colindantes a estructuras primarias en la figura 27b. En estas imágenes, las partículas de MgO están marcadas con círculos rojos y las acumulaciones de debris, en verde. Se puede observar que, aunque las fibras de acero tienden a sobresalir y a fijarse más firmemente a la superficie del material de fricción, los abrasivos como el circón o el MgO, junto con otros componentes como el coque, pueden actuar también como mesetas primarias.

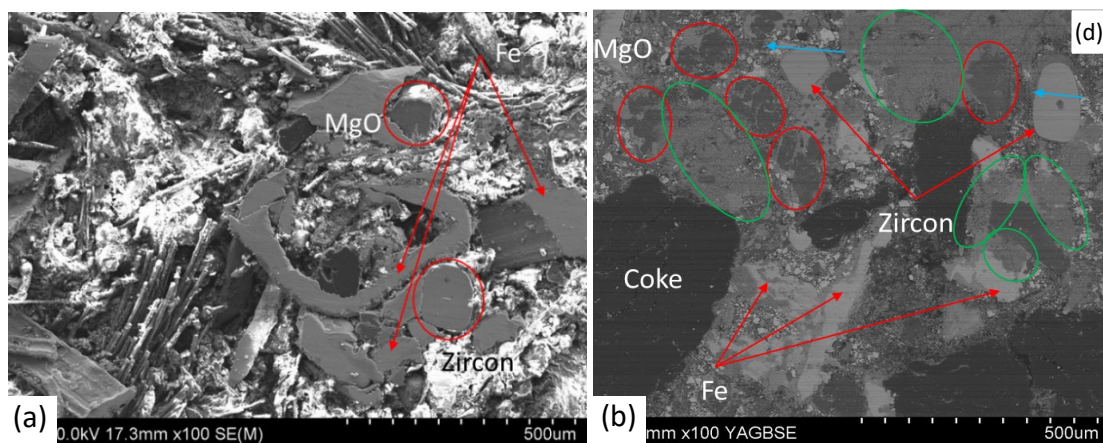


Figura 27. Fotos de SEM de las superficies de desgaste del material con fibra de celulosa (a) y del material con lana de oveja (b).

Las áreas que muestran un tipo de estructura u otro son zonas en las que se observa un régimen de desgaste de mayor o menor severidad, lo que puede permitir o prevenir la formación de aglomerados de debris en forma de mesetas secundarias. Este tipo de fenómeno se ha evidenciado también en los ensayos de dinamómetro a escala completa del capítulo 4 y contrasta con la capa de transferencia de material bien consolidada que se evidenció en dinamómetro de media escala con un programa de ensayo de exigencia mucho menor.



Capítulo 6

PUBLICACIONES

CAPÍTULO 6. UNIDAD TEMÁTICA

El abanico de aplicaciones de los materiales de fricción es muy amplio, incluso cuando el ámbito se circunscribe al del ferrocarril. Las condiciones de servicio que experimentan los materiales de fricción que componen los frenos de las diferentes aplicaciones de ferrocarril son muy diferentes, con lo que las compañías productoras requieren de unas herramientas que les permitan ser capaces de ofrecer soluciones óptimas a las demandas específicas de sus clientes. Una de estas herramientas es la correcta inclusión y modulación de componentes estratégicos en las composiciones de los materiales de fricción. La investigación en este aspecto es de especial importancia en el sector del ferrocarril dado que, por la cuota de mercado, el sector del automóvil es el que a menudo atrae toda la atención.

La investigación de esta tesis se centra, fundamentalmente, en el estudio de los efectos que suponen a diferentes niveles determinados cambios en la composición de los materiales de fricción. Se estudia la inclusión, en primer lugar, de diferentes aglomerantes orgánicos y, en segundo, de fibras orgánicas en la formulación de zapatas de freno de ferrocarril. En el caso de los aglomerantes orgánicos, a su vez, el trabajo de investigación se desdobra en dos. Por un lado, se ha estudiado la influencia de diferentes proporciones de caucho NBR y resina fenólica en los dos primeros artículos de la tesis, donde se caracterizó la reacción de curado de los materiales de fricción a escala de laboratorio y a escala industrial. También se caracterizaron sus propiedades mecánicas y de fricción en un dinamómetro de ferrocarril de escala 1:1. Por otro, se estudió el efecto de la utilización de resinas fenólicas en la misma proporción con caucho BR (artículo 3, donde se fabricaron prototipos de zapatas y se sometieron a ensayos mecánicos y de fricción). Finalmente, en referencia al estudio de las fibras orgánicas, se estudió la adición de fibras de aramida, celulosa y PAN, y se evaluó la posibilidad de utilizar residuos de lana de oveja latxa en la fabricación de zapatas como forma de revalorizar este material. En el artículo 4, se caracterizaron las diferentes fibras y se estudió la procesabilidad de las mezclas, al igual que las propiedades mecánicas y de fricción a media escala de las zapatas resultantes. En el artículo 5*, se completa la caracterización de estas zapatas en ensayos de fricción a escala 1:1, más representativos de las condiciones reales que experimentan las zapatas de frenos en servicio.

Una de las aportaciones a resaltar es la relacionada con el **análisis del curado** de los materiales en función de la cantidad de resina fenólica **en un reómetro y su posterior escalado a una prensa industrial** (artículo 1). Además, se estudió si las muestras de materiales de fricción producidas (aglomerantes orgánicos con una gran cantidad de otros componentes) cumplían con los modelos aceptados para la reacción de curado de cauchos y resinas puros.

Otra de estas aportaciones reside en el análisis de los efectos de los cambios paulatinos y secuenciales en la composición de los frenos en su comportamiento a fricción, evaluado tanto en **dinamómetros de freno de ferrocarril de escala media** (artículo 4) **como a escala 1:1** (artículos 2, 3 y 5*). La gran mayoría de los trabajos científicos publicados sobre la influencia de diferentes parámetros de fabricación en las propiedades del freno se llevan a cabo en bancos de ensayo de escala muy reducida y tribómetros que, a menudo, no ofrecen una visión global del comportamiento del material en servicio. La obtención de resultados en esta tesis a partir de ensayos a escala 1:1 es una de las mejores aportaciones de la misma. Todas las muestras fabricadas se analizaron para **caracterizar sus propiedades mecánicas** en función de los componentes añadidos (artículos 2, 3 y 4), entre las que se encuentran la densidad del material, la resistencia a compresión o la dureza, entre otras. Finalmente, tras los ensayos de fricción a escala media y a escala 1:1, las muestras se analizaron por medio de **microscopía SEM para estudiar el mecanismo de desgaste** predominante en cada caso (artículos 2, 3, 4 y 5*).

*artículo pendiente de envío.

ARTÍCULO 1: Cure kinetics of a composite friction material with phenolic resin/rubber compounds as organic binder

El **objetivo principal** de este artículo es la descripción de los efectos que se generan en la reacción de curado de materiales de fricción con diferentes proporciones de resina fenólica y caucho NBR. El contenido en resina fenólica varía y conforme éste aumenta, la cantidad de caucho decrece. En el estudio se utilizan dos resinas fenólicas para corroborar los resultados obtenidos. El análisis del curado se desarrolla con un reómetro de molde móvil en laboratorio y se utilizan tres modelos comunes en el estudio de cinéticas de curado de polímeros termoestables como el caucho: el modelo de Claxton-Liska se usa para evaluar el tiempo de inducción de las muestras (el tiempo que tardan los materiales en empezar a reaccionar) y los modelos de Kamal-Sorour y el de Isayev se utilizan para estudiar el transcurso de la reacción química de curado o entrecruzamiento del aglomerante polimérico. Finalmente, los resultados obtenidos se comparan con los datos de proceso obtenidos del procesamiento de las muestras a escala industrial en una prensa hidráulica de producción para constatar que son trasladables.

Se analizan los siguientes materiales:

- Caucho NBR.
- Material de fricción con caucho NBR y 0% de resina para evaluar el efecto de los aditivos no reactivos.
- Materiales de fricción con 5%, 10% y 15% de resina fenólica 1.
- Materiales de fricción con 5%, 10% y 15% de resina fenólica 2.


La presencia de ambas resinas acorta los tiempos de inducción de los materiales y acelera su reacción de curado. Los materiales con 5% de resina mostraron un peor ajuste, motivado por las contribuciones de ambos aglomerantes orgánicos, caucho y resina. Los resultados obtenidos en prensa se corresponden con los observados en laboratorio.

Aportaciones:

- El reómetro es un método efectivo para la caracterización de la reacción de curado de materiales de fricción de ferrocarril y puede utilizarse para predecir en cierto grado el comportamiento de éstos en la línea productiva.
- Mayores concentraciones de resina se traducen en una reacción del material de fricción más rápida, lo cual significa mayores valores de productividad.

En ciertas condiciones de producción, la inversión en resinas de curado rápido no compensa, dado que una resina con menor tiempo de transformación B permite alcanzar las mismas velocidades de curado.

Cure kinetics of a composite friction material with phenolic resin/rubber compounds as organic binder

Pablo Monreal-Perez^{a,b}, Laura Ciérvide^b, Raúl Orzanco^b, Maite Idareta^b and Isabel Clavería Ambroj^a 

^aDepartment of Mechanical Engineering, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain; ^bQuality Assurance Laboratory, ICER Rail Knorr-Bremse, Pamplona, Spain

ABSTRACT

Cure kinetics of a friction material with different proportions of rubber/resin as organic binders are investigated. The effect of including two different phenolic resins with different B-transformation times is also analysed. An experimental characterisation is done using both a moving die rheometer and an industrial press. Then, predictive models based on Kamal–Sourour, Isayev, and Claxton–Liska equations are defined. Results showed that a higher amount of resin delivered lower induction times and better fitted phenomenological methods. Higher content of resin and resin with lower B-transformation time led to faster curing reactions at laboratory and industrial scales. Samples with no resin presented an induction time that greatly depended on temperature and fitted worse than the models.

ARTICLE HISTORY

Received 5 April 2021
Revised 9 October 2021
Accepted 14 November 2021

KEYWORDS

Kinetics; cross-linking; composites; rheometry; thermosets

Introduction

Polymer-based composites are used in many applications. One of them is friction material manufacture, a process in which these materials have been growing in relevance, for instance, as suitable replacements for cast iron blocks, very commonly used for good wagons [1]. This is explained by the wide range of properties and features that can be achieved and tuned depending on the application demands. The friction material composition plays a crucial role in the characteristics sought as the correct combination of specific raw materials can lead to synergies between them. Friction companies often keep this type of information as their know-how and, therefore, there is not much information available on the matter. This could lead one to think of friction material formulation as a fairly obscure or unknown field [2].

There exists a wide variety of raw materials available to be used in brake manufacture. However, they can generally be classified into four main categories: organic binders (which act as a matrix), friction modifiers (both to increase and decrease the material's friction coefficient), fillers, and reinforcements [3]. A composite friction material typically consists of several raw materials belonging to these four groups. Each of these components contributes to achieving specific features in the final composite, such as friction performance, wear rate, or mechanical properties [4–6].

The two most commonly used in the friction material manufacture within the organic binders are rubbers and resins. Each type of binder confers the final product diverse properties. Rubbers help achieve

higher conformability, lower hardness, and mechanical properties. It also offers higher flexibility and damping properties along with higher COF and better fade at high sliding forces [7]. On the other hand, different resins obtained from modifications at a molecular level are introduced into the polymeric matrix to gain specific properties such as a faster curing rate [7], a more rubber-like behaviour, a longer/shorter flow distance, enhanced mechanical properties after cured [8,9]. Among the available resins, phenolic resins have been commonly used in friction material manufacture due to their high adhesive strength and weathering resistance [10]. Both, phenolic resins and rubbers, are raw materials whose cure kinetics have been previously individually characterised [11–14], but hardly any research has been carried out on cure kinetics of friction materials with phenolic resin/rubber polymeric matrix.

Organic binders are the key components when setting the curing process of a friction material since this is where the cross-linking reaction is to occur within the polymeric matrix. This productive step presents high importance when speaking about productivity and product quality since an adequate curing can mean improvements in mechanical properties [15,16], porosity, cracking, or curing gradient within the part bulk. Given the importance of these raw materials, it seems reasonable to evaluate their cure kinetics and how they are affected by the presence of the rest of ingredients within the composition. Studies have been conducted on the possible relationships that could exist between resin cure kinetics and the

resulting friction material performance, but it was found that there is no systematic predictive relationship between both parameters [17]. Also, the effect of the curing and post-curing processes on the final composite material features has been investigated [18,19], but these research did not deeply tackle the way the curing reaction unfolds. Other research work directly studied the cure kinetics of friction materials, although epoxy instead of phenolic resins are used [20]. One of the most compelling articles dealing with hardening kinetics was carried out by Shojaei and Abbasi, when they studied an SBR-based friction material [21] and proved that although friction modifiers, fibres, reinforcements, and fillers are non-reactive, their presence along with resin can affect the curing reaction. However, in spite of resin being a reactive constituent within the friction material, Shojaei and Abbasi did not specifically evaluate its isolated influence on the kinetics of the hardening reaction. The presence of resin was highlighted but not thoroughly studied, which is the main target of the present work.

This article aims to study the cure kinetics of friction material with different proportions of nitrile butadiene rubber (NBR) and phenolic resin as organic binders. Two types of phenolic resins with different B-transformation times will be evaluated to explore to what extent the effect of the resin modification confers the friction material a so-called fast-curing behaviour. A second goal is to define predictive models for the curing process at the pre-curing stage and the curing stage. Two phenomenological models were used to evaluate the curing stage, and a third model was used to evaluate the induction time at the pre-curing stage.

This aimed study of the cure kinetics was carried out at two different scales: at laboratory scale and industrial scale through a brake-production press that confirms the results and tendencies observed at a reduced laboratory scale when moving onto a productive scale. It becomes a relevant issue as laboratory tests may not always fully agree with what is seen under industrial productive conditions.

Material and methods

Sample preparation

A rubber-based recipe (P0) was used as a baseline and its binder components proportion was gradually

Table 1. Resin properties

Characteristic	Resin #1	Resin #2
Type	Modified novolak with hexa	Novolak with hexa
B-transformation at 150°C (min:s)	0:40	1:45
Flow distance (mm)	20	30
Hexamine content (%)	8–10	8–10
Apparent density (g/dm ³)	400	400

modified with two different resins with diverse curing characteristics. The first one (#1) was a modified-novolak resin with a fast-curing behaviour, while the second (#2) was a novolak resin which also presented a longer flow distance. Other aspects such as the hexamine content as a curing agent and the apparent density of the resins were the same, so the effect of the previously mentioned properties could be evaluated. Resins' main properties are presented in Table 1. The rubber compound was a mix consisting of 94.5% (w/w) of nitrile butadiene powder rubber and 5.5% of sulphur acting as a crosslinker.

To study the effect of the different proportions of rubber/resin, samples were prepared according to compositions collected in Table 2. The rubber mix previously described was used for all variants of P0, P1-, and P2-, and it was also independently tested as another sample R, to take into account the possible effect of non-reactive additives that can affect the cure kinetics as well as the induction time since they interfere in the chemical reaction by altering the media and by curing at the test temperatures [21].

All raw materials were mixed together for 2 min in a laboratory-scale powder mixer consisting of a steel container and four spinning blades at its bottom.

The non-reactive additives utilised in the compositions under study consisted of a combination of raw materials generally used within the friction material manufacture industry such as barite, steel wool, magnesium oxide, coke, and others in lower concentrations [21]. Details on the composition of the samples cannot be disclosed as it is confidential information.

Theoretical calculations and models

It is known that for the vulcanisation curing process, there are two consecutive stages. At the first pre-curing stage, the reaction does not happen and, at the second curing stage, the reaction takes place. The pre-curing stage is characterised by an induction time parameter, and the curing stage is characterised by a curing rate parameter.

Induction time

The interval corresponding to the pre-curing stage is called induction time and it varies with the type

Table 2. Sample compositions (mass percentage, w/w).

Compound	R (%)	P0 (%)	P1-5 (%)	P1-10 (%)	P1-15 (%)	P2-5 (%)	P2-10 (%)	P2-15 (%)
Rubber	100	17	12	7	2	12	7	2
Resin 1	–	–	5	10	15	–	–	–
Resin 2	–	–	–	–	–	5	10	15
Non-reactive additives	–	83	83	83	83	83	83	83
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

of binder and the temperature. An Arrhenius type of expression reported by Claxton and Liska that relates the induction time and temperature [22] was used to model the curing stage (below equation)

$$t_i = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (1)$$

where t_i is the induction time, T the temperature, and A and B are model constants. This expression can be linearised making use of logarithms as in the below equation

$$\ln t_i = \ln A + B/T \quad (2)$$

A and B are obtained by isothermal analysis at different temperatures.

Curing rate

During the curing stage, phenomenological models are very often utilised to represent the reactions under study. Phenomenological models consider an overall reaction instead of separately studying the effect produced by each of the different agents taking part in the reactive system. These models are usually expressed as a formula that equalises the reaction rate with the product of a certain number of constants and a function of the total conversion [23]. Two main types of models have been widely used for single-step reactions, and their influence on parameters estimation has been studied: n th order expression (accelerating or decelerating) and autocatalytic [24]. One of the most evident differentiating aspects between both models is that while the autocatalytic finds its maximum reaction rate when the conversion takes values between 30 and 40%, the n th order starts on its maximum (time reaction = 0), as described in [25]. That is the reason why autocatalytic models are more suitable to describe the samples' curing process.

Autocatalytic models represent reactions following the below equation by Kamal-Sourour [26]

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = (k_1 + k_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Therein, k_1 and k_2 are constants following the Arrhenius equation as in $K(t) = K_0 \cdot \exp(-E_0/R \cdot T)$, and m and n are model parameters representing the reaction order.

Apart from this equation, a different model was proposed by Isayev et al. [27], in which the reaction extent (α) was related to the reaction time following equation (4). This presented an advantage compared to previous models since the expression directly links α and t with no need to use the reaction rate

saving, this way, one step

$$\alpha = \frac{K \cdot t^n}{1 + K \cdot t^n} \quad (4)$$

where $K(t) = K_0 \cdot \exp(-E_0/R \cdot T)$.

In the present work, both models proposed by Kamal-Sourour and Isayev were used to explain and draw conclusions for the curing stage of the process.

Characterisation of the curing reaction at a laboratory scale

A moving die rheometer (MDR) Göttfert EL-S was used to characterise the curing process at all its stages. The induction times are obtained for the pre-curing stage; and the α (extent of reaction) vs time for the curing stage. This process is done by measuring torque values while the die is moving sinusoidally during the entire reaction time. Tests were performed at isothermal conditions at 413, 423, 433, 443, and 453 K; and the sample sizes oscillated between 18 and 23 g. Using an MDR to study cure kinetics implies an advantage when working with friction materials since it allows to test larger samples than, for instance, in a differential scanning calorimetry (DSC). Therefore, the test results are more representative of the complex mix of compounds forming the brake.

Consequent to the use of torque as the parameter to measure, the reaction extent at each reaction time (also known as conversion), $\alpha(t)$, and the overall rate of reaction, $d\alpha/dt$, must be defined as in Equations (5) and (6). The slope of the torque curve is achieved as in Equation (7) after making an approximation

$$\alpha(t) = \frac{M(t) - M_0}{M_\infty - M_0} \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{1}{M_\infty - M_0} \frac{dM(t)}{dt} \quad (6)$$

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_n = \frac{M_{n+1} - M_{n-1}}{\Delta t} \quad (7)$$

where M_0 , $M(t)$, and M_∞ refer, respectively, to the measured torque values for a given sample at the beginning, at a time t , and at the final stage of the curing reaction. In Equation (7), $(dM/dt)_n$ is the slope of the curve at a time t , Δt is the time interval between t_{n-1} and t_{n+1} and M_{n-1} and M_{n+1} are the torque values at times t_{n-1} and t_{n+1} . Once $(dM/dt)_n$ is obtained, the overall rate can be drawn from Equation (6).

One characteristic curve obtained from MDR test is shown in Figure 1. A common aspect observed in all the samples is an initial decrease of the torque due to the sample being heated up and flowing within the die. This first part of the curve is not considered when analysing the data.

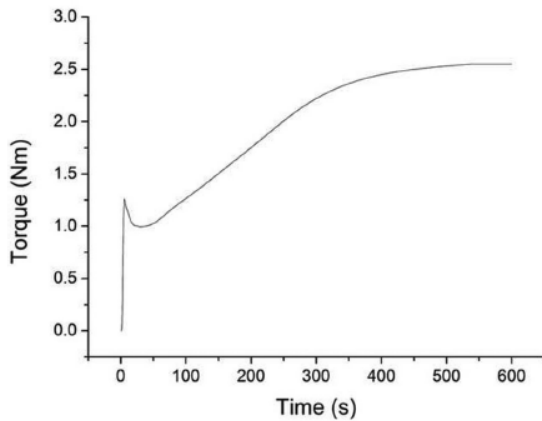


Figure 1. Typical curing profile in MDR tests.

Two differenced phases are considered for the rheometry tests. First, the induction time (t_i) was considered as the time when an increase of 2 units in the MDR curve is observed [28]. Second, for the curing reaction, torque is recorded over time, and the reaction extent is determined by the torque rising and then stabilising in the shape of a plateau. When this time is reached and the torque values keep constant, the reaction has ended and the polymeric matrix is considered cured.

The overall conversion and the reaction rate values were studied using Origin software to adjust and optimise the data and extract the model parameters. Then, Matlab was used for checking purposes, giving similar optimising and model parameter values.

Characterisation of the curing reaction at an industrial scale

Typically, a friction material will be pressed or pressed-cured in an industrial press [19]. The samples under study shown in Figure 2 were pressed into railway brake blocks in an industrial brake-production press. The samples dimensions were 320 × 80 × 60 mm, and they were moulded following the pressing cycle in Table 3. The cycle mostly consisted of successive venting cycles in which the top former was commanded not to apply force but to keep its position

Table 3. Pressing cycle for the laboratory–industrial-scale comparison.

Step number	Step type	Applied force (kN)	Step time (s)
1	Pressing	3000	10
2	Venting	–	180
3	Pressing	3000	10
4	Venting	–	180
5	Pressing	3000	10
6	Venting	–	180
7	Pressing	3000	10
8	Venting	–	180
9	Pressing	3000	10
10	Venting	–	180
11	Final pressing	3000	250

instead. This enabled the authors to record the reaction force or lack of it on the top former applied by the samples during each venting cycle. This force allows us to measure and evaluate the friction material curing reaction accordingly.

Results and discussion

Curing reaction at a laboratory scale

Induction time

All samples tested, independently on the binder they presented, followed the model proposed by Claxton and Liska. As shown in Table 4, when non-reactive additives are included, constant A decreases in 4 orders of magnitude. On the contrary, B doubles within its order of magnitude. When observing the samples with growing resin concentrations, in both cases, A and B almost remain the same. Higher quantities of resin 2 could seem to make A and B decrease and increase, respectively, but the differences between samples P2-5, P2-10, and P2-15 are not significant and could be due to the measurement dispersion. Resin 1, on the other hand, does not even present a tendency, which seems to indicate that from a content of 5% on, A and B do not significantly change. The graphics in Figure 3 point in the same direction as the lines for P1-5, P1-10, and P1-15 in Figure 3(a) and P2-5, P2-10, and P2-15 in Figure 3(b) lay on the top of each other. Differences in induction time due to increasing amounts of resin are not significant, and their lines are virtually the same in Figure 3. Once a content of at

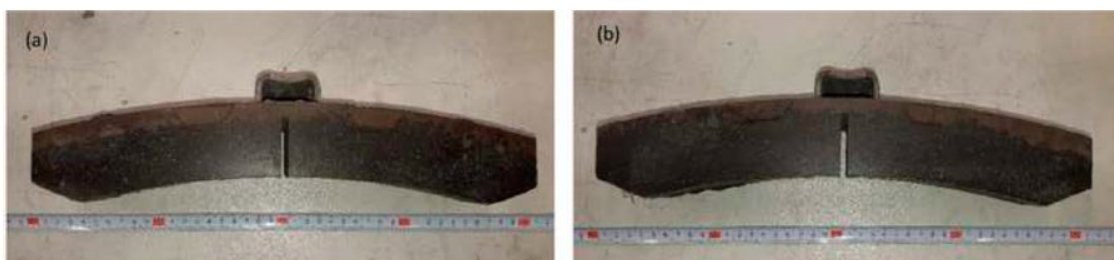


Figure 2. (a) Sample P1-5 and (b) sample P1-10 after pressed and post cured.

Table 4. Claxton–Liska model constants.

Material	R	P0	P1-5	P1-10	P1-15	P2-5	P2-10	P2-15
A (s)	6.20E-04	3.84E-08	3.70E-03	5.23E-03	2.17E-03	6.31E-04	3.77E-04	2.16E-04
B (K)	4.89E+03	9.32E+03	3.88E+03	3.73E+03	4.11E+03	4.75E+03	4.96E+03	5.20E+03

least 5% is used, its increase will not lead to a further speed-up of the beginning of the curing reaction.

These results are consistent with previously reported data. Arrillaga et al. [11] found an NBR-peroxide system to give an A pre-exponential factor of 3.70E-03 and a B constant of 3.59E+03 when tested in an MDR. Both data are close to the ones explained in the present article but not quite the same, probably because they used peroxide as a curing agent, which has a different reaction mechanism with rubber than sulphur. On the other hand, Shojaei and Abbasi [21] reported an SBR-compound to have an A constant of 5.1E-08 and a B constant of 9.56E+03. They also reported SBR-based friction material to have an A constant of 1.03E-08 and a B constant of 9.11E+03. The variation on the parameters shown by the friction materials and its rubber compound is very similar to the one observed in the present work when comparing the rubber compound (R) and sample P2-5, for instance. As it can be observed in Figure 3, the induction time for P1 samples (the three samples using resin #1) is lower than that of P2 samples at lower temperatures. They become very similar when the temperature reaches 453 K. It seems that the fast-curing effect of resin 1 contributes to present a less varying induction time over the temperature range tested.

However, at higher temperatures, this effect nearly disappears. Nevertheless, the most evident effect concerning the induction time is caused by the addition of the non-reactive ingredients to the rubber matrix, that is, the comparison between R and P0. R, which shows a reasonably low variation on its t_i with the temperature when compared with P0. Two aspects are worth to be highlighted to this regard: on the one hand,

the non-reactive additives slow the average start of the rubber compound's hardening reaction (R). For instance, at 413 K, the induction time for sample P0 is more than double that for R. This means that a friction material based on P0 would sit in the mould twice the time until actually starting to react (82 vs 238 s). From a productivity point of view, this would represent a disadvantage, as there would be a lapse of 4 min with no effect on the curing of the piece. On the other hand, it can also be seen in Figure 3 that this difference becomes much lower when the temperature reaches 453 K (30 vs 35 s for R and P0, respectively). The presence of non-reactive additives dispersed throughout the polymeric binder makes it difficult for the polymeric chains to react and cross-link. Temperature, on the contrary, seems to bring energy into the system so that the polymeric chains overcome the mentioned difficulties and cross-link faster, making the curing reaction quicker. The magnitude of this effect is comparable to that of the addition of non-reactive additives. This way, it could be a possible solution for the long induction time that P0 presents. However, at a production line, further elements should be considered with regard to increasing the pressing temperature, as setting it too high would lead to an accelerated emission of reaction gases like ammonia [19], which can, very often, mean the appearance of defects like fissures or cracks.

Finally, there is no relevant change in the induction time when the proportion of resin grows from a content of 5% on. This applies to both resins and means that a very low induction time can be obtained while working at the same temperature by a subtle variation of the friction material composition. Therefore, a

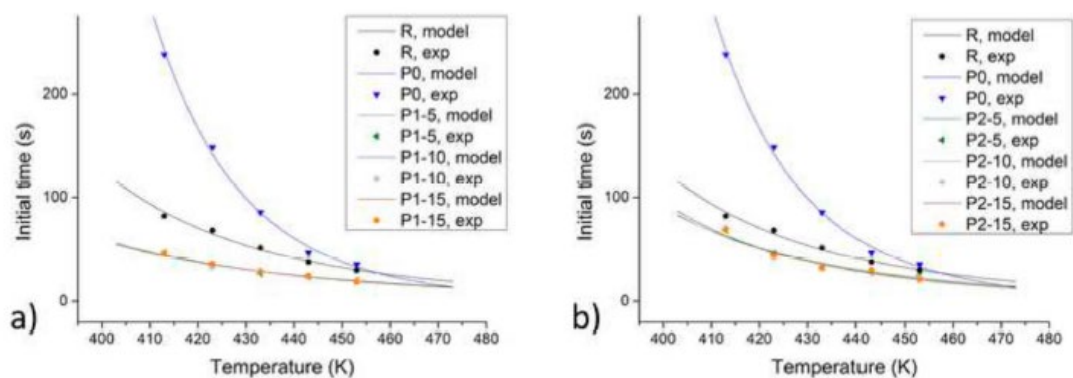


Figure 3. Induction time vs temperature for (a) R, P0, and resin 1 samples; and (b) R, P0, and resin 2 samples. Comparison between experimental and Claxton–Liska model values.

reduction of 65% in the induction time could be achieved by adding 5% of resin to P0 if it had to be pressed at 408 K.

Curing rate

Generally, both models, Kamal-Sorour and Isayev, fitted the experimental data reasonably well. They gave good fits to data that show model parameter values (m and n for Kamal-Sorour and n for Isayev) close to their mean values. This effect has been previously reported, and it was suggested that these parameters could depend on the temperature [11]. However, in the case of the present work, this dependence could not be proved. The samples with the best fit were R, P1-15, and P2-15.

In Figures 4 and 5, comparisons between the experimental data and the predicted conversions ($\alpha(t)$) data by Kamal-Sorour and Isayev models, respectively, are shown. In Figure 6, the same comparison for the Kamal-Sorour model can be observed, and only the comparison shows the reaction rate values. One of the aspects that can be seen more clearly in Figures 4 and 5 is the reaction end time for each of the samples under study. The reaction time does not change as drastically as the induction time does when non-reactive additives are added to the rubber compound (R). However, the presence of resins within the polymeric matrix, even when the percentage is low (5%), helps the reaction time decrease very much (a 10-fold decrease). This result is in concordance with the one reported in this article for the induction time and with the data reported by Shojaei and Abbasi, who reported a rubber compound showing a sixfold decrease in its reaction time when non-reactive additives and phenolic resin were added [21].

This is what happens for both resins, but furthermore, the two samples with a resin content of 5% also finish reacting sooner than those with 10% of resin. One would have expected to find the reaction time decreasing as the resin content increases, given that the resin curing reaction develops faster than that of the tandem rubber-sulphur when neither catalysts as stearic acid nor reaction initiators as Zinc Oxide are used. In fact, this is the outcome when going from 10% resin content to 15%, but not with the 5% resin samples. It is speculated that, since the amount of crosslinker (sulphur) is very low when compared with the amount of NBR (5.5–94.5%) and there are not accelerators or further reaction aids, it can be difficult for NBR and sulphur to actually come together and react in certain situations. In the case of 5% of resin and 12% of NBR-sulphur, the rubber compound is still the majoritarian binder and it may not represent a problem for NBR and sulphur to come into contact and react. However, in the case of a resin-rubber proportion of 10%–7%, the amount of sulphur to add to the mix is very little and this could

be leading to some of it never actually coming into contact with NBR. This could give as a result a slower curing reaction for the rubber compound. Or even a fraction of non-reacted NBR. This is planned to be confirmed with further studies just on the binders (no further additives).

In Figure 6, the reaction rate values are represented versus the reaction time. If Figure 6(c,f) are checked, these 'samples' reactions unfold in what seems to be two processes. This type of profile progressively disappears while moving from 10% to 15% of resin. This kind of two-step graphics makes samples P1-5 and P2-5 fit both models worse than other resin samples. This phenomenon can be explained because phenomenological models consider complete reactions and tend to ignore the details of the chemical reaction mechanisms by using approximate relationships between parameters taking part of the process, which, in certain cases, gives them limited validity [11].

P0 also showed a worse fit than other samples. In Figure 6(b), it can be seen a profile that reminds that of P1-5 and P2-5 as, especially at high temperatures, two steps are shown on the graphic. It seems to be that once a point of the chemical reaction is reached, the presence of non-reactive additives in the sample prevents it from carrying on the expected reaction (that of the rubber compound (R)). After that, it continues with a graphic in the shape of a shoulder before dropping to 0 at the end of the vulcanisation process.

In Figure 6, many samples show dropping reaction rates towards the end of the curing reaction, but not quite reaching 0. This is particularly well seen in Figure 6(b). The aforementioned effect may well be related to the use of NBR in these trials. It has previously been reported that depending on the type of rubber, the temperature, and the composition of the vulcanisation system, samples can show a vulcanisation curve which does not stabilise in the form of a plateau when the reaction is over [29]. It is the case of the samples tested, which presented a torque that would monotonously increase once the vulcanisation had finished (also known as marching modulus). This effect corresponds to changes in the cross-link density and/or the structure of the cross-links formed.

In terms of maximum reaction rates, it can be seen in Figure 6 that the higher the resin content, the higher the reaction rate gets. Regarding the friction properties of friction material, it has been reported that the predominant binder would typically be the one whose features are more clearly observed in the resulting material [7]. This seems not to be the case in kinetics since a small amount (5%) of resin is enough for the friction material to behave very differently and cure much faster. Also, it is interesting to notice that the *fast-curing* effect (low B-transformation times) does

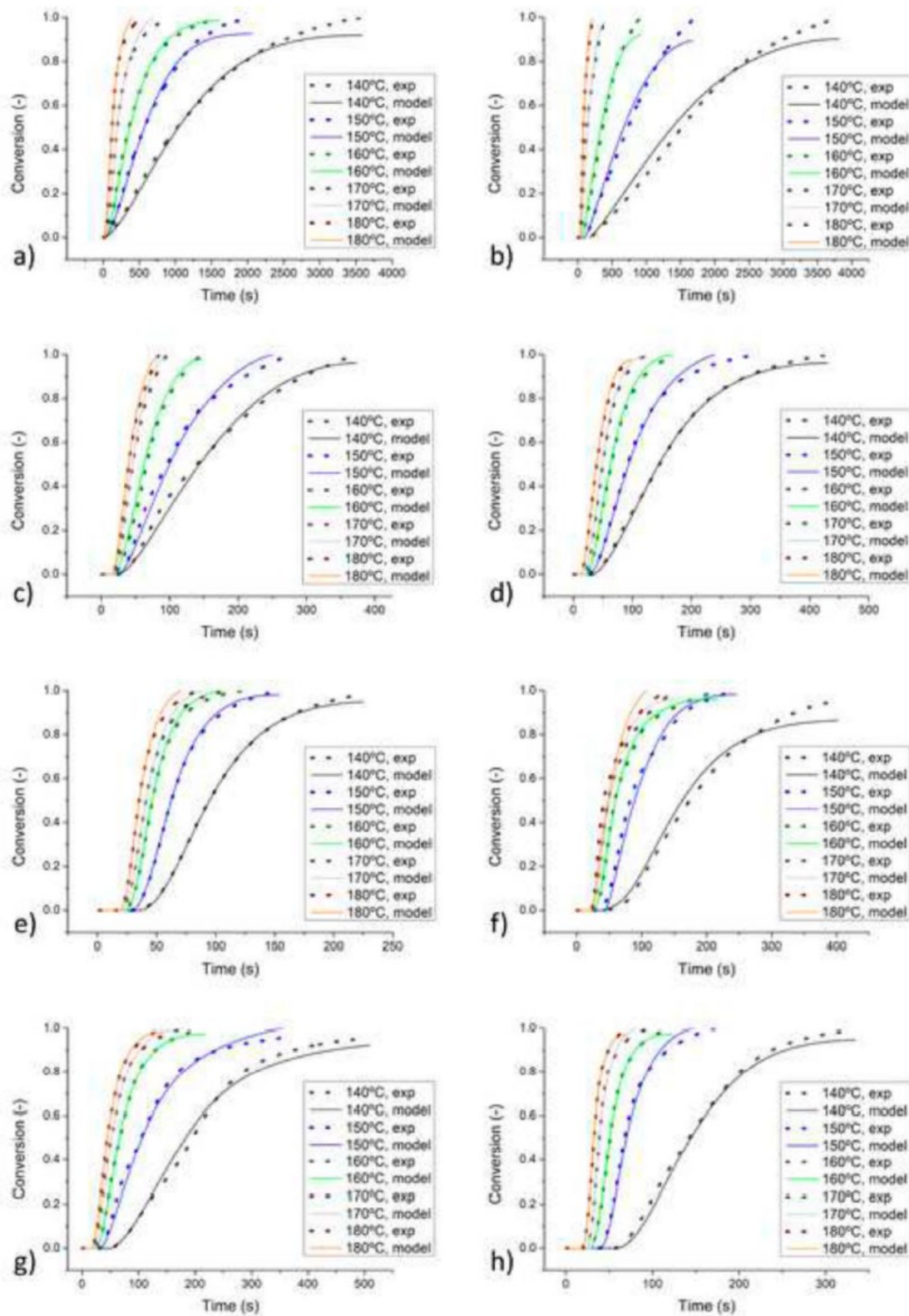


Figure 4. Comparison between Kamal-Sorour model prediction and conversion values for materials R (a), P0 (b), P1-5 (c), P1-10 (d), P1-15 (e), P2-5 (f), P2-10 (g), and P2-15 (h).

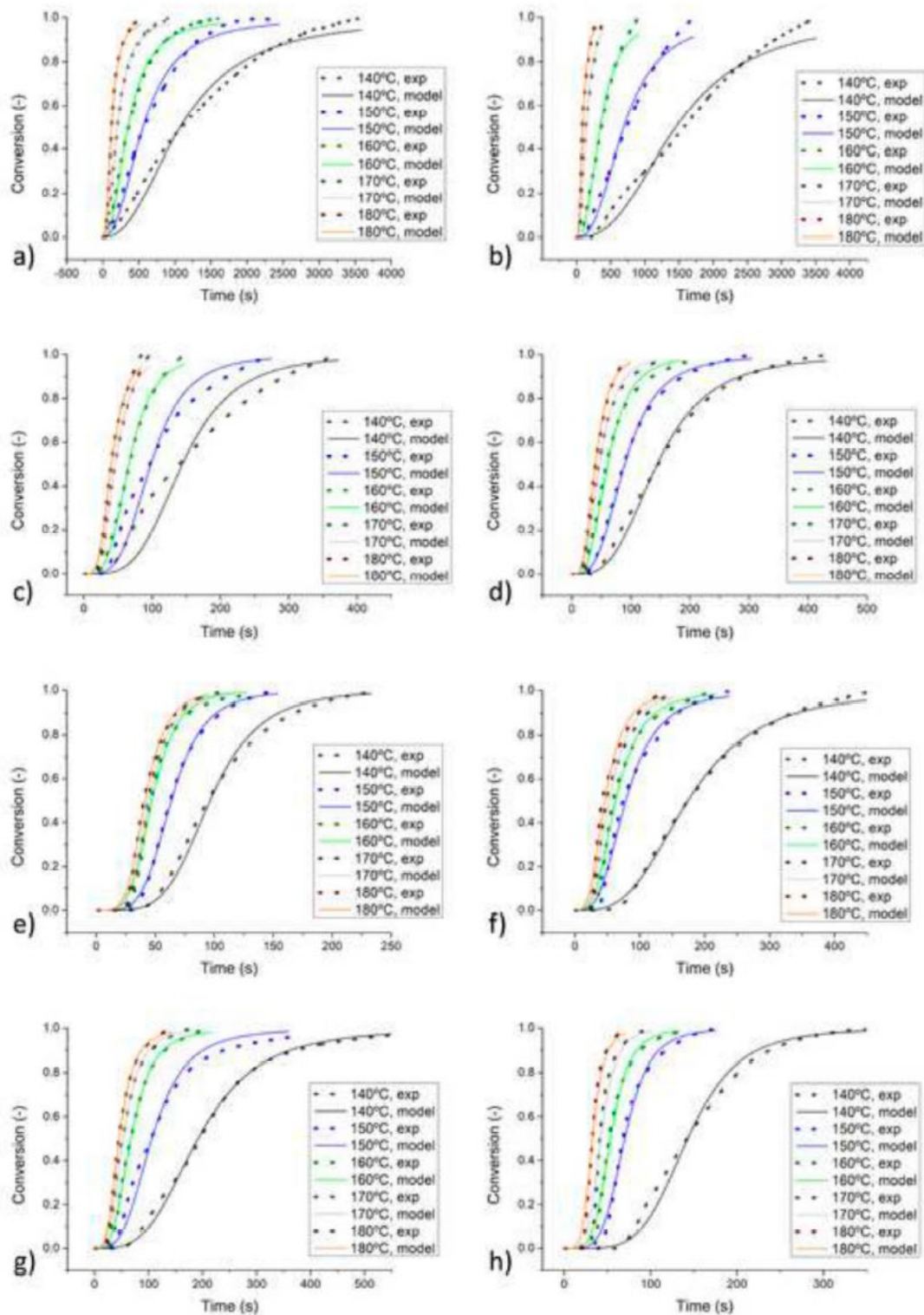


Figure 5. Comparison between Isayev model prediction and conversion values for materials R (a), P0 (b), P1-5 (c), P1-10 (d), P1-15 (e), P2-5 (f), P2-10 (g), and P2-15 (h).

not take place at low concentrations, where both a regular phenolic resin (resin #2) and a *fast-curing* one with a low b-transformation time (resin #1),

reach the end of their curing at similar times. When the resin proportion increases, the fast-curing effect is clearly seen (e.g. with 15% of resin).

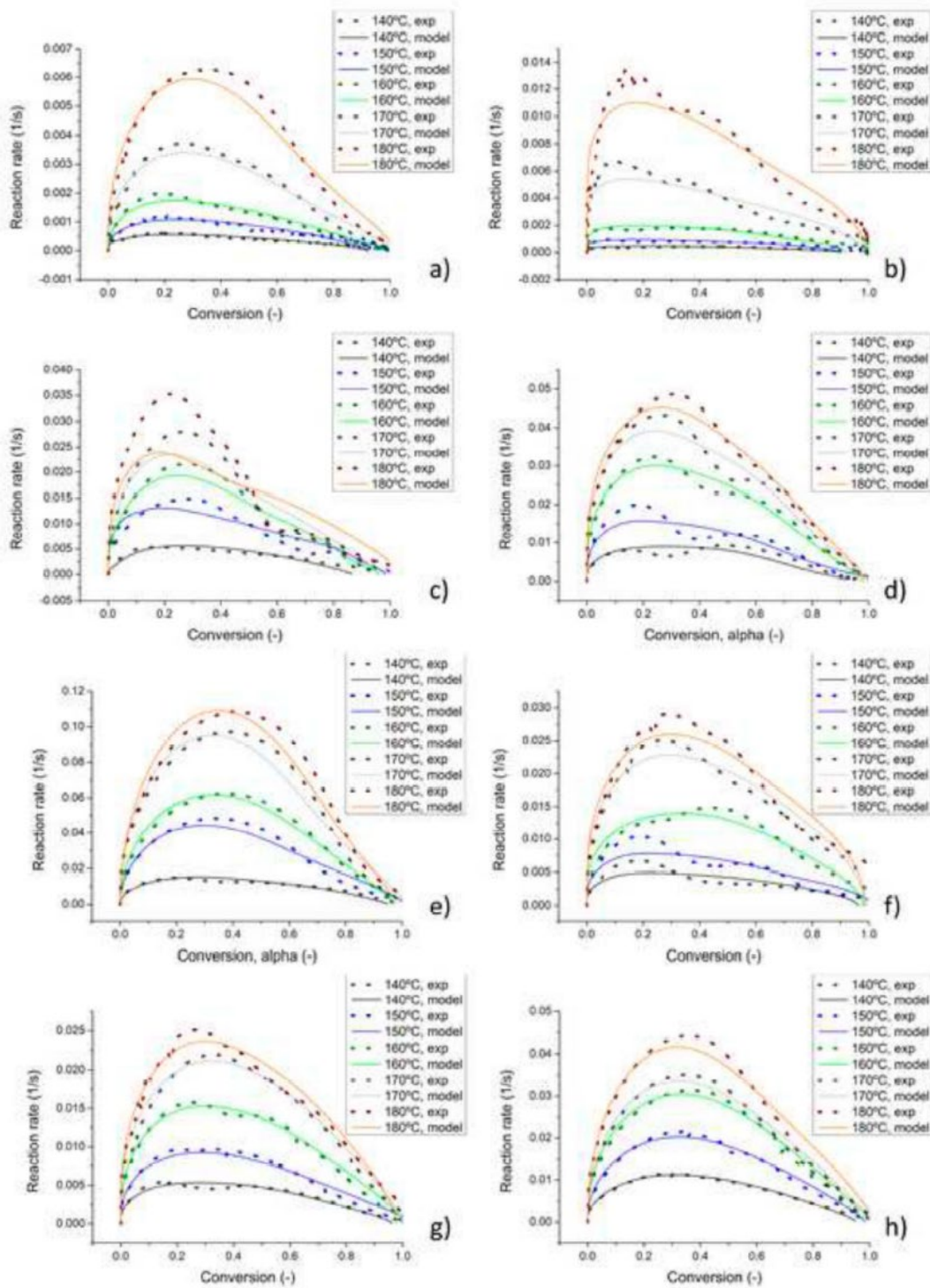


Figure 6. Comparison between model prediction and reaction rate for materials R (a), P0 (b), P1-5 (c), P1-10 (d), P1-15 (e), P2-5 (f), P2-10 (g), and P2-15 (h).

In general terms, when comparing both kinetic models, it can be said that both give a reasonable fit except for the samples with 5% of resin. This fit

improves when the model parameters are free to take any value and are not set as their mean values (e.g. in the case of the Isayev model, it presents a

Table 5. Kamal–Sourour and Isayev model constants.

Model	Material	R	P0	P1-5	P1-10	P1-15	P2-5	P2-10	P2-15
Kamal–Sourour	A_1 (s^{-1})	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_1/R (K)	0	0	0	0	0	0	0	0
	A_2 (s^{-1})	1.79E+13	5.67E+14	3.88E+07	1.34E+06	1.37E+04	8.22E+08	8.36E+07	4.38E+07
	E_2/R (K)	1.55E+04	1.72E+04	9.12E+03	7.51E+03	5.20E+03	1.02E+04	9.11E+03	8.81E+03
	m	0.415	0.169	0.306	0.436	0.552	0.483	0.393	0.615
	n	1.170	0.852	0.895	1.040	1.190	1.558	1.161	1.277
Isayev	K_0 (s^{-1})	5.99E+05	4.99E+26	5.77E+03	9.29E+01	2.50E-02	3.92E+18	1.17E+11	5.86E+05
	E_0/R (K)	1.16E+04	3.31E+04	1.07E+04	7.90E+03	6.43E+03	2.46E+04	1.65E+04	1.33E+04
	n	2.346	2.610	3.831	3.238	4.6429	3.250	3.447	4.905

much better match for P1-5, which, otherwise, presents an inferior fit at low temperatures).

When studying the Kamal–Sourour model constants in Table 5, two primary considerations can be made. First, A_1 and E_1 were considered to be 0 for simplification purposes as previously done by Deng and Isayev [30]. Second, the model parameters go changing with the amount of resin being modified and the presence or absence of non-reactive additives. For the Kamal–Sourour model, the presence of non-reactive additives means an increase of the pre-exponential factor A , which suffers a drastic drop when resin is added (between 6 and 7 orders of magnitude depending on the resin). A much subtler effect can be seen for the activation energy, but with the same

tendency. This type of change illustrates what is seen in Figures 7 and 8. In the case of the Isayev model, K increases very much when one moves from R to P0, reaching values similar to those reported by Arrillaga et al. for an NBR-peroxide system [11]. When including resins, K drops as the amount of this type of binder is increased. The activation energy follows the same path. The activation energies for R and P0 were the closest to the value reported by Arrillaga et al., which makes sense as both cases only use NBR as the binder. The activation energy also becomes smaller with increasing amounts of resin, indicating that it is easier for the reaction to happen, which agrees with the fact that these samples end their curing reactions in a shorter time.

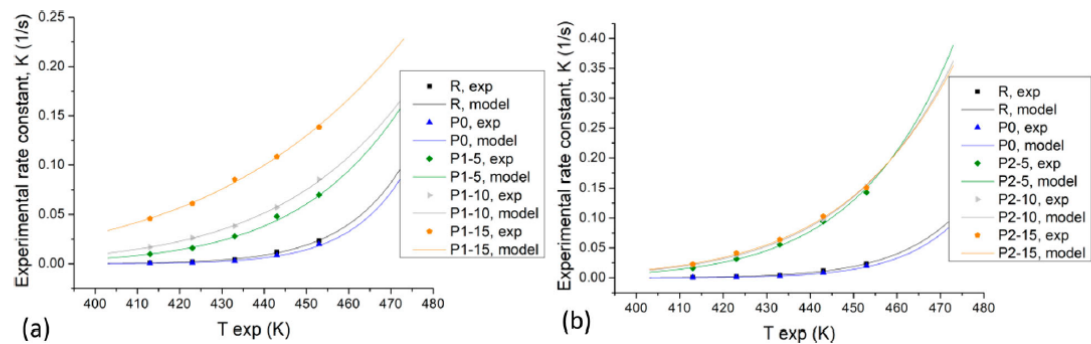


Figure 7. Comparison between the experimental and predicted values of K for the Kamal–Sourour model at different temperatures.

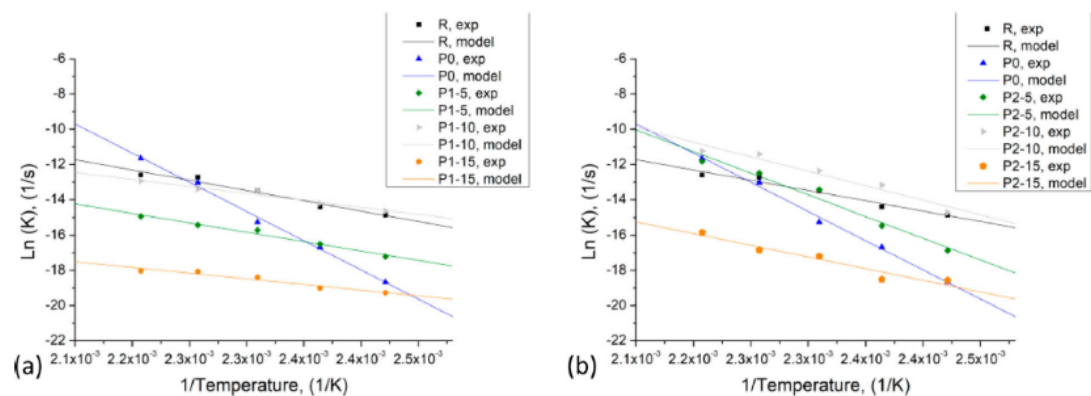


Figure 8. Comparison between the experimental and predicted values of K for the Isayev model at different temperatures.

The model parameters (m and n for Kamal–Sourour and n for Isayev) also change with the different compositions. Both Kamal parameters decrease when non-reactive additives are included and when there is an increase in the amount of resin, they become higher. This is also what happens to Isayev parameter n with resin.

Curing reaction at industrial scale

Figure 9 shows press force values indicating reaction evolution, which correlates with the second curing stage considered for the characterisation at a laboratory scale, where the reaction occurs.

As it can be seen in Figure 9(a), the rubber-based compound (P0) presented a totally different behaviour to those samples with resin as most of their binder (P1-15 and P2-15). While the first one applied force against the top former showing what is called springback (the geometric change of a piece after a deformation process finishes), the others showed the opposite behaviour. The resin started to melt and fill the pores and free spaces within the friction material, decreasing the piece's volume. This explains the force applied on the top former decreasing and the higher density that resin-based friction materials present compared to rubber-based composites [7].

By monitoring these changes, one can follow the curing until there is no change in the response the top former finds during the venting step. In parallel to what an MDR would show, at this point, the friction material has cured. The results obtained at the press correlated to those found at the laboratory. Figure 9 (b) shows the force variation during each of the venting cycles for each one of the samples tested. It can be seen that, at venting time 5, all samples come together, and the reaction they have on the top former is the same, meaning that the brake blocks were cured, at least, in an outside layer thick enough to prevent the block from changing dimensions. However, before reaching this point, each material undergoes a series

of changes. Generally, the higher the resin content has, the sooner the material gets to a force variation around 23 kN (the force variation all samples end up having in venting step 5). In addition, samples with 5% of resin present a higher springback on the second venting, which is explained by the resin melting before rubber has the time to set.

Apart from that, the graphic shows that samples with 5% of resin take longer to stabilise than P0. The two samples show an odd behaviour like they did when studying their cure kinetics. It seems that specific resin–rubber ratio presents a different curing reaction to a certain degree that needs to be further explored. Also, it appears that the reaction of resin #1 ends sooner than that of resin #2. The clearest example is the difference between P1-15 and P2-15. The sample with resin #1 presents a slight springback by venting 2, which suggests that all the resin is melted by that time from which the friction material presents the same behaviour as P1-10 or P2-10, with lower resin content. Sample P2 takes until venting 4 to reach the same point.

One more thing can be observed on samples with 10% and 15% of resin. Their force variation in Figure 9(b) is essentially the same for venting steps 4 and 5, while samples with lower resin contents are still stabilising. This minor dimensional change suggests that the friction material has cured sooner for the higher resin contents. This fact coincides with the reaction times observed at a laboratory scale on the MDR and is especially well seen in Figure 9(a) for both P1-15 and P2-15. After showing an extensive force variation during venting 1, it barely changes compared to venting steps from 2 on.

Conclusions

- At a laboratory scale, the induction times fitted the Claxton–Liska model in all cases. The induction times were different between samples, being the

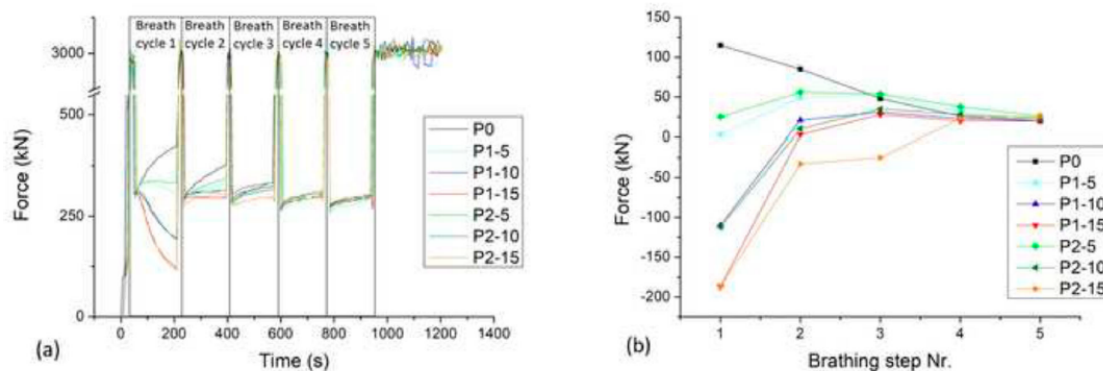


Figure 9. Graphics showing (a) the force applied by the press top former vs the pressing cycle time and (b) the force variation during each one of the venting steps of the pressing cycle.

shortest those ones of the samples containing resin. Increasing the amount of resin from 5% on did not further shorten the induction time independently of the type of resin.

- The resin with lower B-transformation time gave lower induction times at lower temperatures. At high temperatures, independently of the composition, all samples presented similar induction times.
- At low temperatures, the addition of non-reactive additives led to much longer induction times. At high temperatures, induction time values came closer for the rubber compound with and without non-reactive additives. This indicates a higher dependence of the induction time with temperature when non-reactive additives are present.
- The curing reaction curves obtained at a laboratory scale generally fitted both Kamal-Sourour and Isayev phenomenological methods. The samples with 5% of resin gave the poorest fits, followed by the rubber compound with non-reactive additives.
- A higher resin content led to shorter curing reactions, being samples with 15% of resin the ones with the lowest reaction times. The resin with lower B-transformation time (resin #1) consistently led to faster reactions.
- The curing reaction of the rubber compound was slower than that of any sample, including resin. When non-reactive additives are added to the rubber component (R), longer reaction times are obtained. Also, the curing curves fit poorly phenomenological models.
- A clear relation between temperature and the model parameters could not be established, although they do vary with it, resulting in samples with model parameters similar to their mean values presenting a better fit.
- An industrial press was used to corroborate the results obtained in the laboratory at a larger scale. Samples with 5% of resin showed a slightly different behaviour, which met the poorer model fit at a laboratory scale. Samples with higher resin contents also presented shorter curing times in the press. Finally, the lower B-transformation time effect of resin #1 leading to shorter reaction times was observed, especially when comparing samples with 15% of resin.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the help and support provided by the Quality Assurance Laboratory and the R&D Department at Knorr-Bremse Pamplona. Especially the Laboratory technicians and the prototyping and friction testing areas whose collaboration made the present research work possible.

Author contributions

Pablo Monreal: term, conceptualisation, methodology, investigation, data curation, resources, writing original draft. Laura Ciérvide, Maite Idareta, and Raúl Orzanco: investigation. Isabel Clavería: term, writing reviewing and editing, supervision.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to legal or ethical reasons.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

ORCID

Isabel Clavería Ambroj  <http://orcid.org/0000-0003-4230-7900>

References

- [1] Gerlici J, Lack T. Rail vehicles brake components test bench utilisation. *Appl Mech Mater.* 2013;486:379–386. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.486.379.
- [2] Smales H. Friction materials—black art or science? *Proc Inst Mech Eng Part J Automob Eng.* 1995;209(3):151–157. doi:10.1243/PIME_PROC_1995_209_200_02.
- [3] Bijwe J. Composites as friction materials: recent developments in non-asbestos fiber reinforced friction materials? A review. *Polym Compos.* 1997;18(3):378–396. doi:10.1002/pc.10289.
- [4] Wasilewski P. Full-scale dynamometer test of composite railway brake shoes – study on the effect of the reinforcing fibre type. *Acta Mech Autom.* 2018;12(3):204–208.
- [5] Nawangsari P, Jamasri J, Rochardjo HSB. Effect of phenolic resin on density, porosity, hardness, thermal stability, and friction Performance as a binder in non-asbestos organic brake pad. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2019;547:012012. doi:10.1088/1757-899X/547/1/012012.
- [6] Yang H, Luo R, Han S, et al. Effect of the ratio of graphite/pitch coke on the mechanical and tribological properties of copper-carbon composites. *Wear.* 2010;268(11–12):1337–1341. doi:10.1016/j.wear.2010.02.007.
- [7] Saffar A, Shojaei A. Effect of rubber component on the performance of brake friction materials. *Wear.* 2012(274-275): 286–297. doi:10.1016/j.wear.2011.09.012.
- [8] Cardona F, Kin-Tak AL, Fedrigo J. Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties. *J Appl Polym Sci.* 2012;123(4):2131–2139. doi:10.1002/app.34719.
- [9] Takeichi T, Kawauchi T, Agag T. High performance polybenzoxazines as a novel type of phenolic resin. *Polym J* 2008;40(12):1121–1131. doi:10.1295/polymj.PJ2008072.

- [10] Cox R. Chapter 9 Phenolic resins. In: Engineered tribological composites. Book News Inc. Portland: SAE; 2012. p. 183–199.
- [11] Arrillaga A, Zaldua AM, Atxurra RM, et al. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. *Eur Polym J*. 2007;43(11):4783–4799. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.08.024.
- [12] Liu Y, Liu S-W, Li Z-Q, et al. Curing kinetics of allyl phenolic resin. *Dongbei Daxue Xuebao J Northeast Univ*. 2012;33:551–554.
- [13] Sun J, Zhu XF, Wang XB, et al. Curing kinetics of phenol formaldehyde resin modified with sodium silicate. *Appl Mech Mater*. 2012;184–185:1471–1479. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.184-185.1471>.
- [14] Curing kinetics of phenol-formaldehyde resins. Thermal Analysis Application No. UC 193. Application published in METTLER TOLEDO Thermal analysis UserCom 19.
- [15] Bijwe J, Nidhi, Majumdar N, Satapathy BK. Influence of modified phenolic resins on the fade and recovery behavior of friction materials. *Wear*. 2005;259(7–12):1068–1078. doi:10.1016/j.wear.2005.01.011.
- [16] Nidhi, Bijwe J, Mazumdar N. Influence of amount and modification of resin on fade and recovery behavior of non-asbestos organic (NAO) friction materials. *Tribol Lett*. 2006;23(3):215–222. doi:10.1007/s11249-006-9055-2.
- [17] Cox R. Chapter 3 Sliding wear. In: Engineered tribological composites. Book News Inc. Portland: SAE; 2012. p. 33–59.
- [18] Weintraub MH, Bernard JP. Chemical and functional responses to brake lining cure variations. *SAE Trans*. 1968;77:1466–1473.
- [19] Budiono HS, Surojo E, Muhayat N, et al. Effect of post curing method on flexural strength of composite friction brake. *MATEC Web Conf*. 2018;159:02008. doi:10.1051/mateconf/201815902008.
- [20] Chen ZN, Ding QJ, Zhao CS. Studies on cure kinetics of epoxy friction material for ultrasonic motor. *J Nanjing Univ*. 2010;46(1):41–46.
- [21] Shojaei A, Abbasi F. Cure kinetics of a polymer-based composite friction material. *J Appl Polym Sci*. 2006;100(1):9–17. doi:10.1002/app.22465.
- [22] Claxton WE, Liska JW. Calculation of state of cure in rubber under variable time-temperature conditions. *Rubber Age*. 1964;95(2):237.
- [23] Calado VMA, Advani SG. Thermoset resin cure kinetics and rheology. In: Davé RS, Loos AC, editors. *Processing of composites*. Cincinnati/Munich: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; 2000. p. 32–107.
- [24] Abliz D, Artys T, Ziegmann G. Influence of model parameter estimation methods and regression algorithms on curing kinetics and rheological modelling. *J Appl Polym Sci*. 2017;134(30):45137. doi:10.1002/app.45137.
- [25] ASTM E2070-13. Standard test method for kinetic parameters by differential scanning calorimetry using isothermal methods. West Conshohocken (PA): ASTM International. 2013. www.astm.org (last accessed January 2021).
- [26] Kamal MR, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym Eng Sci*. 1973;13(1):59–64. doi:10.1002/pen.760130110.
- [27] Isayev AI, Deng JS. Nonisothermal vulcanization of rubber compounds. *Rubber Chem Technol*. 1988;61(2):340–361. doi:10.5254/1.3536192.
- [28] Hills DA. *Heat transfer and vulcanization of rubber*. London: Applied Science Publishers; 1970.
- [29] Kruželák, J.; Sýkora, R.; Hudec, I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. *Chem Pap*. 2016, 70 (12):1533–1555.
- [30] Deng JS, Isayev AI. Injection molding of rubber compounds: experimentation and simulation. *Rubber Chem Technol*. 1991;64(2):296–324. doi:10.5254/1.3538560.

ARTÍCULO 2: Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes. Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear

El **objetivo** de este artículo es completar la caracterización de los materiales de fricción cuya reacción de curado se evaluó en el artículo 1. En este caso, la caracterización engloba propiedades mecánicas, de fricción en banco de escala 1:1 y del mecanismo de desgaste por microscopía SEM.

Se produjeron zapatas de frenos con las proporciones de resina-caucho NBR mencionadas en el artículo 1:

- Material de fricción con caucho NBR y 0% de resina.
- Materiales de fricción con caucho NBR y 5%, 10% y 15% de resina fenólica 1.
- Materiales de fricción con caucho NBR y 5%, 10% y 15% de resina fenólica 2.

Estas zapatas mostraron unas propiedades mecánicas mejoradas cuanto mayor era el contenido en resina, como se recoge en la bibliografía: mayor dureza, mayor densidad, mayor resistencia a compresión y módulo de Young, así como una mayor resistencia a cizalladura. En cuanto a su comportamiento en fricción, las zapatas se ensayaron en un dinamómetro de escala 1:1 donde se sometieron a un rodaje inicial, una secuencia de frenadas a varias velocidades, cargas y fuerzas de frenado tanto en seco como en condiciones de humedad, para posteriormente someterse a una frenada de mantenimiento que simula perfiles de ruta de descenso (freno sostenido en el tiempo) y a un ciclo drástico de frenadas a alta temperatura. También se evaluó el estado de las zapatas a intervalos regulares del ensayo y su desgaste. Al igual que durante el análisis del curado, ambas zapatas con un 5% de resina mostraron resultados diferentes a lo esperado. Presentaron una fricción muy elevada tanto en seco como en húmedo para la práctica totalidad de velocidades iniciales y de fuerzas de frenado. También presentaron una marcada incidencia de *metal pick-up*, donde las zapatas capturaron metal en forma de inclusiones metálicas en su superficie de un tamaño significativo.

Se observaron diferentes modos de fallo (grietas térmicas, delaminaciones, surcos en la superficie de fricción, etc.) en función del porcentaje de resina tras la frenada de mantenimiento. En cuanto a los modos de desgaste, no se pudieron evidenciar de manera clara diferencias significativas en función del contenido en resina a través de microscopía SEM, salvo en el caso con 0% de resina, la única muestra que no mostró una capa de transferencia de material bien establecida.

Aportaciones:

- Las composiciones con 5% de resina fenólica potencian la fricción con respecto a otras composiciones en los aglomerantes. Esta proporción debe evitarse salvo que se persiga el desarrollo de zapatas de muy alto coeficiente de fricción (*KK*) para aplicaciones muy concretas. De ser éste el caso, además, deberá prestarse especial atención al estado de las zapatas en condiciones de humedad, dado que es más probable que presente inclusiones metálicas que pueden perjudicar tanto la rueda como la propia zapata.
- Cantidades crecientes de resina fenólica conducen a mayores desgastes de las zapatas en ensayos con actuadores y ruedas reales. También conllevan una menor estabilidad del coeficiente durante la frenada de mantenimiento y una menor aparición de grietas térmicas y *metal pick-up* en las zapatas.

Pablo Monreal¹

Department of Mechanical Engineering,
University of Zaragoza,
Zaragoza 50018, Spain;
R&D Department,
ICER Rail Knorr-Bremse,
Pamplona 31013, Spain
e-mail: 785110@unizar.es

Neil Harrison

Department of Friction Testing,
Knorr-Bremse Rail Services,
Manchester M8 0GF, UK
e-mail: neil.harrison@knorr.bremse.com

Eduardo Perez-Costarrosa

R&D Department,
ICER Rail Knorr-Bremse,
Pamplona 31013, Spain
e-mail: Eduardo.PerezCostarrosa@knorr.bremse.com

Miguel Zugasti

R&D Department,
ICER Rail Knorr-Bremse,
Pamplona 31013, Spain
e-mail: Miguel.Zugasti@knorr.bremse.com

Alberto Madariaga

R&D Department,
ICER Rail Knorr-Bremse,
Pamplona 31013, Spain
e-mail: Alberto.madariaga@knorr.bremse.com

Isabel Clavería

Department of Mechanical Engineering,
University of Zaragoza,
Zaragoza 50018, Spain
e-mail: iclaver@unizar.es

Full-Scale Dynamometer Tests of Composite Railway Brake Shoes: Effect of the Resin-Rubber Ratio on Friction Performance and Wear

Designing a friction material for a brake system entails considering the effects of each constituent and the interactions that they may present between them. In the present work, a characterization of the influence of the resin-rubber ratio in a brake block material is carried out. Railway brake shoes were produced and tested in a full-scale railway dynamometer in demanding conditions. The brake blocks had also their physical and mechanical properties tested. The progressive addition of resin was proven to heavily affect the friction level in dry and wet conditions. Interestingly, the use of 5% of resin showed significantly higher friction in wet conditions. This composition also presented a more severe metal pick-up. The nature of the binder also affected wear-rates (which were lower for lower resin contents) and the wear mechanism. The sample using only rubber presented thermal cracks and heavier delamination as specific failure modes. Differences in the microstructure of the friction materials were observed depending on the binder. About 5% of resin appears as a very interesting choice to avoid friction loss in wet environments without incurring high wear-rates, as long as metal pick-up is diminished by different means. Otherwise, 100% of rubber as a binder grants the instantaneous friction stability that is often threatened by thermal fade. [DOI: 10.1115/1.4053091]

Keywords: brakes, friction, polymeric additives, sliding, surface fracture cracking, third bodies, wear, wear mechanisms

1 Introduction

Friction materials usually include products for very different applications. Even within the brake industry, there are many fields to cover, which require a large range of properties. From automotive to the railway, friction materials for brake applications are often composites consisting of a polymeric matrix that keeps the rest of the constituents together and allows them to carry out their tasks. This type of composition allows the design of very distinct friction materials that can fulfill the specified requirements and that usually relate to wear resistance, friction stability independently on the testing conditions, good thermal resistance, good mechanical properties, and a non-aggressive behavior on the wheel/disc. Unfortunately, the ideal friction material does not yet exist, and compromises have to be found, for instance between the brake wear and the rotating part (brake disc, wheel, etc.) wear or between high friction in wet conditions and incidences such as metal pick-up. This is why a detailed friction material formulation design is of great help when engineering a new brake.

The friction material formulation is usually referred to as a “sealed field” since information is often kept a secret by manufacturers and part of their know-how. There is not much complete information available on the effects and interactions of each of the agents taking part in the composition of a brake friction material. Rather than publishing it, formulators will keep this knowledge within their companies as a trade secret [1]. This type of know-how is not typically patented and often translates into market shares and commercial advantages with respect to direct competitors. So much so that friction material formulation has been labeled as a “black art” more than a science [2].

This non-abundance of information finds itself accentuated in the case of friction materials destined for railway applications. There are recent works researching the effect of raw materials on automotive friction materials [3] and many of the articles published reported having tested friction materials in standard, reduced-sized test equipment such as Krauss machines, following the standard regulation test ECE R-90 [4–7]. This kind of test is widely used for the automotive sector, but for the railway sector, the scale and the test parameters are different. Although approximations can be made, this means that railways cannot fully benefit from all the research done in Krauss machines. As for the railway sector, it often receives this type of findings with a certain delay, and this also applies to the regulation of aspects such as particle emissions [8], which is a topic drawing increasing attention due to these

¹Corresponding author.

Contributed by the Tribology Division of ASME for publication in the JOURNAL OF TRIBOLOGY. Manuscript received September 11, 2021; final manuscript received November 5, 2021; published online December 14, 2021. Assoc. Editor: Yi Zhu.

particles' potential environmental and health issues [9]. In relation to the translation of findings needed from the automotive industry into the railway sector, some studies have been conducted at a laboratory scale [10,11]. Nevertheless, it is always relevant to test the effects of diverse parameters in a full-scale railway test rig or, better yet, in field tests that can represent the service operation conditions [12–14].

An example of an important area in the friction material sector is the effect of binders on wear and performance. Binders are one of the four main categories of raw materials used in friction material manufacture are usually divided into, where fillers, friction modifiers, and reinforcements are the remaining three categories [15]. Two of the most commonly used binders are rubbers and resins. They have been reported to directly affect the curing or hardening process of friction materials [16], as well as their wear, recovery, and fade behavior [17,18]. Specifically, phenolic resins have been found to increase hardness and tensile strength and decrease the porosity (thereby increasing the friction material's density) [19]. In addition, phenolic resins have been reported to increase the friction coefficient at moderate temperatures and, in concordance to what happens when replacing phenolic resin with rubber [17], phenolic resins increase the wear resistance, while it decreases with higher contents of cashew nut shell liquid (CNSL) [20]. The effects of phenolic resin have also been characterized in pad-on-disk tests when in combination with other resins [21]. It was observed that the friction stability did not vary depending on the resin, but on the presence of aramid pulp, unlike the thermal stability which was enhanced when using a modified phenolic resin. As for rubber, many different variants are used in friction material manufacture, among them, styrene-butadiene rubber [16], nitrile butadiene rubber, carboxyl nitrile butadiene rubber [22], or even reclaimed tire rubber [23]. Typically, a decrease of the mechanical properties (such as the tensile or compressive modulus) of the resulting friction material can be expected from the use of higher amounts of rubber. On the other hand, rubbers bring higher conformability and higher flexibility and damping properties. With regards to friction behavior, a higher friction coefficient and better fade and recovery with high sliding forces can be expected when using a chase-type friction tester, in which a sample of material rubs against a simulated brake drum in determined conditions of speed, temperature, or load. These effects have been linked to the viscoelastic response of rubber-based friction material to the sliding speed [17].

The present research work was intended to characterize the contribution of phenolic resins and the rubber component in the form of nitrile butadiene rubber (NBR) to the friction and wear properties of the resulting friction materials. The characterization studies were carried out for two very similar phenolic resins, so significant conclusions could be drawn on the effect of the phenolic resin content and its ratio to the rubber component. The study could have been run with just one phenolic resin, but two were selected to corroborate the data and results obtained. These materials were processed into railway brake blocks and were tested in a full-scale railway dynamometer. This allowed the research group to evaluate the contribution of these raw materials specifically. The characterization of friction materials consisted of physical, mechanical, and friction tests. The friction test program used entailed a list of testing

conditions proposed by the International Union of Railways (UIC) [24] and the European Railway Agency (ERA) [25]. Within this work, the limits of the binders were explored by studying wear-rates, wear mechanisms, and failure modes. The friction tests included the assessment of aspects such as metal pick-up [26]. Finally, to complete the wear mechanism characterization, SEM analyses were performed on the brake shoes after the test so the creation of debris and its structure could be addressed.

2 Materials and Methods

2.1 Preparation of Samples. Two similar phenolic resins were used in this research work. This allowed the repetition of each case of resin-rubber ratio and conformed a way to assure the repeatability of the friction and wear data of the resulting friction materials. As shown in Table 1, the two resins were similar in apparent density and hexamine content, which is important from the formulation point of view. Flow distances (the distance a resin tablet flows under specified conditions before setting) were slightly different as well as the B-transformation times (the time at which a resin cures at 150 °C and under specified conditions on a heated test plate). In this case, these differences should not translate into significant differences in friction as it has been previously reported [27]. In addition, infrared spectroscopy analysis was carried out to further characterize both resins and rubber.

The compositions of the different samples tested are collected in Table 2. All samples presented the same binder-additive ratio. The additive fraction is composed of typical raw materials to be found in the friction material manufacture sector. Among others, the following were used: steel fibers, which is the most widely used metallic fiber in friction materials [28] and which can show influence on the wear resistance of the final friction material [29]; barite, which constitutes a very common filler [15] that influences both the wear behavior and the friction performance of friction materials [30]; magnesium oxide, which can affect the roughness of the friction material [31]; and zircon, whose inclusion in brakes often means a significant effect on the friction level, the roughness of the sliding surfaces, and amplitude of the friction oscillation, especially depending on the size of the zircon particles [32]. Further details on the composition of the samples can be shared upon request. As for the binder fraction, two series of samples were prepared with either resin. Samples with denominations starting with M1 used resin 1 and those starting with M2 used resin 2. Also, the ratio of rubber-resin varied for the different samples: material M0 used no resin and the rest found their rubber content decreased in favor of each resin. This way, the final number on the denomination of samples reflects the percentage of resin included in them. So, an increasing resin content means a decreasing rubber content and, therefore, a higher resin-rubber ratio.

The different raw materials were mixed for 2 min in a laboratory-scale dry disperser consisting of a cylindrical steel container with a four-bladed rotor at its bottom. The steel container had a 30 cm radius and was 45 cm deep. The mixes were hot-molded for 10 min (material M0 used 20 min) into blocks with dimensions 320 mm × 80 mm × 60 mm. The green blocks were cured in a batch oven at 145 °C for 12 h. Finally, a groove was machined at the center of the blocks.

2.2 Characterization of Friction Materials and Friction Tests. Samples were taken from the different friction materials produced and then tested both physically and mechanically following the procedures reported in previous publications [27]. The shearing test (measuring the force required to take the friction material off the backing iron) used a 30 T MEGA hydraulic press equipped with a manometer. The hardness of the friction materials was tested in a Centaur HR-150 Rockwell durometer according to ISO 2039–2. Density values were collected in an Alfa Mirage SD-200 L densimeter following ISO 1183. The maximum compression load required for a probe of friction material to break was determined

Table 1 Resin properties

Characteristic	Resin 1	Resin 2
Type	Novolak with hexamine	Novolak with hexamine
B-transformation time at 150 °C (s)	40	105
Flow distance (mm)	20	30
Apparent density (g/cm ³)	400	400
Hexamine content (%)	8–10	8–10

ARTÍCULO 2: Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes. Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear

Table 2 Sample compositions (mass percentage, w/w)

Compound	M0 (%)	M1-5 (%)	M1-10 (%)	M1-15 (%)	M2-5 (%)	M2-10 (%)	M2-15 (%)
Rubber	17	12	7	2	12	7	2
Resin 1	–	5	10	15	–	–	–
Resin 2	–	–	–	–	5	10	15
Nonreactive additives	83	83	83	83	83	83	83
Total	100	100	100	100	100	100	100

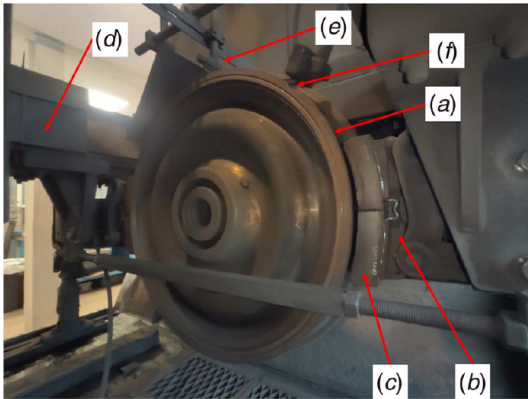


Fig. 1 Full-scale railway dynamometer

in a Shimadzu AGS-X 50 universal testing machine following ISO 604. The SEM analysis was carried out on a HITACHI S4800 scanning electron microscope with an Oxford EDX detector, and the same zone of the block's surface was analyzed for all friction materials.

As for this microscopy analysis, a general identification of the different phases was conducted to rule out possible differences in the friction tests that could be due to different distributions of additives throughout the polymeric matrixes. To achieve this, samples cut-off the tested brake blocks and the section not affected by the test was observed. No significant differences were reported. Within the [Supplementary Material](#) on the ASME Digital Collection (1. Microstructures of materials (a) M2-5 and (b) M2-10), some raw materials in friction materials can be seen as examples.

As for the friction tests, the seven friction materials were characterized in a Schenk full-scale railway brake dynamometer. The test setting and procedure followed those of previously published research works [27], although the dynamometer test program was longer and more demanding, based on the specification shown in UIC Leaflet 541-4, 4th edition. A briefing is shown in the [Supplementary Material](#) on the ASME Digital Collection (2. Briefing of the test conditions used in the friction test procedure). The test program presented different phases, each one of which consisted of a series of brake applications characterized by the features shown in the [Supplementary Material](#) on the ASME Digital Collection.

An image of the railway dynamometer is shown in Fig. 1. The rotating part in the tests performed was an ER7 steel wheel with a diameter of 870 mm, and the fixed part was a pneumatic actuator to which the brake block holders were attached. One brake shoe (320 mm × 80 mm × 60 mm) of each material was friction tested. The block (c) was placed in the holder (b) and was pressed against the wheel (a) during the brake application. Torque measurements were carried out with a load cell-associated with the dynamometer frame (d). The wet conditions used a total amount of water of 14 L per wheel and hour, and a system of sprays (e) applied the water pouring on the wheel tread. Also, the wheel tread temperature was measured with three contact thermocouples (f). A bedding-in process was set as the initial phase and run at constant conditions. It consisted of a number of conditioning stops (with a minimum of 20) that created a contact surface between the different brake shoes and the wheel that was over 90% of the block's area. Each brake application was repeated at least twice. The brake stops, which are defined by their initial conditions, consist of the application of the brake until the wheel has totally stopped. The only exception is the drag brake stop, where the dynamometer motor keeps the wheel at a constant speed of 70 km/h for a determined time interval (2040 s). This specific brake application is to simulate braking events such as a downhill railway profile, where a train will use its brakes for a certain time at a relatively constant speed.

Also, recovery percentages were calculated as shown in Eqs. 1 and 2 [33]:

$$\text{– Drag brake recovery (\%)} = \frac{\mu_F}{\mu_D} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{– Thermal phase recovery (\%)} = \frac{\mu_H}{\mu_F} \cdot 100 \quad (2)$$

where μ_D is the average friction for each material at high speeds and high braking forces during phase D, μ_F during phase F, and μ_H during phase H. This way, for each the drag brake and the thermal phase, both the previous and the next phases are considered in the calculation of recovery.

3 Results

3.1 Physico-Mechanical Characterization. A physico-mechanical characterization was performed to check for the reported effects of the different proportions of resin and rubber on the final friction material. Results are shown in Table 3.

It was found that samples with higher amounts of resin presented higher densities and higher mechanical strength [17,19], which

Table 3 Results of the physico-mechanical characterization of the friction materials tested

Property	M0	M1-5	M1-10	M1-15	M2-5	M2-10	M2-15
Shear test (kg/cm ²)	35	47	49	57	45	48	50
Density (g/cm ³)	2.27	2.44	2.50	2.57	2.33	2.46	2.51
Hardness (HRX)	55 ^a	70	86	110	42	95	102
Maximum load at failure (MPa)	12	19	74	175	35	94	200

^aThe hardness value for sample M0 is given in Shore D scale.

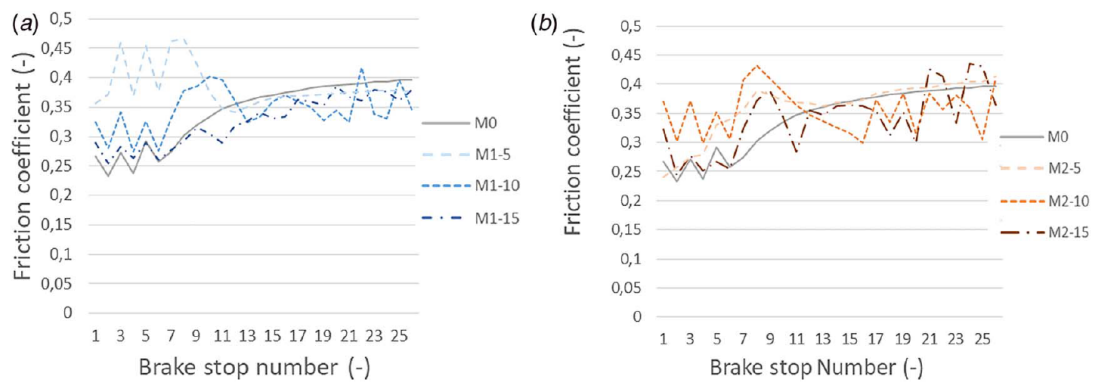


Fig. 2 Average friction coefficient per brake stop in chronological order during phase A for (a) resin 1 samples and (b) resin 2 samples

have mainly been linked to the higher flexibility of rubber and weaker interface rubber particles. These improved mechanical characteristics were shown by increasing hardness values, increasing shear forces required to take the friction material off the backing iron, and the compression load required for a probe of material to break. In addition, it was confirmed that the two phenolic resins do not bring significant differences when it comes to mechanical properties [27].

3.2 Friction Characterization. With regards to the friction behavior of samples, it was found that at the end of phase A, all samples reached a similar friction level as can be seen in Fig. 2. The first six brake applications in phase A help check the friction level before the brake shoes have their surface totally conditioned in the same way (brake stops 7–26) prior moving onto the next phases of the test. This is an important step as it helps one see the stability of the material with non-changing braking conditions as well as to create a common thermal history for all samples so differences in friction caused by this are avoided [21].

It was seen that regardless of the binder composition, the friction tendency over the conditioning stops was to rise to more or less stable values between 0.35 and 0.4 approximately. However, the nature of the binder did have a significant effect on the oscillation of the friction coefficient during brakes at constant conditions (conditioning). This has been reported to happen in different types of brakes such as paper-based materials [19]. Samples with 5% or no resin presented a very much less varying friction coefficient, which would reach maximum oscillations of 0.1 in the cases of M1-10, M2-10, and M2-15. Samples with higher rubber content present lower wear-rates and a better ability to form thicker transference layers. It is thought that these two aspects help those brake blocks with higher rubber contents to present a more homogeneous contact surface over the successive stops, leading to less variation of friction values over the successive stops. On the other hand, resin-based brakes wear faster and their contact surface changes more rapidly, giving slightly different friction coefficients for consecutive braking applications. This is in concordance with rubber-based friction materials presenting lower fades (which is another form of more stable friction) or better damping properties due to their higher elasticity [33].

With regards to the friction level, a similar pattern on samples with both resins was noticed. The average results shown in Fig. 3 consider various, different brake stops at different conditions of simulated mass, temperature, etc. and classify their averages depending on the initial speed (Figs. 3(a) and 3(b)) and the braking force (Figs. 3(c) and 3(d)) This allows one to observe the overall effect of speed and braking force on the friction performance. The scatter bars represent the standard deviation of the

results and will sometimes show high values because when studying the dependence of friction with a given parameter (for instance initial speed, Figs. 3(a) and 3(b)), brake stops with other different characteristics that also affect the coefficient (such as the braking force) are assessed together. The measuring devices also contribute to the deviation or spread presented by the results. For the dyno test, an expanded uncertainty ($k=2$, 95% confidence) of 0.128% is reported. Typically, in dry conditions, higher contents of resin led to lower friction coefficient as previously reported [19], while increasing amounts of rubber provided higher friction [17]. This was especially noticeable when representing the friction coefficient with the brake application force (Figs. 3(c) and 3(d)) since friction remained relatively stable for all friction materials at the different testing conditions. When comparing friction coefficients in a wet environment as a function of initial speed, M1-5 and M2-5 presented significantly higher friction than the other materials at high speeds (100 and 120). However, this will need further research to be confirmed as a general happening or an isolated kind of behavior in wet conditions, as scatter bars for M0 and friction materials with 5% of resin overlapped in dry conditions. Further study on the specific crosslinking reaction during the binder system hardening is proposed to be pursued with regards to shedding some light on this particular result.

With regards to the dependence of friction coefficient with the maximum temperature reached the wheel tread, the nature of the binder had also a certain level of influence. Graphs showing the friction coefficient with the temperature were included as [Supplementary Material](#) on the ASME Digital Collection (3. Average friction coefficient per brake stop versus the maximum temperature reached for samples using (a) resin 1 and (b) resin 2.). The friction materials tested tended to show thermal fade to some degree. Fade is the loss of friction at high temperatures, and it is a phenomenon known to affect friction materials using resin in their formulations between 300 °C and 400 °C [34]. This is the temperature range where differences are more clearly seen in the present work. All samples showed relatively similar friction in the range of 100–150 °C, but when studying friction over 300 °C, samples with 10% and 15% of resin gave the lowest friction (around 0.3, in some cases even lower) and presented a fade over the 20%. Samples including 5% or no resin showed more dispersion and slightly higher friction around 0.35. Nevertheless, they all ended up giving closer results over 430 °C.

As for the drag brake application, comments can be made with regards to the fade and the evolution of the instantaneous friction coefficient during this phase, as it entailed braking at very high temperatures for a longer time. A graph showing this information can be found in Fig. 4, and friction and temperature profiles are shown to be relatable to those in literature when studying the influence of temperature on friction [35]. In this graph, samples are not

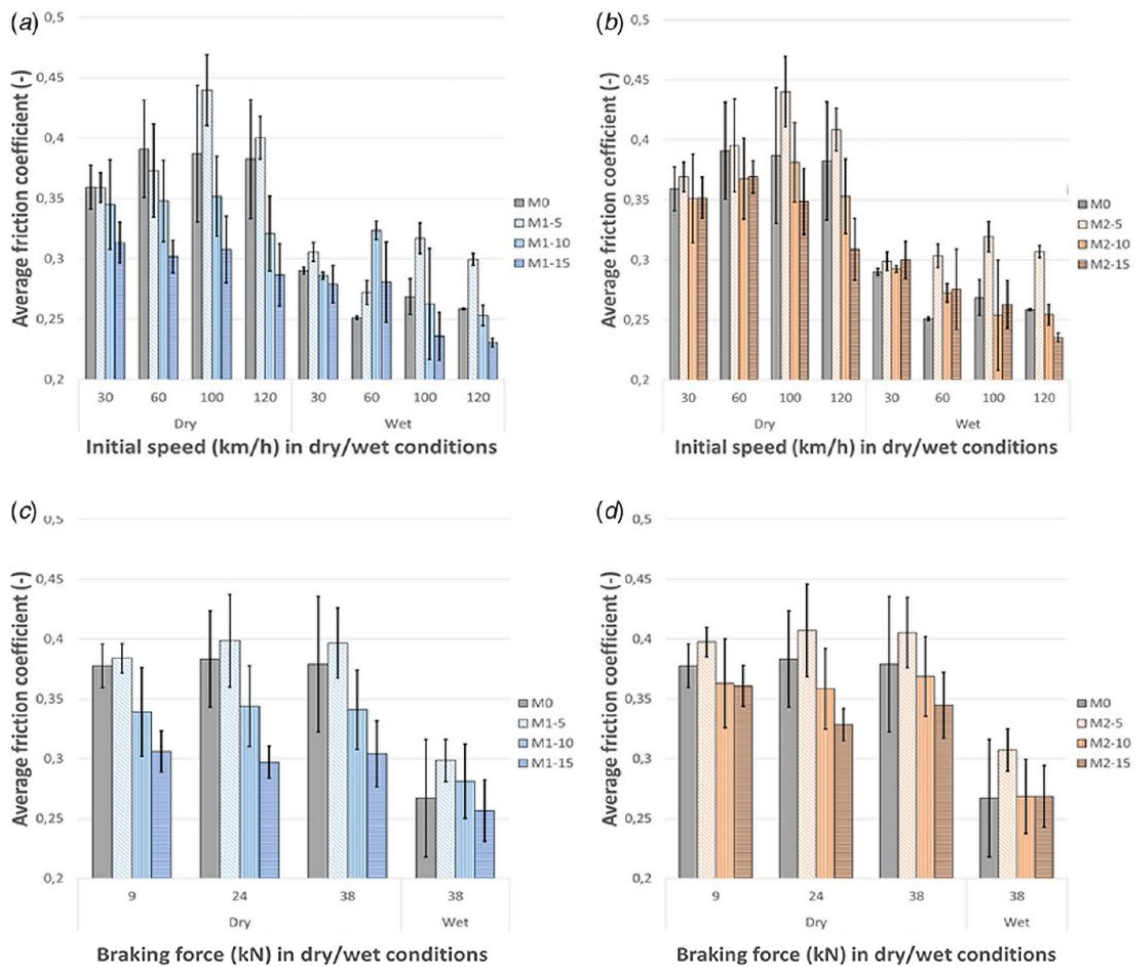


Fig. 3 Variations of the average friction coefficient with (a) initial speed for samples using resin 1, (b) initial speed for samples using resin 2, (c) braking force for samples using resin 1, and (d) braking force for samples using resin 2

shown individually due to the dispersion of the instantaneous coefficient. This is caused by the fact that, while the rest of the test phases consist of different brake applications repeated, only one drag brake application is carried out per test, given the heavy wear the block suffers over this phase. Thus, for studying this phase, an average friction coefficient was calculated for those samples including the same amounts of resin (M1-5 and M2-5, for instance, show together under the label 5%).

On the drag brake application, a three-stage friction coefficient evolution was observed, which was related to the temperature affecting the binder system of the block (resin-rubber). First, depending on the amount of resin, the initial friction was higher or lower. The more resin in the composition, the lower the friction. After this first stage, the fade was evidenced and friction started to drop for all materials when temperatures around 200 °C were reached on the wheel tread (except for M0, which started losing friction at higher temperatures). Once again, samples with higher amounts of resin dropped to lower friction levels and they did so at lower times. Finally, a third stage consisted of an increment of friction to values around 0.35 (0.4 in the case of the sample using 0% of resin) when the temperature reached values around 350 °C as reported in small-scale tribometer studies [35]. In the present work, this was corroborated and a clear relation between the resin content and the fade behavior was shown for railway brake blocks.

After a friction material has experienced fade, the return to the original friction values is referred to as recovery [34]. In this

research, this parameter was calculated as shown in Eqs. (1) and (2), and the results are collected in Fig. 5. It can be observed that no clear effect caused by the resin content can be found in recovery before and after the thermal phase any further than a slight decrease. All friction materials containing resin showed around 100% recovery within a plus-minus 5% range. On the contrary, the recovery % evolution before and after the drag brake indicated that this parameter becomes closer to 100% with increasing amounts of resin. This tendency could be explained by the status of the blocks' friction surface as is pointed out later on in relation to Fig. 7.

3.3 Wear and Block Integrity. Average wear-rates for different phases of the friction test are shown in Fig. 6. The scatter bars show the standard deviation, and the wear values used to calculate the wear-rates were obtained by weighing the blocks at determined times over the test. The measuring device (digital scale) also contributes to the deviation or spread presented by the results. For the scale, a maximum expanded uncertainty ($k=2$, 95% confidence) of 0.043 g is reported. It can be concluded that higher contents of resin led to higher wear-rates in most cases, although comments can be made in this regard. Wear of composites including NBR had been found to be lower than for materials only using resin [22]. Different tendencies and increments in wear are shown between the resin contents for each friction test phase. Phases A, B, and C were the first ones and, among other characteristics,

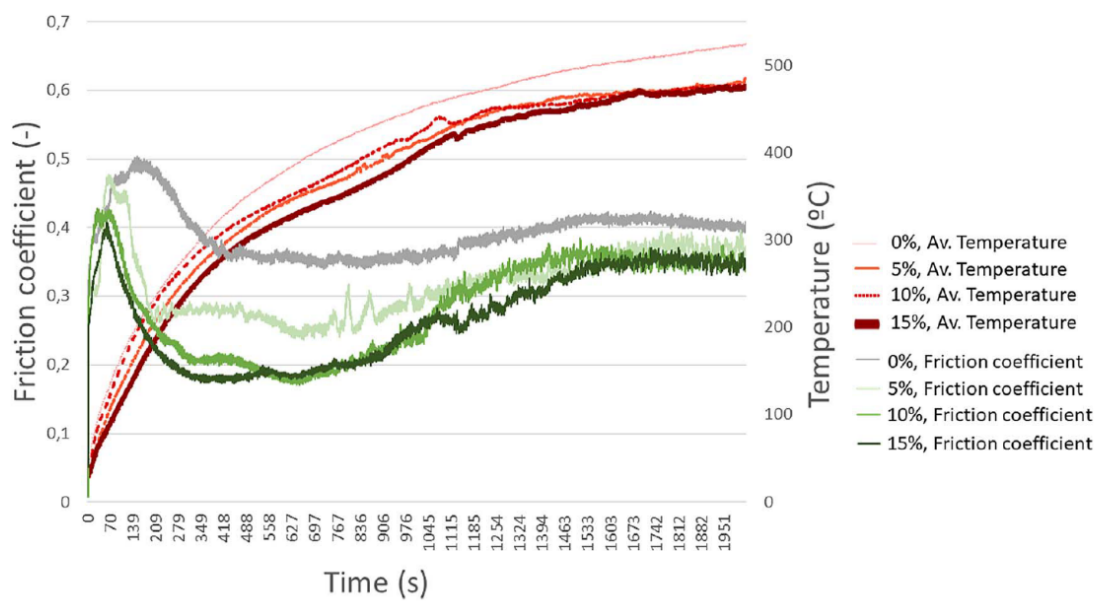


Fig. 4 Instantaneous coefficient of friction and average temperature of the wheel tread during the drag brake application (phase E) for each amount of resin

they mainly entailed low loads (2.5 tons in most brake applications). This explains the wear-rates being lower than for other phases. In this case, almost a linear relation between the resin content and the wear-rate could be observed. These conditions changed when moving on to phases D and E. Even though these phases comprised

fewer brake applications, high loads and higher braking forces were applied. Also, the drag brake showed in this group of phases. These differences led to much higher wear-rates, and the tendencies were modified, as well. At these more demanding conditions, materials including any amount of resin presented significantly higher

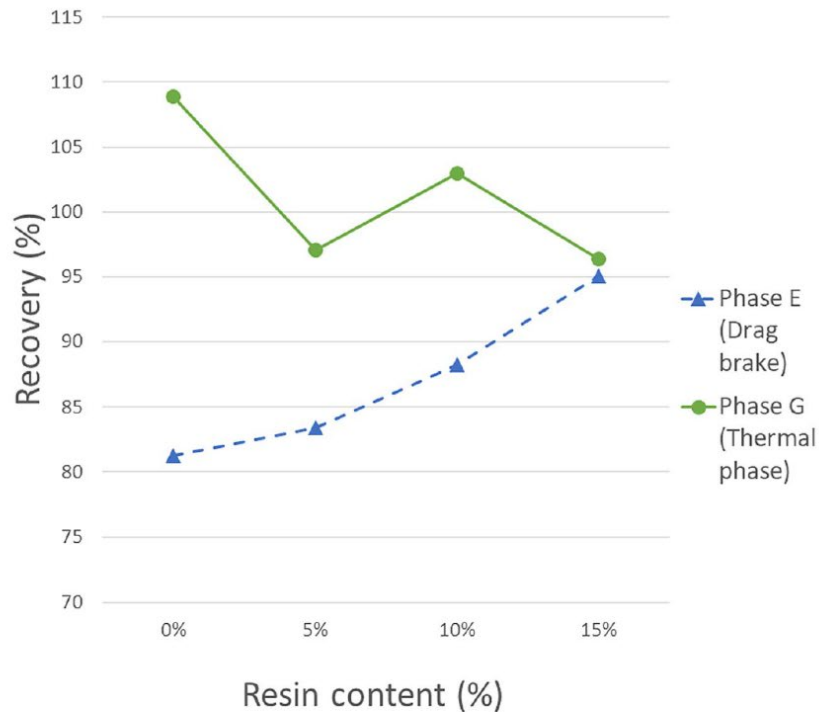


Fig. 5 Recovery results for the drag and thermal phases

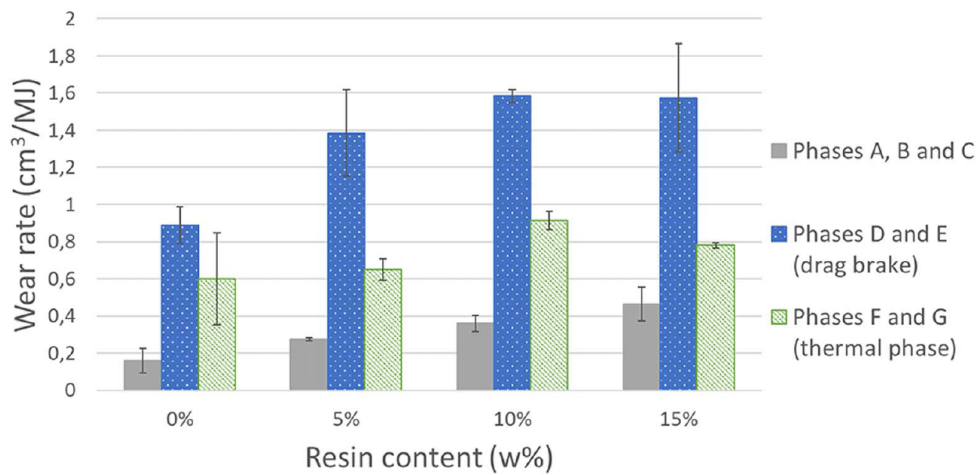


Fig. 6 Wear-rates for the tested brake blocks during different test phases

wear-rates than material M0. On the contrary, no clear tendency could be drawn from the wear-rate values from phases F and G.

Pictures of blocks after both the drag brake and the thermal phases are collected in Fig. 7, and they could be related to the wear and recovery results as brake shoes presented different macroscopic wear structures. It was found that the friction material including 0% of resin developed a thick layer that, after visual examination, looked like material that would have melted and after cooling down, hardened back again. At the edges of this layer, cracks were observed (Fig. 7(a), solid line circles). In Fig. 7(b), M1-5 can be observed to present a few groove-like marks (pointed by arrows). In pictures 9c and 9d, it can be seen that, for blocks with 10% and 15% of resin, this effect is more

evident, and both the number and width of these groove-like marks increased. The surface not affected by these marks still seemed to show a more or less homogeneous, shiny surface where a third body layer could have been created. In terms of recovery, the thick layer on material M0 would take longer to wear off and, therefore, a larger deviation from 100% was achieved.

No special defects or fail modes were found on the block's surfaces for materials including resin in any concentration, but in the case of material M0, clear thermal cracks were observed both on the friction surface and on the side of the block (dashed lines on Figs. 7(e) and 7(f)). This type of crack is not unusual in friction materials [36], and in the present work, it was attributed to the presence of the thick layer generated during the drag brake and the

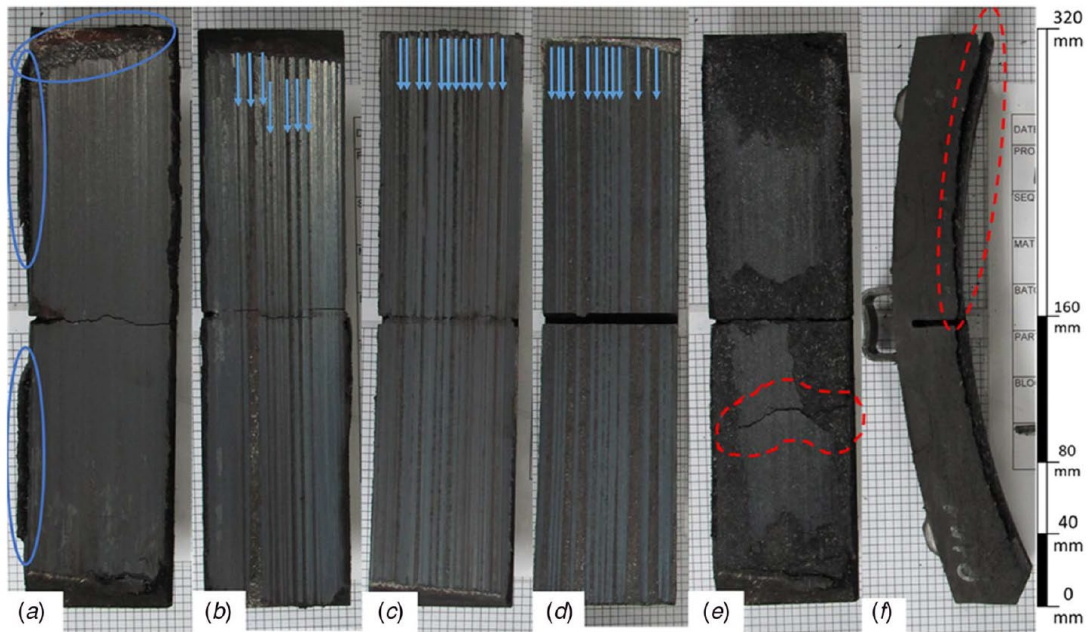


Fig. 7 Pictures after drag brake (phase E) for (a) M0, (b) M1-5, (c) M1-10, and (d) M1-15. Pictures (e) and (f) show sample M0 after the thermal phase (phase G).

lower wear-rate this particular material presented. This wear structure on the block, along with the thermal stress and the fatigue cycles applied during phases F and G, could have led to these cracks showing. In fact, it seems that the thick layer presented different characteristics to the rest of the block, which made this section crack off. This brought heavy delamination as a new wear mechanism in comparison to the rest of the samples, which causes layers of material to be removed from the friction surface of the brake shoe [36].

One last aspect is to be mentioned with regards to the integrity of the block, which consists of metal pick-up formation. Metal pick-up is a non-fully understood phenomenon that entails the generation of silver-colored metallic inclusions on the surface of the friction material [26]. It is known that wet conditions among other parameters facilitate this issue taking place, and it is after the stage of the test in wet conditions when it was evidenced in this research work. Pictures of samples containing 0%, 5%, and 10% of resin can be found in Fig. 8. Metallic inclusions are marked with circles. It was seen that, even though sample M0 presented metal pick-up to a certain degree, both materials containing 5% of resin presented a much-marked metal pick-up occurrence, especially with regards to the size of the inclusions. It was interesting to see that neither of the binder systems led to metal pick-up when resins were in higher concentrations than 5% (Figs. 8(d) and 8(e)).

3.4 Microscopy. After the friction test, samples were taken from each material and they were analyzed using SEM. The target was to evaluate the friction surface of the blocks searching for evidence of the friction mechanism and differences that might be present among the different samples. One of the clearest differences was observed when comparing material M0 to either of the others including the resin. As it is shown in Fig. 9, material M0 presented a very much less plain surface than, for instance, M1-15.

This rugosity defined the morphology of the debris structures formed on the surface of the brake shoes. On one hand, material M0 showed debris particles accumulated in valley areas, as marked with dashed circles in Fig. 9(a). Apart from the lower points, higher spots were also evidenced, which were the ones actually coming into contact with the wheel. These structures have been referred to as primary plateaus in the literature [37,38], and in the present research work, they were found to typically consist of the same components: steel fibers (marked with arrows and the symbol for iron -Fe), magnesium oxide agglomerates (marked with the symbol for magnesium -Mg) and zircon particles (circles and arrows, and the symbol for zirconium -Zr). On the other hand, materials with any resin content presented well-formed transference layers, in which the wear debris particles did not only accumulate but also compress against each other becoming a more or less plain surface as it is shown in Fig. 9(b) with a big rectangle.

As shown in Fig. 10, the friction test meant significant changes to the surface composition. The EDX spectra for tested and non-tested surfaces of materials M0 and M1-15 are collected, and it can be observed that, while iron's signal increased, all other constituents seemed to find their concentration reduced. This can be explained by the composition of the wear debris of railway composite brake blocks having iron as the majoritarian element [27] as well as by the role of primary plateaus that the steel fiber plays in the friction mechanism. The spectra of tested surfaces for both materials being similar corroborates what was observed in Fig. 9, where the presence of debris was evidenced for the two friction materials but with a different morphology. In addition to this, the spectra shown in Fig. 10 show a decrease in the presence of elements such as magnesium and zirconium, but not as marked as that of barium. This matches the components forming primary plateaus on Fig. 9 (zircon, magnesium oxide), which are not as easily removed from the surface as fillers like barite.

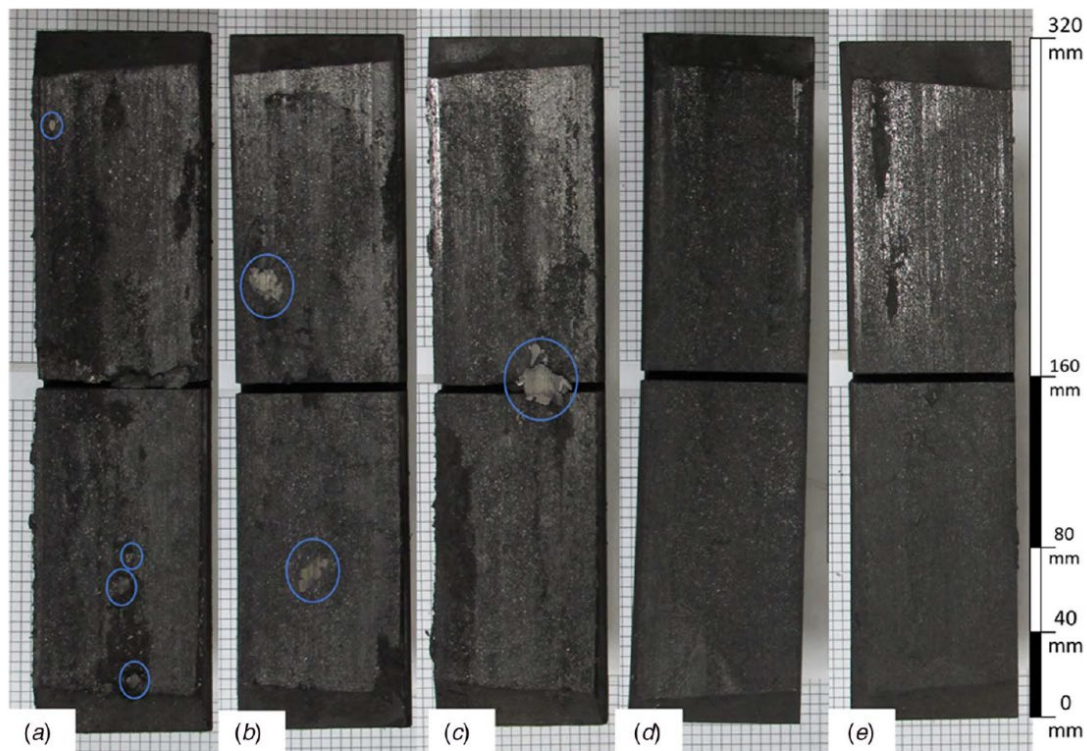


Fig. 8 Pictures after test phase B in wet conditions of (a) M0, (b) M1-5, (c) M2-5, (d) M1-10, and (e) M2-10

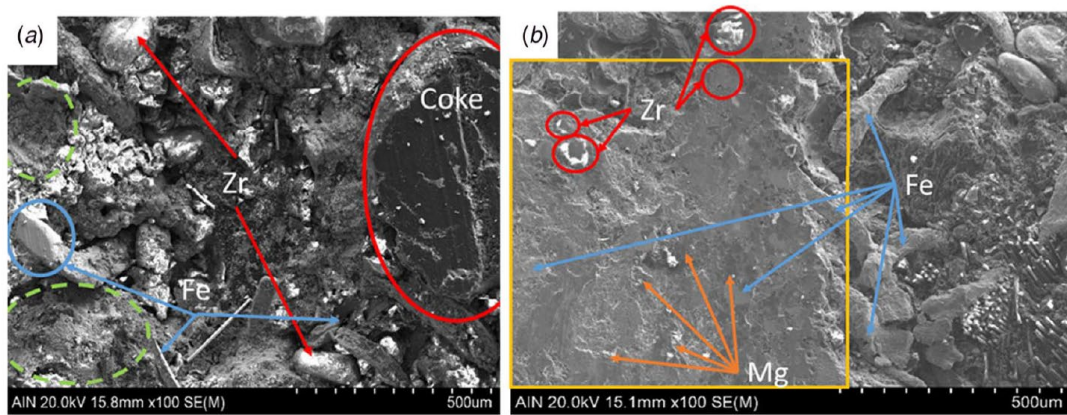


Fig. 9 SEM images of the friction surface of (a) M0 and (b) M1-15 after the friction test was concluded

One aspect is worth highlighting when it comes to wear mechanisms. Small cracks and fissures were evidenced on different areas of the transference layer. Examples are shown in the [Supplementary Material](#) on the ASME Digital Collection (4. SEM images of material (a) M1-5 and (b) M2-10 at the end of the test.). These cracks are thought to progress and grow larger with each brake application until fragments chip off, leading to wear by delamination [5]. It is hypothesized that these fragments would leave hollow spots. Depending on the severity of the wear regime, these hollow spots might have gotten filled-up again with new debris as some of the cracks on coke particles were (Fig. 9(b)), which seems to indicate a constantly changing third body layer.

4 Discussion

The similar microstructure and distribution of the additives for the different friction materials seemed to help them present similar friction evolution during the first conditioning stops. It points out that, at initial stages where the organic binders have not had time to evolve differently, the equally distributed additives are the key factor to a similar friction performance throughout all the samples. When testing different conditions, one of the most interesting aspects observed was that samples with 5% of resin

showed significantly higher friction in a wet environment, especially at high initial speeds. As commented in the Results section, this will require further study to be assured, but it seems to point out that the specific 5:12 resin-rubber ratio presents particular mechanical properties that make the friction increase. They could be related to the crosslinking reaction or the elasticity and toughness compromise brought by the rubber-resin mixture.

The resin-rubber ratio appears as a property of great importance when it comes to friction material design and development for railway applications. The differences in friction between samples with 5% and 15% of resin reached maximum values of 0.132 for resin 1 at 100 km/h and 0.100 for resin 2 at 120 km/h. These values represent increments in friction of 43% and 32.5%, respectively, which can entail changes in the classification of the final brake shoe from a K block (high friction) to a KK block (very high friction) and which will determine what application they are finally suitable for. K blocks are typically used in freight cars, passenger coaches, and locomotives, while KK blocks are applied to metro applications [39]. This wide difference in friction also applies to other classification systems, such as the SAE Recommended Practice J866 list for codes and associated friction coefficient [40].

Regardless of the binder nature, all samples showed lower friction in wet than in dry conditions, as was expected. It has been reported for reinforced polymers to decrease their friction and

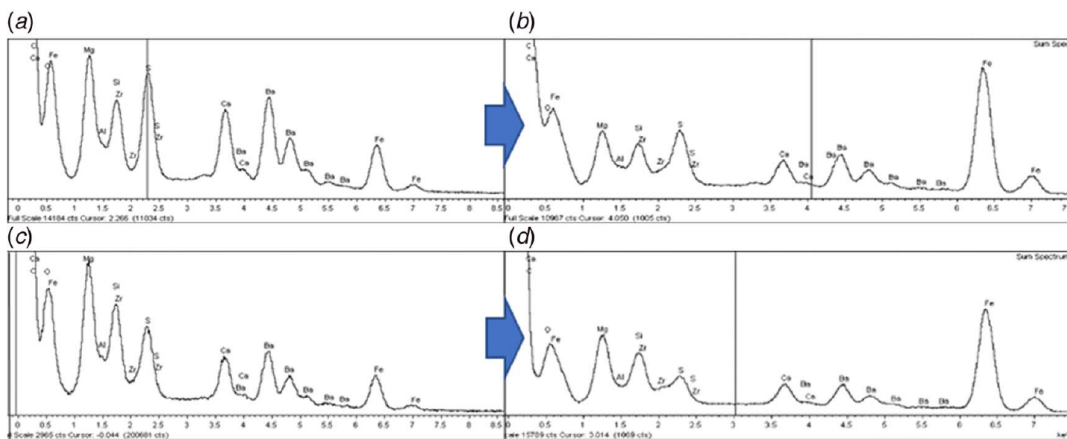


Fig. 10 EDX spectra for (a) non-tested surface of material M0, (b) tested surface of material M0, (c) non-tested surface of material M1-15, and (d) tested surface of material M1-15

find changes in their wear mechanisms due to hydrolyzation of specific functional groups in presence of water [41]. Finally, it could seem that resin 1 showed slightly lower, more stable friction than resin 2 (both M1-10 and M1-15 showed this behavior when compared to M2-10 and M2-15). This could be related to the slight difference in the B-transformation time of both resins, which relates to the curing speed. It has been reported that a resin with a B-transformation time close to 100 s leads to railway brakes presenting slightly higher average friction than those using a resin with a B-transformation time of 40 s [27]. This could be related to the way the rest of the components are embedded in the polymeric matrix when fast curing happens, as no significant changes were observed in the physical and mechanical properties of the friction materials tested.

On the friction performance during the drag brake application, it could have been argued that samples with higher resin contents, which gave lower friction, should have also given lower wear-rates due to the lower work, as it has been reported for friction materials using aramid fiber [42]. On the contrary, it was seen that samples with higher resin content presented higher wear-rates, and this can be explained by the degradation of the phenolic resin [35], so it makes sense that the major the resin-rubber ratio gets, the higher the fade the blocks present (lower friction), and the higher the wear gets, as there is proportionally less rubber to keep all constituents together. Also, increasing the amount of resin from 10% to 15% and decreasing rubber from 7% to 2%, seemed to lead to no significantly larger fade (both decreased about 50% in friction). This could seem to indicate that at least from a resin-rubber ratio of 10:7 on, the resin domains the binder system characteristics and the amount of rubber left cannot maintain the block's integrity. Consequently, the sample showing the less fade was that including no resin (M0), which is in consonance with previously reported results indicating that rubber-based friction materials present better fade properties when compared to materials with phenolic resins as their main binder [17].

On the blocks' integrity, it is speculated that, during the drag brake, rubber could have become softer and trapped debris, thereby generating a stable third body layer. The higher roughness that rubber-based materials present [17], along with their conformability, could have helped sample M0 gather debris and other components and, thus, form a more resistant layer over the course of phases D and E (drag brake application). This would also be in consonance with reported information on fusible materials while braking, such as PAN fiber [43], which can also help stabilize friction by trapping debris and wear products when molten. It may also help explain why material M0 showed the most stable instantaneous friction coefficient during the drag brake application. This kind of flowing material even filled the block's groove as seen in Fig. 7(a). This behavior could be linked to the more stable friction coefficient shown by material with 0% of resin (Fig. 4) and, as a consequence of this structure, a lower wear-rate was given (about 0.9 cm³/MJ, about 44% less than compositions with 10% and 15% of resin). With the resin content increasing, this structure went disappearing and, instead, parallel groove-like marks started showing. It has been reported for resin-based friction materials to alter their uniform surface and present severe detachments after a drag brake at temperatures higher than 350 °C [5].

As for the metal pick-up occurrence, it is speculated that this happening could be related to the oddly higher friction coefficient shown by materials M1-5 and M2-5 at certain parts of the wet phase. Their more aggressive friction level could help metallic particles leave the wheel, which would eventually be trapped within the brake block. Also, this particular resin-rubber ratio could present certain physical and mechanical properties that could give the block the ability to retain metallic particles. Although it is still to explain the fact that, even though its metal pick-up was subtle, material M0 presented similar friction in a wet environment to those of materials with 10% and 15% of resin, and yet showed metallic inclusions. Maybe samples with 0%, 10%, and 15% of resin tended to present similar subtle metal pick-up, and the

difference laid on the fact that higher resin contents led to higher wear, so the metallic particles are being let go, which, in the end, is better from a wheel preservation point of view. This is intended to be clarified by stopping the wet test phase at different times so the evolution of metal pick-up (if happening) can be observed for samples with 10% and 15% of the resin.

This kind of surface has been previously characterized on friction materials including resin that had been brought under high temperatures [5]. It is hypothesized that the thermal phase (one of the last and more demanding ones of the friction test) affected differently the brake shoes depending on the presence of resin, as both types of resin led to similar morphologies. The plain surfaces (worn surfaces) of compounds forming primary plateaus were evidenced as being part of the mentioned layer. These microstructures can relate to the wear presented by each friction material. The thermal phase led to delamination events, especially in the case of M0 which at the end of the test no longer showed the "molten-like" aspect it presented after the drag brake application. This loss of material could have led to the rugose surface of this sample, which was evidenced in the SEM analysis because of the higher wear resistance of material M0. Materials including resin probably presented events of delamination, as more or less all materials presented close wear-rate values. However, resin-using materials present a lower resistance to wear, which could explain the fact that, by the end of the test, they had developed a well-established third body layer once again.

5 Conclusions

The binder nature and its concentration were found to have marked effects both on the friction performance and the wear mechanism of railway brake blocks in demanding conditions:

- The increasing addition of resin (higher resin-rubber-ratio) led to higher mechanical strength and density values. Also, for the same testing conditions, increasing amounts of resin meant an increase in the oscillation of the friction coefficient.
- Lower resin amounts gave a higher friction coefficient. For both resins tested, a resin-rubber ratio of 5:12 gave significantly higher friction in wet conditions at high initial speeds. Even higher than the sample including no resin.
- During the drag test, higher resin contents meant higher fade and a faster drop in friction. Higher resin content led to recovery values closer to 100%.
- Wear rates showed to be higher for samples with resin, and they presented a different wear mechanism at a macroscopic scale. Material M0, which included no resin, presented a thick layer of debris and wear products after the drag phase and thermal cracks and heavy delamination after the thermal phase.
- Both phenolic resins potentiated metal pick-up during the wet phase when in a 5%. None of them presented this kind of material transference when included in higher concentrations.
- The SEM analysis allowed the detection of differences in the microstructure of brake shoes. The samples including resin presented transference layers while material M0 without resin showed a more rugose surface in whose valley areas wear debris particles deposited. In materials with resin wear by delamination was also evidenced, favored by cracks progressing.
- In global, the friction material including no resin showed to be better in instantaneous friction stability, but any of the materials using resin presents less risk of thermal cracking and other failures after reaching very high temperatures. A compromise would be the best option.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the help and support provided by the Quality Assurance Laboratory and the R&D

ARTÍCULO 2: Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes. Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear

Department at Knorr-Bremse Pamplona. Especially the prototyping and friction testing areas whose collaboration made possible the present research work. Also, the efficient work carried out by the Surface Engineering Department at AIN is highly appreciated.

Conflict of Interest

There are no conflicts of interest.

Nomenclature

μ_D = average friction for each material at high speeds and high braking forces during phase D

μ_F = average friction for each material at high speeds and high braking forces during phase F

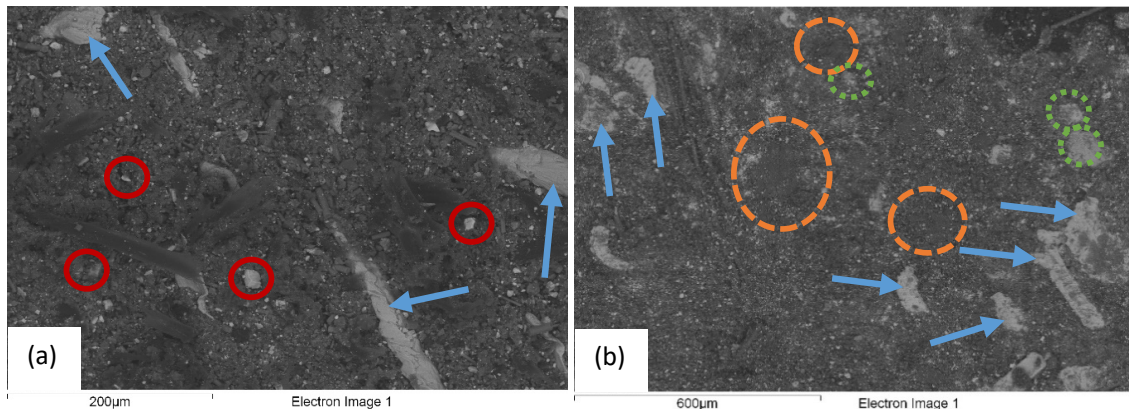
μ_{HI} = average friction for each material at high speeds and high braking forces during phase H

References

- [1] Talegaonkar, R. P., and Gopinath, K., 2008, "Influence of Alumina Fiber Content on Properties of Non-Asbestos Organic Brake Friction Material," *J. Reinf. Plast. Compos.*, **28**(17), pp. 2069–2081.
- [2] Smales, H., 1995, "Friction Materials—Black Art or Science?," *Proc. Inst. Mech. Eng., Part D*, **209**(3), pp. 151–157.
- [3] Sudhan Raj, J., Christy, T. V., Darius Gnanaraj, S., and Sugozu, B., 2020, "Influence of Calcium Sulfate Whiskers on the Tribological Characteristics of Automotive Brake Friction Materials," *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, **23**(2), pp. 445–451.
- [4] Satapathy, B. K., and Bijwe, J., 2004, "Performance of Friction Materials Based on Variation in Nature of Organic Fibres Part I. Fade and Recovery Behaviour," p. 12.
- [5] Hong, U. S., Jung, S. L., Cho, K. H., Cho, M. H., Kim, S. J., and Jang, H., 2009, "Wear Mechanism of Multiphase Friction Materials with Different Phenolic Resin Matrices," *Wear*, **266**(7), pp. 739–744.
- [6] Singh, T., Patnaik, A., Chauhan, R., and Rishiraj, A., 2017, "Assessment of Braking Performance of Lapinus–Wollastonite Fibre Reinforced Friction Composite Materials," *J. King Saud Univ., Eng. Sci.*, **29**(2), pp. 183–190.
- [7] Singh, T., Patnaik, A., Gangli, B., and Chauhan, R., 2015, "Optimization of Tribo-Performance of Brake Friction Materials: Effect of Nano Filler," *Wear*, **324–325**, pp. 10–16.
- [8] Kunz, A., Meyer, M., Göcze, C., Martinotto, L., and Lieberherr, W., 2019, "Strategy Panel," Eurobrake 2019, Dresden, Germany, May 21–23, 2009.
- [9] Ciudin, R., Verma, P. C., Gialanella, S., and Straffelini, G., 2014, "Wear Debris Materials From Brake Systems: Environmental and Health Issues," Siena, Italy, pp. 1423–1434.
- [10] Triono, A., Ign, W. P., and Brodjonegoro, S. S., 2013, "Modification of Pin on Disc Test to Measure Railway Brake Block Friction Coefficient," *KEM*, **594–595**, pp. 639–643.
- [11] Zhang, P., Zhang, L., Wei, D., Wu, P., Cao, J., Shijia, C., Qu, X., and Fu, K., 2019, "Effect of Graphite Type on the Contact Plateaus and Friction Properties of Copper-Based Friction Material for High-Speed Railway Train," *Wear*, **432–433**, pp. 202927.
- [12] Wasilewski, P., 2018, "Full-Scale Dynamometer Test of Composite Railway Brake Shoes—Study on the Effect of the Reinforcing Fibre Type," *Acta Mech. et Autom.*, **12**(3), pp. 204–208.
- [13] Vakkalagadda, M. R. K., Srivastava, D. K., Mishra, A., and Racherla, V., 2015, "Performance Analyses of Brake Blocks Used by Indian Railways," *Wear*, **328–329**, pp. 64–76.
- [14] Walia, M. S., Vermerisson, T., Lundén, R., Blennow, F., and Meinel, M., 2019, "Temperatures and Wear at Railway Tread Braking: Field Experiments and Simulations," *Wear*, **440–441**, p. 203086.
- [15] Bijwe, J., 1997, "Composites as Friction Materials: Recent Developments in Non-Asbestos Fiber Reinforced Friction Materials?A Review," *Polym. Compos.*, **18**(3), pp. 378–396.
- [16] Shojaci, A., and Abbasi, F., 2006, "Cure Kinetics of a Polymer-Based Composite Friction Material," *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**(1), pp. 9–17.
- [17] Saffar, A., and Shojaci, A., 2012, "Effect of Rubber Component on the Performance of Brake Friction Materials," *Wear*, **274–275**, pp. 286–297.
- [18] Huang, F., Mo, Y., and Lv, J., 2010, "Study on Heat Fading of Phenolic Resin Friction Material for Micro-Automobile Clutch," 2010 International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation, pp. 596–599.
- [19] Fei, J., Li, H.-J., Fu, Y.-W., Qi, L.-H., and Zhang, Y.-L., 2010, "Effect of Phenolic Resin Content on Performance of Carbon Fiber Reinforced Paper-Based Friction Material," *Wear*, **269**(7–8), pp. 534–540.
- [20] Kim, Y. C., Cho, M. H., Kim, S. J., and Jang, H., 2008, "The Effect of Phenolic Resin, Potassium Titanate, and CNSL on the Tribological Properties of Brake Friction Materials," *Wear*, **264**(3–4), pp. 204–210.
- [21] Kim, S. J., and Jang, H., 2000, "Friction and Wear of Friction Materials Containing Two Different Phenolic Resins Reinforced with Aramid Pulp," *Tribol. Int.*, **33**(7), pp. 477–484.
- [22] Liu, X., Wang, H., Wu, X., Bu, J., and Cong, P., 2014, "Effect of the Rubber Components on the Mechanical Properties and Braking Performance of Organic Friction Materials," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **53**(4), pp. 707–720.
- [23] Chang, Y. H., Joo, B. S., Lee, S. M., and Jang, H., 2018, "Size Effect of Tire Rubber Particles on Tribological Properties of Brake Friction Materials," *Wear*, **394–395**, pp. 80–86.
- [24] Union Internationale des Chemins de fer, 2010, *Brakes—Brakes with Composite Brake Blocks—General Conditions for Certification of Composite Brake Blocks. UIC Leaflet 541–4*, 4th ed, Union Internationale des Chemins de fer, Paris, France.
- [25] European Railway Agency, 2015, Friction Elements for Wheel Tread Brakes for Freight Wagons (ERA/TD/2013-02/INT v 3.0), https://www.era.europa.eu/sites/default/files/activities/docs/era_td_2013_02_int_en.pdf, Accessed August 1, 2021.
- [26] Nukumizu, K., Kobayashi, T., Abe, T., and Unno, M., 2008, "Study of the Formulation Mechanism for Metal Pick-up on the Frictional Surface of a Disc Brake Pad," p. 2008.
- [27] Monreal, P., Clavería, I., Arteta, P., and Rouzaut, T., 2021, "Effect of Modified Novolac Resins on the Physical Properties and Friction Performance of Railway Brake Blocks," *Tribol. Int.*, **154**, p. 106722.
- [28] Cox, R., 2011, *Engineered Tribological Composites*, SAE International, Warrendale, PA.
- [29] Matějka, V., Simha Martynková, G., Ma, Y., and Lu, Y., 2009, "Semimetallic Brake Friction Materials Containing ZrSiO₄: Friction Performance and Friction Layers Evaluation," *J. Compos. Mater.*, **43**(13), pp. 1421–1434.
- [30] Sugözü, B., and Dağhan, B., 2016, "Effect of BaSO₄ on Tribological Properties of Brake Friction Materials," p. 4.
- [31] Sutikno, M., Marwoto, P., and Rustad, S., 2010, "The Mechanical Properties of Carbonized Coconut Char Powder-Based Friction Materials," *Carbon*, **48**(12), pp. 3616–3620.
- [32] Shin, M. W., Kim, Y. H., and Jang, H., 2014, "Effect of the Abrasive Size on the Friction Effectiveness and Instability of Brake Friction Materials: A Case Study with Zircon," *Tribol. Lett.*, **55**(3), pp. 371–379.
- [33] Saffar, A., 2012, "Effect of Rubber Component on the Performance of Brake Friction Materials," p. 12.
- [34] Bijwe, J., Majumdar, N., and Satapathy, B. K., 2005, "Influence of Modified Phenolic Resins on the Fade and Recovery Behavior of Friction Materials," p. 11.
- [35] Balotin, J. G., Neis, P. D., and Ferreira, N. F., 2009, "Analysis of the Influence of Temperature on the Friction Coefficient of Friction Materials," **4**, p. 9.
- [36] Laguna-Camacho, J. R., Juárez-Morales, G., Calderón-Ramón, C., Velázquez-Martínez, V., Hernández-Romero, I., Méndez-Méndez, J. V., and Vite-Torres, M., 2015, "A Study of the Wear Mechanisms of Disk and Shoe Brake Pads," *Eng. Failure Anal.*, **56**, pp. 348–359.
- [37] Eriksson, M., and Jacobson, S., 2000, "Tribological Surfaces of Organic Brake Pads," *Tribol. Int.*, **33**(12), pp. 817–827.
- [38] Eriksson, M., Bergman, F., and Jacobson, S., 2002, "On the Nature of Tribological Contact in Automotive Brakes," *Wear*, **252**(1–2), pp. 26–36.
- [39] Knorr-Bremse—Friction material application guide, https://www.knorr-bremse.com/remote/media/documents/railvehicles/product_broschures/brake_systems/Friction_Material_P_1258_EN.pdf, Accessed 1 August 2021
- [40] Ria, T., Soib, M., and Kasir, R., 2012, *Powder Metallurgy*, K. Kondoh, ed., InTech, London, UK.
- [41] Wang, J., and Gu, M., 2004, "Wear Properties and Mechanisms of Nylon and Carbon-Fiber-Reinforced Nylon in Dry and Wet Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**(2), pp. 789–795.
- [42] Kato, T., and Magario, A., 1994, "The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers," *Tribology Transactions*, **37**(3), pp. 559–565.
- [43] Cox, R., 2012, *Engineered Tribological Composites*, SAE International, Warrendale, PA, pp. 247–266.

Supplementary material

1. Microstructures of materials M2-5 (a) and M2-10 (b).



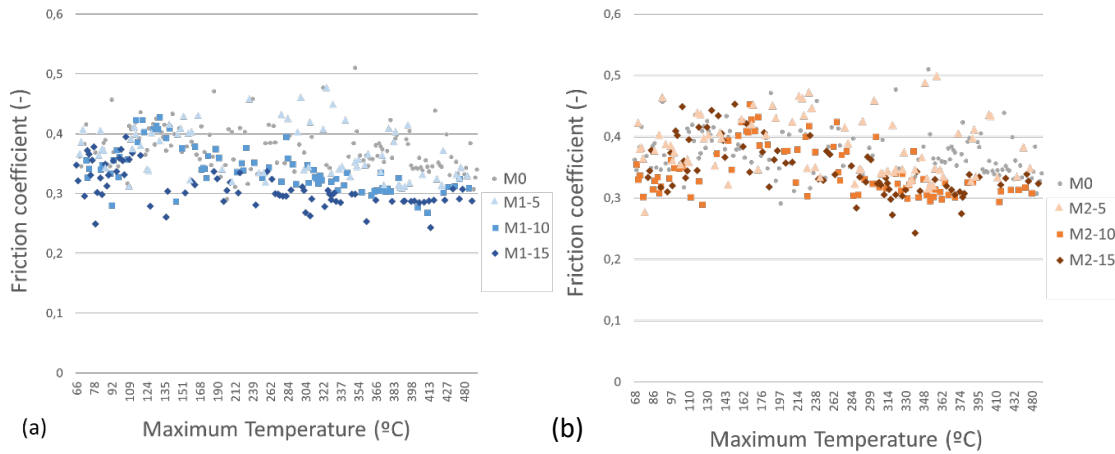
Steel fibers were evenly distributed (blue arrows), magnesium oxide in many the cases formed agglomerates (orange dashed circles), barite particles were found to be well distributed (red solid circles) as well as larger zircon particles (green dotted circles). These components were identified by EDX and once they were, their distribution was checked over the different samples studied.

2. Briefing of the test conditions used in the friction test procedure.

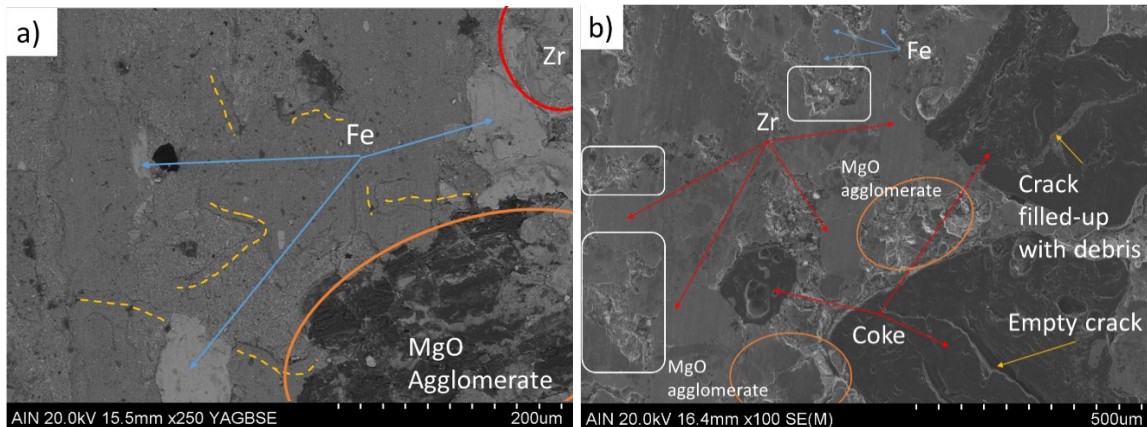
Test phase	Number of stops	Description	Environment	Simulated mass (tons)	Braking force (kN)	Initial Speed (km/h)	Initial Temperature (°C)
Bedding-in	Until a 90% of the block's surface is bedded	Bedding-in	Dry	9	24	100	100
A	26	Conditioning stops	Dry	9 and 2.5	38, 5, 7 and 9	100 and 120	60 and 100
B	24	Friction coefficient in dry conditions and low load	Dry	2.5	5, 7 and 9	30, 60, 100 and 120	60
C	44	Friction coefficient in wet conditions	Wet	2.5 and 11.25	5, 7, 9 and 38	30, 60, 100 and 120	30
D	32	Friction coefficient in dry conditions and high load	Dry	11.25	9, 24 and 38	30, 60, 100 and 120	60 and 120
E	1	Drag brake (constant torque and determined time)	Dry	11.25	-	-	70
F	18	Friction coefficient check	Dry	11.25	24 and 38	30, 60, 100 and 120	60
G	16	Thermal phase	Dry	11.25	24	30, 60, 100 and 120	150, 200 and 250
H	20	Friction coefficient check	Dry	11.25	24 and 38	30, 60, 100 and 120	60

ARTÍCULO 2: Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes. Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear

3. Average friction coefficient per brake stop vs the maximum temperature reached for samples using (a) resin 1 and (b) resin 2.



4. SEM images of (a) material M1-5 and (b) M2-10 at the end of the test.



As marked in yellow dashed lines, small cracks and fissures were evidenced on different areas of the transference layer. These cracks are thought to progress and grow larger with each brake application until fragments chip off, leading to wear by delamination. It is hypothesized that these fragments would leave the hollow spots marked in white rectangles in Fig. 11b. Depending on the severity of the wear regime, these hollow spots might have gotten filled-up again with new debris as some of the cracks on coke particles were (figure 11b), which seems to indicate a constantly changing third body layer.

ARTÍCULO 3: Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks

En este artículo se persigue el objetivo de caracterizar los materiales de fricción obtenidos de la variación del tipo de resina fenólica manteniendo su proporción con respecto al caucho BR, el otro aglomerante orgánico presente en la formulación. Las resinas diferían en el tiempo de transformación B, parámetro que habla de rapidez de la reacción de curado de la resina. Se utilizaron tres resinas con tiempos de transición B bajo, medio y alto siendo la del tiempo más bajo una de las resinas utilizadas en los dos artículos anteriores. De esta manera se evalúan las diferencias que esta distinta velocidad de reacción puede suponer en las propiedades mecánicas, de fricción y desgaste de los materiales de fricción finales, dado que las resinas con mayor tiempo de curado, permanecen más tiempo en estado líquido, lo cual puede alterar su distribución en el freno. También se pretende confirmar que las conclusiones obtenidas con caucho NBR en polvo en el artículo anterior, aplican cuando se emplea caucho BR en bala.

Se observó que las resinas con tiempos de transformación B corto y medio presentaron diferencias al compararse con la que tenía tiempo de transformación B largo. Sin embargo, los valores de desgaste durante el ensayo no presentaron diferencias significativas, al igual que el *fade* térmico o la microestructura tras el estudio por SEM.

Aportaciones:

- Las resinas con tiempos de transformación B corto y medio no mostraron diferencias significativas, como también se observó en el artículo 2. Los niveles de fricción mostrados por estos materiales de fricción se mantuvieron al utilizar caucho BR en un mezclador interno tangencial tipo *banbury* si se comparan con los reportados en el artículo 2 (caucho NBR en polvo en un dispersor de polvos en seco).
- La utilización de una resina fenólica de tiempo de transformación B largo conduce a niveles de fricción más bajos y la aparición de metal pick-up. Sin embargo, el coeficiente de fricción instantáneo a lo largo de las frenadas se mantiene más constante.
- El material de fricción con resina de tiempo de transformación B largo presenta una evolución del coeficiente de fricción a lo largo del rodaje. Conforme el área de contacto entre zapata y rueda aumenta, el coeficiente también aumenta. En aquellas aplicaciones donde se requiera un coeficiente específico con baja variación en todo momento, puede ser una buena práctica potenciar el uso de resinas con tiempos de transformación B cortos o medios.



Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks

Pablo Monreal^{a,b}, Isabel Clavería^{a,*}, Patxi Arteta^b, Teresa Rouzaut^b

^a Department of Mechanical Engineering, University of Zaragoza, 50009, Zaragoza, Spain

^b R&D Department, ICER Rail Knorr-Bremse, 31013, Pamplona, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Phenolic resins
Friction
Material formulation
Railway brake blocks
Full-scale dynamometer
Metal pick-up

ABSTRACT

Formulating or designing friction materials is a very complex endeavor because of the difficulty of characterizing all the effects and interactions of each of the various constituents of a given friction product. Within this work the effect of three differently modified phenolic resins on the mechanical properties and the friction performance of the finished brake blocks was studied. The selected modifications altered the B-transformation time, which refers to the time needed for a resin to cure and it is an important parameter regarding productivity and homogeneous resin dispersion throughout the finished product. The characterization work entailed the physical and mechanical analysis of the blocks (hardness, density and compression tests). A full-scale inertia dynamometer was used for the friction performance analysis. Materials based on resins with medium and short B-transformation times showed similar results. Only the material using the resin with longest B-transformation time showed significant differences in average friction level, speed fade and instantaneous friction evolution. Furthermore, this material revealed metallic inclusions on the surface, commonly known as metal pick-up. All variables considered to be constant, the metal pick-up might be linked to this particular resin modification, although no significant differences were found in the plateau microstructure studied by SEM.

1. Introduction

Thermosets are a wide group of polymers which are characterized by their ability to harden and develop an elastic character after cured. This often happens triggered by temperature, although this is not the only mechanism for these materials to cure [1]. Among the thermoset polymers, oligomers are found, which present low molecular weight and are often referred to as resins. One of the main properties of resins is the presence of reactive groups in their polymeric chains which will form covalent bonds with other molecules. These chemical reactions connect one chain to another enlarging them and constituting a process known as crosslinking, “cure” or even “hardening”, as the material will grow harder and its characteristics more elastic with the reaction occurring [1]. This process is often characterized by the B-transformation time, which is defined as the time interval required to reach the B-stage where linear growth and branching of monomers and oligomers occur (usually characterized at 150 °C, according to ISO 8987). Also, depending on the reactive groups taking part in these chemical reactions, resins will react differently and will accordingly present distinct properties after cured.

Attending to this, the most common resin categories are melamine, polyester, epoxy, urea and phenolic resins.

Also called phenol-formaldehyde resins or simply bakelites, phenolic resins have been broadly used over the years, now constituting the 22% of the thermoset production in Europe, second only to urea resins [2]. Phenolic resins are synthesized by chemical reaction of hydroxy-aromatic compounds (phenol and phenol derivatives) and aldehydes [3]. The detailed chemical composition of each ingredient as well as the ratio used in the production of the resin can be tuned in order to achieve different final properties in the set polymer [4]. This is the kind of modification the resins used in this research work show, but there exist more drastic ones as including boron [5]. This ability of resins to show different characteristics after modified makes them suitable for various applications such as automotive construction and accessories, aircraft construction, wood materials processing, mechanical engineering and equipment construction, abrasives, paint and adhesives industry, fire retardant areas, friction materials manufacture, etc. [2,6,7].

Within the field of friction materials manufacture, novolac resins are usually preferred throughout phenolic resins. One of the reasons is that

* Corresponding author.

E-mail addresses: 785110@unizar.es (P. Monreal), iclaver@unizar.es (I. Clavería), Patxi.Arteta@knorr-bremse.com (P. Arteta), Teresa.Rouzaut@knorr-bremse.com (T. Rouzaut).

<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106722>

Received 31 July 2020; Received in revised form 8 October 2020; Accepted 9 October 2020

Available online 16 October 2020

0301-679X/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

they are twice more dimensionally stable than other phenolic resins as resoles [2]. This makes friction materials using novolacs easier to process by molding. But novolac resins also greatly influence the frictional behavior of the final product. It is known that abrasives like SiC play an important role on the temperature while braking [8] and that metallic powders along with fibers influence the fade and recovery behavior [9, 10]. Resins are also decisive raw materials in the friction material manufacture since they have effects on porosity and thermal stability [11], the wear mechanism [12] or the tribological behavior of friction materials [13–15]. However, not always can the desired properties and characteristics be successfully achieved just by modifying the content of phenolic resin used within the brake pad composition. In order to accomplish this, phenolic resins are often modified with different components. For instance, modifications as the inclusion of nitrile butadiene rubber have reported to improve some performance properties like % recovery, but it has also been found to be detrimental to others as fade friction coefficient and fade resistance [16]. Furthermore, J. Bijwe et al. [17] have carried out a friction characterization work on friction materials based on different types of modified resins. Within Bijwe's article, cashew shell nut liquid (CSNL) was not found to bring significant improvements in either friction or wear properties. Alkyl benzene modified resin gave the best friction performance by presenting highest fade friction coefficient and the lowest percent of fade among the tested friction composites. In addition, linseed oil modified phenolic resin was utilized to manufacture a friction sample which had the poorest friction performance and thermal stability, although it showed the best wear rate.

This kind of research and friction characterization studies are very often developed making use of a Krauss-type friction testing machine following the Economic Commission for Europe regulation for replacement brake linings (ECE R-90) [16,17]. Chase-type friction testers presenting an iron drum to complete the friction pair are also used [18,19], as well as simpler pin-on-disc tribometers [20]. The scale of these machines makes them versatile and suitable for multiple purposes such as comparison works, quality control procedures, etc. However, there are many real-life conditions that cannot be considered in the friction performance evaluation with this kind of equipment and a full-scale dynamometer is needed. For instance, a full-scale dynamometer allows one to test different route profiles and friction pair characteristics such as braked masses, brake application forces (brake block-wheel tread contact force), sliding speeds, temperature or wet conditions [21]. Moreover, the use of a full-scale dynamometer is mandatory in both the International Union of Railways [22] certification process and the assessment of conformity procedure, required by the European Railway Agency [23].

In the present work a detailed friction performance characterization of three different materials based on a straight and two modified phenolic resins is pursued. Friction material compounding, especially in the case of railway brake blocks, is not extensively reported as only few articles present it as their target. The knowledge built so far is mostly empirical [24,25] or it focuses on aspects such as temperature [26] or the general comparison between existing brake blocks [27]. In the case of this research work, it was studied the influence of resins modified to present different B-transformation times on the friction performance of the block, its wear rate, mechanical properties and microstructure. Resins with different B-transformation times were selected as many times the curing time is a key factor to increase productivity in manufacturing companies. In the friction characterization of the samples, a full-scale dynamometer was used, enabling the authors to simulate real world train operating condition which is a major disadvantage when working with sub-scale dynamometers and its limited capabilities [21].

2. Material and methods

2.1. Preparation of samples

Three commercially available resins were selected from two suppliers for this study. Values for B-transformation time, flow distance, hexa content, and apparent density were collected from the technical data sheets of the resins provided by the suppliers. Resins main characteristics are shown in Table 1.

Resins presented very different B-transformation time values. Resins A and C were modified to achieved both shorter and longer curing times. Within the frame of this work, TGA, DSC and IR characterizations were performed with the purpose of gathering more information about the chemical composition and differences between the three resins.

Table 2 shows compositions of the friction materials prepared. All raw materials were fixed in their quantities for all the samples, so the three friction materials presented identical composition apart from the resins. This led to friction material 1 using resin A, material 2 using resin B and material 3 using resin C.

The group of additives used in all the three materials consists of raw materials fixed in proportion. It includes butadiene rubber (rubber helps increase the flexural strength [28], higher flexibility, improved damping properties, higher COF and better fade [19]), steel fiber (the most widely used metallic fibers in friction materials [29], can have effect in both the friction performance and wear of the friction material in which it is used [30]), iron powder (can help decrease the noise while braking when a coarse grade of sponge iron is used [29]), graphite (assists the formation of a stable third body layer that prevents direct contact and, therefore, reduces wear [31]) and alumina (a well-known friction enhancer agent also playing an important role in wear [32]). The detailed composition of this group of components may not be revealed because it is confidential knowledge.

Resins represented in all cases the main binder (the one in higher quantity) which significantly determines the physical properties of the friction material [19]. When phenolic resins are used as a main binder several characteristics such as thermal stability or good mechanical properties can be expected from the friction material. When adding rubber, the friction material will improve in flexibility and damping properties [33], but it will also tend to present lower mechanical strength due to its higher flexibility. Apart from the commented aspects, the primary binder will also govern the production parameters and conditions [18].

All raw materials were mixed in a tangential internal mixer. Resulting mixtures were milled, cold molded for 60 s at 2000 kN and baked for 12 h, being 250 °C the maximum temperature of the oven cycle. Finally, the blocks were mechanized and tested.

2.2. Characterization of friction materials

Hardness of the friction materials was tested in a Centaur HR-150 Rockwell durometer according ISO 2039-2. Density values were collected in an Alfa Mirage SD-200 L densimeter following ISO 1183. Maximum load and Young modulus were determined in a Shimadzu AGS-X 50 universal testing machine following ISO 604. The SEM analysis was carried out with a Philips XL30CP with a tungsten thermionic filament. Also an EDAX Genesis EDs (energy dispersive X-ray spectroscopy) analyzer. Finally, for the friction tests a Pegasus Schenk full scale dynamometer was used.

Also, a general identification of the different phases and their morphology was performed to rule out possible differences in the distribution of additives throughout the polymeric matrixes that could lead to possible differences in the friction tests. In order to achieve this, samples were cut off the tested brake block and the section not affected by the test was observed.

No significant differences were observed in the distribution of the additives within the polymeric matrixes when samples of materials 1, 2

ARTÍCULO 3: Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks

Table 1
Properties of the resins used.

Resin	B-transformation time @150 °C (seconds)	Flow distance (mm)	Hexa content (%)	Apparent density (g/cm3)	Type of resin	Supplier
A	120 ± 30	25 ± 5	–	400	Modified phenolic	1
B	95 ± 15	25 ± 5	9 ± 1	400	Phenolic	2
C	40 ± 15	19 ± 3	9 ± 0.5	400	Modified phenolic	1

Table 2
Detailed composition of the variants of friction materials (mass percentage).

Component	Friction material 1 (%)	Friction material 2 (%)	Friction material 3 (%)
Resin A	5.2	–	–
Resin B	–	5.2	–
Resin C	–	–	5.2
Butadiene Rubber	4.7	4.7	4.7
Additives	90.1	90.1	90.1

and 3 were analyzed. In Fig. 1, some raw materials in samples of friction material 3 are shown as examples. All three friction materials showed graphite mostly well dispersed (a), iron oxide in most of the cases in form of agglomerates (b), barite particles well distributed (c). They also tended to present certain areas where concentrations of abrasives could be found (d). These abrasive particles were identified by EDX and once they were, their distribution was checked over different areas of the samples studied.

2.3. Friction tests

A dynamometer is a machine for the characterization and testing of friction brake systems. The test specimen consists of a rotating part (wheel or brake disc or both combined) and a not rotating part (brake caliper, tread brake unit etc.). Torque values are measured with a load cell column attached to the frame holding the not rotating part. Braked

masses are simulated by inertia wheels. In Fig. 2, (a) a wheel and (b) two brake blocks in 2xBg configuration are observed. The two brake blocks are inserted in the (c) brake block holder which is attached to the dynamometer frame (d).

The rotating part in the tests performed was an ER7 steel wheel with a diameter of 870 mm and the not rotating part was a pneumatic actuator to which the brake block holders were attached. The brake block configuration was 2xBg and the nominal dimensions of the block were 320x80 × 60mm. Each brake application was repeated at least twice. Wet conditions used a total amount of water of 14 L per wheel and per hour.

The testing program comprises of an initial bedding and three main phases. Bedding was an initial phase at constant conditions that grants a contact surface between the brake blocks and the wheel over the 90% of the blocks area. The rest of parameters and testing conditions are collected in Table 3 and a more detailed list of the dynamometer test program steps can be found in Table S1 as Supplementary Material.

3. Results and discussion

3.1. Physical characterization

The physical characterization of the friction materials yielded no significant differences as can be seen in Table 4. Hardness values were consistent while moving from the surface to the bulk of the piece for all materials, always showing a range of hardness of ±4. This proves that the three materials were correctly cured and that a homogeneously cross-linked matrix was achieved, which is crucial. If the bulk was not

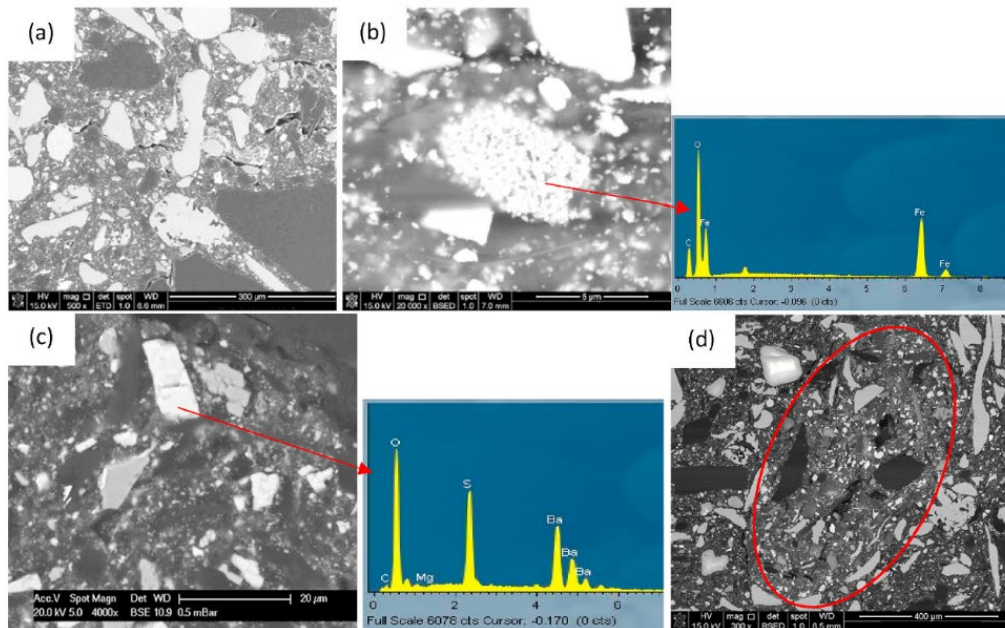


Fig. 1. SEM photos of (a) graphite particles, (b) iron oxide agglomerate, (c) barite particle, (d) abrasives showed agglomerated in some areas.

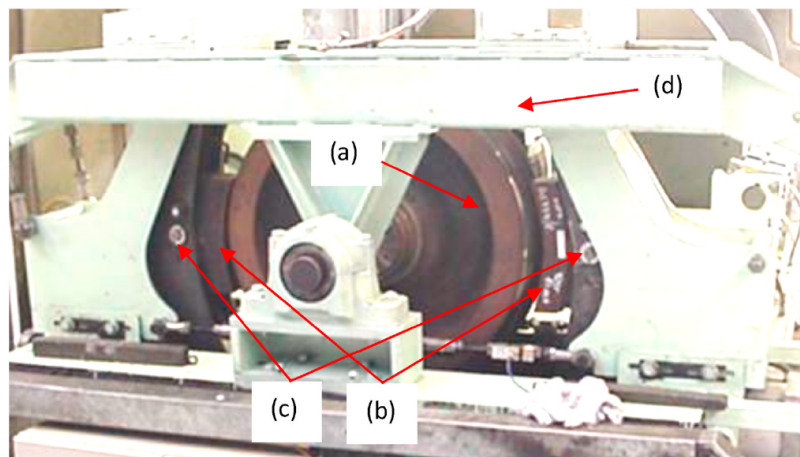


Fig. 2. Full-scale railway dynamometer.

Table 3
Briefing of the test conditions used in the friction test procedure.

Test phase	Brake stops	Simulated mass (kg)	Brake application force (kN)	Speeds (km/h)	Environment (dry/wet)	Initial temperature (°C)
Bedding	40	9000	25	100	Dry	100
A	6	9000	38	100, 120	Dry	60
B	20	2500	7	100	Dry	100
C	24	2500	5, 7, 9	30, 60, 100, 120	Dry	60
D	36	2500	5, 7, 9	30, 60, 100, 120	Wet	30

Table 4
Hardness, density and compression test results.

Material	Hardness (HRX)	Density(g/cm ³)	Compression test	
			Max Load (MPa)	Young Modulus (MPa)
1	107	3.21	102.1	921
2	105	3.28	107.2	845
3	102	3.26	107.6	805

cured, the outer layer could wear off before the heat of braking could cure the soft material and eventually the block would not perform the same while in service. Density values were not significantly different either, being within an expected spread. This lack of differences in density suggests the porosity within the pieces to be similar as well. The

compression test also showed no significant variations.

3.2. Friction characterization

The three manufactured materials presented a friction performance between the K and KK levels (high and very high friction brake blocks). In Fig. 3 the average friction coefficient per brake stop are represented. Materials 2 and 3 performed very similarly during the bedding phase while material 1 showed a significantly lower friction coefficient for the first 10 brake applications. From brake application number 10 on, material 1 started to increase in friction level and at the end of the bedding phase reached the level of materials 2 and 3. All the samples tested were mold-skinned blocks, this is, blocks that were not mechanized to the wheel radius. This makes the friction surface of the blocks grow larger with the bedding going on. These conditions suggest that the friction

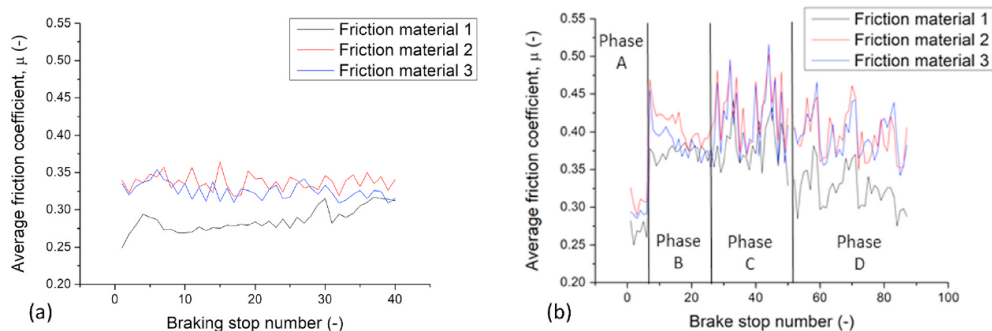


Fig. 3. Average friction coefficient per brake stop in chronological order (a) over the initial bedding and (b) the test.

ARTÍCULO 3: Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks

coefficient of material 1 is more dependent on the contact area as it evolves from 0.25 to 0.32 while materials 2 and 3 oscillate around average friction coefficients of 0.32 and 0.33 respectively.

In phases A, C and D, friction material 1 keeps showing the lowest friction level while materials 2 and 3 show a more alike behavior. This differs with the tendency of material 2 and 3 over phase B right after the more demanding phase A, where they decrease in friction whilst material 1 shows more stability. The difference between material 1 and materials 2 and 3 in friction level reaches its maximum in wet conditions, where it presents a different tendency from brake applications 76 to 87. In general terms, the overall average friction coefficient was 0.35 for material 1, 0.41 for material 2 and 0.39 for material 3.

In Fig. 4 these differences can be more easily seen as it presents the average of the friction coefficient given by all brake applications with common conditions. By this mean, overall friction tendencies can be

more clearly shown since the impact of the thermal and friction history from previous brake applications is not as high as when assessing individual stops. Depending on how demanding the previous stops were, the thermal history can influence the friction performance of a friction material [34].

Friction performance of materials 2 and 3 was very similar, suggesting that both materials are influenced in the same manner by the tested parameters. Material 1, however, had an offset in all the cases, but particularly in wet conditions. This offset can reach 12% in dry conditions and 18% in wet when compared to material 2. A change in material 1 dependency on speed is worth to be highlighted since presents the lowest fade. While presenting a similar friction stability in wet environment regardless the speed value, materials 2 and 3 see their mean friction coefficients decreased in 0.11 in dry conditions when speed varies from 30 to 120 km/h. On the other hand, material 1 only reduces

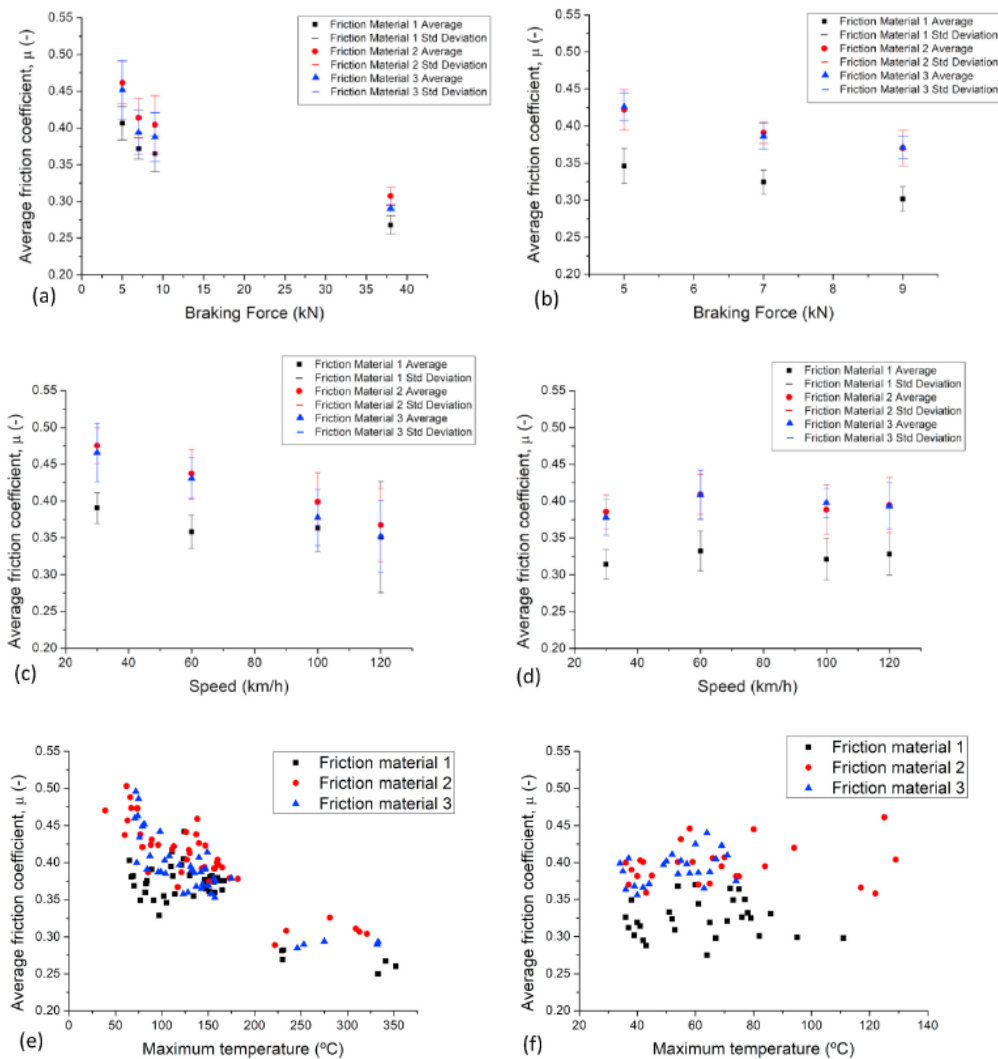


Fig. 4. (Continued) Variations of friction coefficient with (a) braking force in dry conditions, (b) braking force in wet conditions, (c) speed in dry conditions, (d) speed in wet conditions, (e) maximum temperature reached per brake stop in dry conditions and (f) maximum temperature reached per brake stop in wet conditions.

its friction coefficient in 0.05. This represents a % fade of 14.2% for material 1 and 22.7% and 24.4% for materials 2 and 3 respectively. Considering the variation of friction performance with maximum temperature in dry conditions, a drop in friction coefficient of between 0.11 and 0.12 can be observed for the three materials from 200 °C on. No dramatic effects are seen in wet conditions as water helps the friction pair not to reach as high temperatures, but material 3 develops the lowest maximum temperatures presenting no temperatures higher than 80 °C while material 1 reaches 115 °C and material 2 130 °C. This behavior is also shown in Fig. 5 (b), where material 3 is affected the least by high speeds in wet conditions. Some polymers like nylon have been reported to show different friction mechanisms when in wet environment by hydrolysis of reactive groups as amides [35].

Low braking forces had no significant effects of the maximum temperatures reached by friction materials either in dry or wet conditions. In wet environment material 3 kept showing the lowest temperatures and in dry, brake applications with 38 kN showed an increase in the maximum temperature which makes sense since are the stops with higher braked mass and thus, the ones with higher energy dissipation.

According to Figs. 7 and 8, instantaneous friction coefficients shown over every individual brake application presented non-significant differences when materials 2 and 3 were compared. Both materials gave higher friction coefficient values as approaching the end of the braking. This effect is slightly lower for 9 kN but in general terms, a variation of roughly 0.3 can be expected in friction coefficient between the beginning and the end of the brake application for both materials. Friction material 1 on the other hand, is the most stable showing flatter graphics in Fig. 6 with a similar spread.

3.3. Integrity of the blocks and wear rates

The difference on how material 1 performs on each brake stop might be related to the metallic inclusions or metal pick-up blocks of this material developed during the test (Fig. 9) as either materials 2 or 3 did not present this issue. Metal pick-up is a multifactorial incidence typically consisting of an iron inclusion in the brake pad or block that can appear in dynamometer tests. These iron lumps present an iron oxide interface and show larger sizes when temperatures between 300 and 400 °C are reached [36]. This process of material transfer is also favored by road salt on the railroad tracks and the lack of both a third body layer and lubricants on the surface of the brake pads, but the key factor is often a wet environment [37]. In the case of the present study, the fact that material 1 presented a different instantaneous friction behavior over each brake stop may be an indication of a difference on the polymeric matrix of the block that could lead to the appearance of metal pick-up.

Wear values are collected in Table 5. Friction material 1 showed in general the lowest wear rate although wear rates for the three materials become almost the same when only the test phases A, B, C and D are considered. If bedding stage is only taken into account, material 1 shows the best value. This means that under more demanding conditions as the ones the bedding presents (high speed, high braked mass and temperatures between 250 and 300 °C), material 1 presents the lowest wear and material 2 the highest (50% higher wear than material 1). The lower wear values presented by material 1 could be correlated to the higher Young modulus it shows. This relation between higher mechanical properties and lower wear rates has been previously reported in friction materials [19].

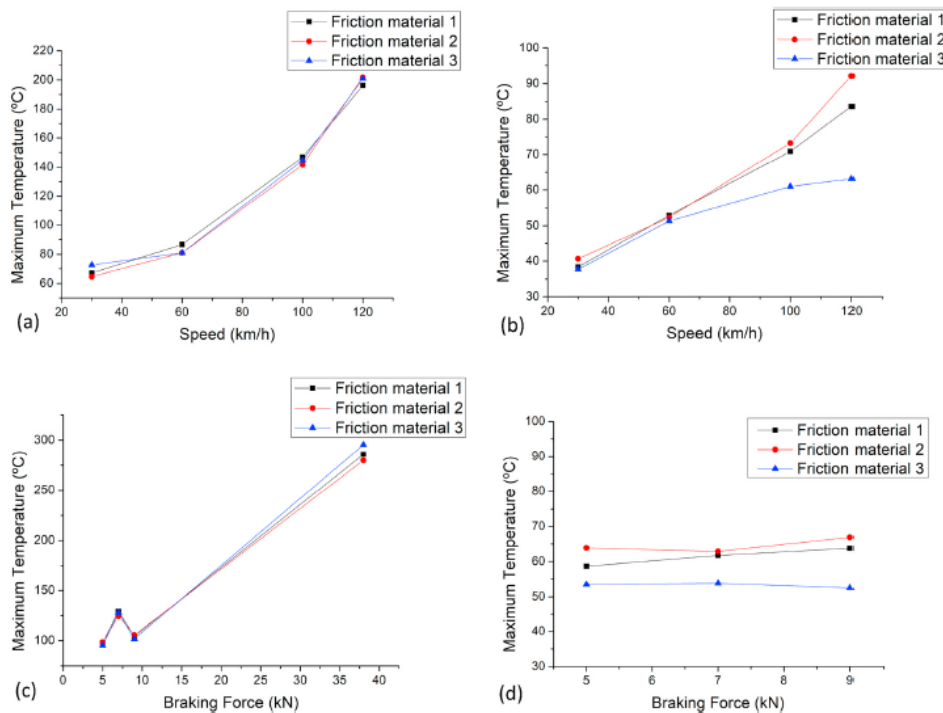


Fig. 5. Variations of maximum temperature reached per brake stop with (a) speed in dry conditions, (b) speed in wet conditions, (c) braking force in dry conditions and (d) braking force in wet conditions.

ARTÍCULO 3: Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks

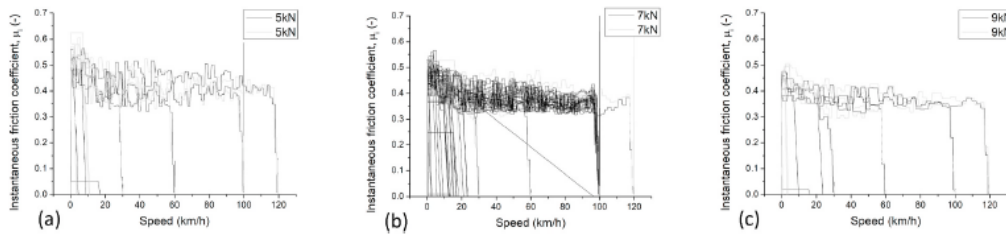


Fig. 6. Instantaneous friction coefficient variation of friction material 1 over individual brake applications in dry conditions at (a) 5 kN, (b) 7 kN and (c) 9 kN.

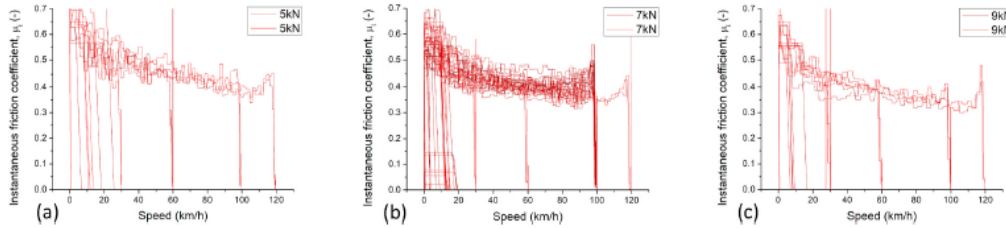


Fig. 7. Instantaneous friction coefficient variation of friction material 2 over individual brake applications in dry conditions at (a) 5 kN, (b) 7 kN and (c) 9 kN.

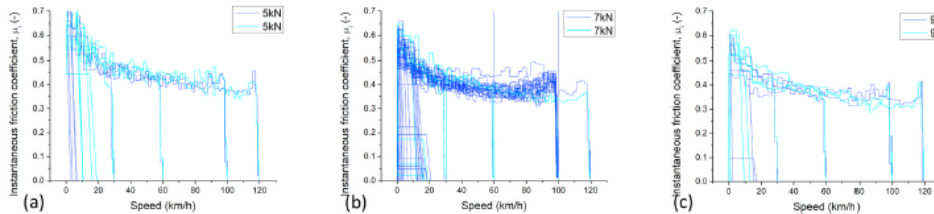


Fig. 8. Instantaneous friction coefficient variation of friction material 3 over individual brake applications in dry conditions at (a) 5 kN, (b) 7 kN and (c) 9 kN.

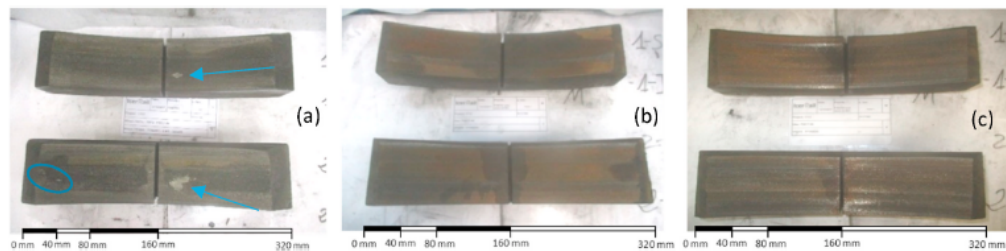


Fig. 9. Sets of blocks after the test: (a) friction material 1, (b) friction material 2 and (c) friction material 3. Metal pick-up is indicated by arrow in (a).

Table 5
Wear rate of each of the friction materials tested.

Material	Global wear rate (cm ³ /MJ)	Bedding wear rate (cm ³ /MJ)	Test wear rate (cm ³ /MJ)
Friction material 1	0.94	1.32	0.39
Friction material 2	1.33	1.98	0.37
Friction material 3	1.15	1.71	0.32

3.4. Microscopy

One of the common microstructures to be found on friction materials are contact plateaus, this is, specific micro areas where the two parts of the friction pair contact with each other. Plateaus can be primary or secondary [33,38]. It has been proposed by Eriksson et al. [33] that primary plateaus consist of components of the friction material which are robust and harder to remove due to their strong attachment to the rest of the pad. These components are often metallic fibers that protrude just in one end from the surface of the pad. Secondary plateaus comprise

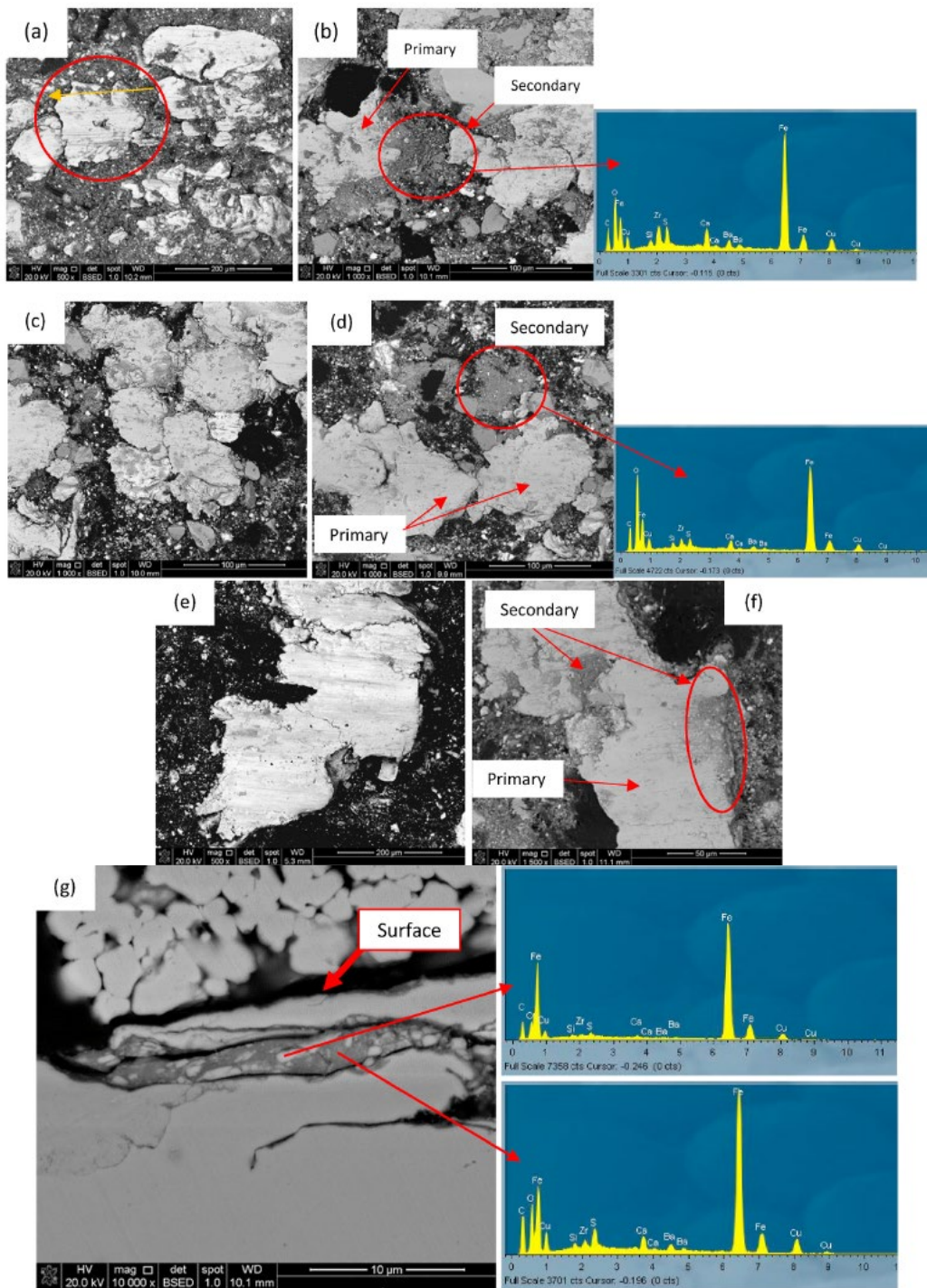


Fig. 10. SEM images of (a) deformed steel fibers on material 1 surface, (b) primary and secondary plateaus on material 1 surface, (c) deformed steel fibers on material 2 surface, (d) primary and secondary plateaus on material 2 surface, (e) deformed steel fibers on material 3 surface and (f) primary and secondary plateaus on material 3 surface and (g) filled-up micro-fissure with debris on material 2 surface.

ARTÍCULO 3: Effect of modified novolac resins on the physical properties and friction performance of railway brake blocks

P. Monreal et al.

Tribology International 154 (2021) 106722

of worn off softer material, debris, which agglomerates and piles up against primary plateaus, using them as a physical support.

These two microstructures are easily found on the three materials and a predominance of one type could not be confirmed. No significant differences were found on the blocks to this regard. In Fig. 10 (a) a primary plateau can be observed. The plateau was heavily deformed and indentations indicating the braking direction show on the flattened steel. Not a properly formed secondary plateau can be appreciated either in photos (c) and (e) of materials 2 and 3. A fairly abrasive friction mechanism seems to have occurred, in contraposition with photos (b), (d) and (f) where both primary (1) and growing secondary (2) plateaus are found on the friction surface of all three materials. In these photos the abrasion was not as hard and debris could compact around the contact points. This suggests a not totally homogeneous distribution of pressure along the block surface. It has been reported by Barros et al. [39] that a change in the wear regime driven by an increase on the braking pressure can damage the plateaus previously formed. This study was carried out using a pin-on-disc type lab scale tribometer, which allows a very much finer control of the applied pressure because of the size of the sample. In the case of a full scale dynamometer, the overall pressure can be controlled but the different microstructures found on all the brake blocks seem to indicate that some areas are actually suffering higher pressure and, thus, a more severe wear regime.

Other authors have suggested other type of structures such as more or less extensive third body layers [40] which would be indicative of a less aggressive wear. It is also pointed out that the compaction of wear particles would play a key role in the formation of these third body layers. In the case of the materials studied in this work no homogeneous transference layer was observed, suggesting again an abrasive mechanism of wear. The only microstructure found apart from plateaus were micro-defects such as fissures appearing close to the block surface. These gaps sometimes appeared filled with debris (g).

4. Conclusions

Materials based on resins with medium and short B-transformation times showed similar results. Only the material using the resin with longest B-transformation time showed significant differences in average friction level, speed fade and instantaneous friction evolution. Furthermore, this material revealed metallic inclusions on the surface. The samples were studied by SEM and no significant differences were found in the plateau microstructure they presented.

4.1. Particularly

- (a) The type of modified resin has an effect on the average friction level, leading to differences on friction coefficient that can reach 12% in dry conditions and 18% in wet conditions. The friction material based on the resin with longest B-transformation time (material 1) gave the lowest friction level and the most stable instantaneous friction.
- (b) Material 1 presented a percentage of fade between 8% and 10% lower than those of materials 2 and 3 (medium and short B-transformation time resins), but these showed higher fade friction coefficient. No significant differences were found on thermal fade.
- (c) Material 1 showed a friction coefficient variation during bedding as the braking area grew larger. This seemed to indicate a dependency on the contact surface that needs further confirmation.
- (d) Modified resins could influence the presence of metal pick-up. Material 1 presented several metal inclusions. This aspect is to be further studied by the inspection of blocks at different times of the test and the analysis of the resulting inclusions.
- (e) Microscopy analysis yielded no significant differences on the friction mechanism. The three materials presented similar primary and secondary plateau structures along their friction areas,

pointing areas of different wear regimes. A proper, homogeneous transfer layer was not observed in any case.

CRedit authorship contribution statement

Pablo Monreal-Perez: Term, Conceptualization, Methodology, Investigation, Data curation, Resources, Writing - original draft. Isabel Clavería Ambroj: Term, Writing - review & editing. Patxi Arteta: Investigation. Teresa Rouzaut: Supervision, Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge the help and support provided by the Quality Assurance Laboratory and the R&D Department at Knorr-Bremse Pamplona. Specially the prototyping and friction testing areas whose collaboration made possible the present research work.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106722>.

References

- [1] van Benthem RATM, Evers LJ, Mattheij J, Hofland A, Molhoek LJ, de Koning AJ, Jansen JFGA, van Duin M. Thermosets. In: Meyer Th, Keurentjes J, editors. Handbook of polymer reaction engineering. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2005. p. 833–910. <https://doi.org/10.1002/9783527619870.ch16>.
- [2] Asim M, Saba N, Jawaid M, Nasir M, Pervaiz M, Alotman OY. A review on phenolic resin and its composites. CA 2018;14(3):185–97. <https://doi.org/10.2174/1573411013666171003154410>.
- [3] Gardzielka A, Pilato LA, Knop A. Phenolic resins. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2000. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04101-7>.
- [4] Parameswaran, P. S. Modification of phenol formaldehyde resin for improved mechanical properties. 263.
- [5] Abdalla MO, Ludwick A, Mitchell T. Boron-modified phenolic resins for high performance applications. Polymer 2003;44(24):7353–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.019>.
- [6] Guilleminot J, Comas-Cardona S, Kondo D, Binetruy C, Krawczak P. Multiscale modelling of the composite reinforced foam core of a 3D sandwich structure. Compos Sci Technol 2008;68(7–8):1777–86. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.005>.
- [7] Pizzi A, Ibeh CC. Phenol-formaldehydes. In: Handbook of thermoset plastics. Elsevier; 2014. p. 13–44. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00002-6>.
- [8] Miyauchi T, Tsujimura T, Handa K, Nakayama J, Shimizu K. Influence of silicon carbide fillers in cast iron composite brake blocks on brake performance and development of a production process. Wear 2009;267(5–8):833–8. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.02.023>.
- [9] Lee KJ, Chem Lin JH, Ju CP. Surface effect on braking behavior of PAN-pitch carbon-carbon composite. Wear 1996;199(2):228–36. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(96\)06962-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(96)06962-1).
- [10] Satapathy BK, Bijwe J. Performance of friction materials based on variation in nature of organic fibres. Wear 2004;257(5–6):573–84. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.03.003>.
- [11] Nawangari P, Jamaari, Rochardjo HSB. Effect of phenolic resin on density, porosity, hardness, thermal stability, and friction performance as A binder in non-asbestos organic brake pad. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng 2019;547:012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/547/1/012012>.
- [12] Hong US, Jung SL, Cho KH, Cho MH, Kim SJ, Jang H. Wear mechanism of multiphase friction materials with different phenolic resin matrices. Wear 2009; 266(7–8):739–44. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.08.008>.
- [13] Kim YC, Cho MH, Kim SJ, Jang H. The effect of phenolic resin, potassium titanate, and CNSL on the tribological properties of brake friction materials. Wear 2008;264 (3–4):204–10. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.03.004>.
- [14] Fei J, Li H-J, Fu Y-W, Qi L-H, Zhang Y-L. Effect of phenolic resin content on performance of carbon fiber reinforced paper-based friction. Material. Wear 2010; 269(7–8):534–40. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.05.008>.
- [15] Ho SC, Lin JHC, Ju CP. Effect of phenolic content on tribological behavior of carbonized copper-phenolic based friction. Material. Wear 2005;258(11–12): 1764–74. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.12.029>.

9

- [16] Nidhi, Bijwe J. NBR-modified resin in fade and recovery module in non-asbestos organic (NAO) friction materials. *Tribol Lett* 2007;27(2):189–96. <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9225-x>.
- [17] Bijwe J, Nidhi, Majumdar N, Satapathy BK. Influence of modified phenolic resins on the fade and recovery behavior of friction materials. *Wear* 2005;259(7–12):1068–78. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.011>.
- [18] Ertan R, Yavuz N. An experimental study on the effects of manufacturing parameters on the tribological properties of brake lining materials. *Wear* 2010;268(11–12):1524–32. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.02.026>.
- [19] Saffar A, Shojaei A. Effect of rubber component on the performance of brake friction materials. *Wear* 2012;274–275:286–97. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.012>.
- [20] Wahlström J, Lyu Y, Matjeka V, Söderberg A. A pin-on-disc tribometer study of disc brake contact pairs with respect to wear and airborne particle emissions. *Wear* 2017;384–385:124–30. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.05.011>.
- [21] Wasilewski P. Full-scale dynamometer test of composite railway brake shoes – study on the effect of the reinforcing fibre type. *Acta Mech Automatica* 2018;12(3):204–8. <https://doi.org/10.2478/ama-2018-0031>.
- [22] Union Internationale des Chemins de fer. Brakes – brakes with composite brake blocks – general conditions for certification of composite brake blocks. 2010. UIC Leaflet 541–4, 4th edition.
- [23] European Railway Agency. Friction elements for wheel tread brakes for freight wagons (ERA/TD/2013-02/INT v 3.0). Retrieved from, <http://www.era.europa.eu/Document-Register/Documents/ERA-TD-2013-02-INT%203.0.pdf>; 2015.
- [24] Kim SJ, Cho MH, Lim D-S, Jang H. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material. *Wear* 2001;251(1–12):1484–91. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00802-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00802-X).
- [25] Singh T, Patnaik A, Chauhan R, Rishiraj A. Assessment of braking performance of lapinus-wollastonite fibre reinforced friction composite materials. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 2017;29(2):183–90. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2015.06.002>.
- [26] Walia MS, Vernerason T, Lundén R, Blennow F, Meinel M. Temperatures and wear at railway tread braking: field experiments and simulations. *Wear* 2019;440–441:203086. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203086>.
- [27] Valkalagadda MRK, Srivastava DK, Mishra A, Racherla V. Performance analyses of brake blocks used by Indian railways. *Wear* 2015;328–329:64–76. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.044>.
- [28] Arada R, Surojo E, Ariawan D, Muhayat N, Raharjo WW. Effect of NBR (nitrile butadiene rubber) on flexural strength of composite friction brake. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 2018;420:012057. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/420/1/012057>.
- [29] Cox R. Engineered tribological composites. PA: SAE International: Warrendale; 2011. <https://doi.org/10.4271/R-401>.
- [30] Matějka V, Šimha Martynková G, Ma Yuning, Lu Yafei. Semimetallic brake friction materials containing ZrSiO₄: friction performance and friction layers evaluation. *J Compos Mater* 2009;43(13):1421–34. <https://doi.org/10.1177/0021998308104730>.
- [31] Yang H, Luo R, Han S, Li M. Effect of the ratio of graphite/pitch coke on the mechanical and tribological properties of copper-carbon composites. *Wear* 2010;268(11–12):1337–41. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.02.007>.
- [32] Kerridge M, Lancaster JK. The stages in a process of severe metallic wear. *Wear* 1957;1:250–64.
- [33] Eriksson M, Jacobson S. Tribological surfaces of organic brake pads. *Tribol Int* 2000;33(12):617–27. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00127-4).
- [34] Kim SJ, Jang H. Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp. *Tribol Int* 2000;33(7):477–84. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00087-6).
- [35] Kim SJ, Jang H. Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp. *Tribol Int* 2000;33(7):477–84. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00087-6).
- [36] Nukumizu K, Kobayashi T, Abe T, Unno M. Study of the formulation mechanism for metal pick-up on the frictional surface of a disc brake pad. 2008-01-2541, <https://doi.org/10.4271/2008-01-2541>; 2008.
- [37] Sanitate F, Schmitt O. An investigation of metal pick-up generation on passenger car brake pads in correlation with deep rotor scoring. 2008-01-2540, <https://doi.org/10.4271/2008-01-2540>; 2008.
- [38] Eriksson M, Bergman F, Jacobson S. On the nature of tribological contact in automotive brakes. *Wear* 2002;252(1–2):26–36. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00849-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00849-3).
- [39] Barros LY, Poletto JC, Buner D, Neis PD, Ferreira NF, Pavlak RP, Matoso LT. Effect of pressure in the transition between moderate and severe wear regimes in brake friction materials. *Wear* 2019;438–439:203112. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203112>.
- [40] Österle W, Urban I. Third body formation on brake pads and rotors. *Tribol Int* 2006;39(5):401–8. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.04.021>.

ARTÍCULO 4: Natural latxa sheep wool as an environmentally friendly substitute for specific organic fibers in railway friction materials. A preliminary approach

El **objetivo** de la investigación publicada en el artículo 4 consiste en la evaluación de la lana de oveja latxa, un residuo ganadero, como sustituto de otras fibras orgánicas de uso común en la industria de los materiales de fricción. Esta inclusión haría posible la fabricación de materiales de fricción ecológicos que permitieran la revalorización de la lana a la vez que permitiría el ahorro de los costes asociados a la compra de la fibra sustituida. La lana de oveja latxa se compara en todos los casos con tres fibras orgánicas de características diferenciadas: fibras de aramida, celulosa y poliacrilonitrilo (PAN).

Este objetivo se consigue de manera preliminar a través de un trabajo de caracterización a tres niveles:

- Caracterización de las fibras: longitud de fibra, morfología en microscopio óptico, densidad y resistencia térmica en análisis termogravimétrico.
- Caracterización de las mezclas sin prensar: capacidad para retener partículas en polvo (prevención de la segregación de componentes) y reacción de curado.
- Caracterización del material de fricción final: propiedades mecánicas, de fricción a escala media y del mecanismo de desgaste por SEM.


La lana de oveja presentó una estabilidad térmica entre la de la fibra de celulosa y la PAN, previene la segregación de la mezcla del material de fricción de manera muy similar a la celulosa y ralentiza la reacción de curado de la misma manera que la fibra PAN. La lana de oveja no conlleva diferencias significativas en lo referente a resistencia a cizalladura, compresión, densidad o dureza. En relación con los resultados de fricción en banco de media escala, se requeriría un mayor número de ensayos para poder extraer conclusiones definitivas sobre la influencia de la fuerza de frenado en las condiciones de desgaste suaves que estudia este dinamómetro, pero se puede ver que la velocidad inicial y la temperatura no conllevan grandes cambios en la fricción de los materiales con distintas fibras. Los desgastes entre fibras tampoco muestran grandes cambios y el mecanismo de desgaste incluye la generación de una gran cantidad de debris que permanece en la superficie de los materiales de fricción. Este debris está compuesto, en parte, por metal proveniente del disco.

Aportaciones:

- La lana de oveja latxa constituye una fibra orgánica utilizable en la producción de materiales de fricción que operen en condiciones de exigencia media, ya que el material de fricción con esta fibra presenta en varios aspectos características similares a aquellos que utilizan aramida, celulosa o PAN.



Natural Latxa Sheep Wool as an Environmentally Friendly Substitute for Specific Organic Fibers in Railway Friction Materials: A Preliminary Approach

Pablo Monreal^{a,b}, Javier Oroz^b, Kike Gutiérrez^b, and Isabel Clavería Ambroj^a 

^aDepartment of Mechanical Engineering, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain; ^bR&D Department, ICER Rail Knorr-Bremse, Pamplona, Spain

ABSTRACT

The present work characterizes a natural sheep wool and compares its properties to those of a range of three different, well-known organic fibers that are typically used in the friction material production: aramid, cellulose, and polyacrylonitrile (PAN) fibers. The characterization work consisted of the study of the fibers alone, the nonpressed friction materials, and the final railway brake blocks. By these means, it was proven that the wool obtained from latxa sheep (*Ovis aries*) is a suitable replacement for cellulose because the wool presented slightly better thermal resistance in thermogravimetric analysis, and the particle retention ability of both fibers was similar. The latxa sheep wool was also found to delay the curing reaction to a similar degree as the PAN fiber. Finally, the friction material including sheep wool presented physical and mechanical properties similar to those including cellulose and PAN fibers, and no major differences were found in friction with changing speeds or temperatures. In addition, the inclusion of sheep wool led to the lowest speed and force fade and to a good recovery behavior after the speed and temperature phases, only second to the friction material using PAN fiber. An average spread in the instantaneous friction coefficient and a slightly higher wear are reported for the material containing sheep wool. Finally, no significant differences were found on the friction surfaces or on the wear mechanism when their microstructure was analyzed using scanning electron microscopy.

ARTICLE HISTORY

Received 23 March 2021
Accepted 31 May 2021

KEYWORDS

Sheep wool; organic fibers; environmentally friendly friction materials; friction material formulation; railway dynamometer


Introduction

Friction materials have evolved over the years. They started as wooden blocks that were pressed against wheels of early automobiles (1). Brakes have been changing and adapting ever since according to the varying requirements, challenges, and necessities. Some of the main changes with regards to the friction material composition took place not too long ago and entailed the removal of asbestos when this raw material was proven to cause health problems and respiratory conditions (2, 3). Given this scenario and among many other components, a variety of organic fibers were studied as possible replacements for asbestos. This type of fiber was found to provide benefits to the final friction material, such as an enhancement of the friction stability and particle retention (4), as well as their ability to act as a process aid, because organic fibers had been present in friction material in the form of asbestos (5–7). Currently, three of the most common organic fibers found in friction material production floor are aramid fibers, cellulose fibers, and polyacrylonitrile (PAN) fibers, all of which have different properties.

Aramid fibers were one of the most important candidates to be considered as asbestos replacements for both automotive and railway applications (8, 9). A dramatic decrease in the wear rate as well as a drop in the friction coefficient can

be achieved by adding aramid fibers (10) to a friction material. These effects depend on the concentration of fiber (11) and its aspect (12) and can be potentiated by combining the fiber with other components (13, 14). Cellulose, on the other hand, consists of a natural polysaccharide that contributes to the loss of mechanical properties of the final friction material (15). Cellulose fiber has also been proven to lead to a high friction coefficient, poor fade behavior, and elevated wear rates due to its weak thermal stability (16). Thus, cellulose fiber is not a preferable option but it still is a go-to raw material when density needs to be decreased, when producing paper friction materials, or when looking for a process aid (5, 7, 17). Finally, PAN represents a fusible fiber that is thought to melt and bind the debris in the wear interface to a certain degree (18). It has been reported that its inclusion can result in toughness and increase the mechanical properties, although its effect is smaller than that of aramid fiber (19). PAN provides a wear rate in between those of aramid and cellulose fibers (20).

The friction material manufacturing sector is facing a new challenge entailing the modification of brake composition once again. Ecology has increasing relevance and compels the industry to reduce brake emissions (21), as well as to generate new environmentally friendly friction materials. There are interesting proposals that have been reported with

CONTACT Isabel Clavería Ambroj  iclaver@unizar.es
Review led by A. Mazzu.

© 2021 Society of Tribologists and Lubrication Engineers

Table 1. Compositions of the five friction materials studied (vol%).

Component	Control (%)	Aramid fiber (%)	Cellulose fiber (%)	PAN (%)	Sheep wool (%)
Friction material premix	100	85	85	85	85
Aramid fiber	—	15	—	—	—
Cellulose fiber	—	—	15	—	—
PAN fiber	—	—	—	15	—
Latxa sheep wool	—	—	—	—	15

regards to this friction material composition. Some of them explore the possibility of producing brakes while avoiding the use of copper, lead, tin, antimony trisulfide, or whisker materials (22), and others look for new substitutes for them, such as novel conducting rock fibers and thermographites (23). Finally, a different approach advocates for the use of agro-waste as raw materials, such as the palm kernel shell (24), sugar bars, corn and palm fibers (25), or another kind of waste such as tire rubber particles (26) or fly ash (27). This approach not only avoids the use of dangerous raw materials but also reuses waste and avoids its disposal by turning it into suitable components.

The present work fits in the last category and explores the possibility of replacing commonly used organic fibers by natural sheep wool, given the interesting properties of this material. These characteristics have led institutions in Europe and South America to develop insulation materials for use in construction (28–30). Some possible applications of natural fibers in the friction material field have been reported for banana, hemp, and pineapple (31), ramie (32), abaca (33), and jute (34); however, few studies on the use of sheep wool for this purpose have been published (35). For the present work, latxa sheep wool was selected for two main reasons. First is the environmentally friendly effects of the use of this wool. The latxa sheep is a sheep breed autochthone to the Spanish regions of Navarre and Basque Country that is mainly raised for meat and dairy products. This makes its wool a by-product that, due to its resistance, has to be specially treated by calcination. The use of this wool would prevent its incineration and would provide the Knorr-Bremse company at Pamplona with a local resource of fibers, reducing transport costs. In addition, social benefits could be expected from the use of latxa sheep wool because it currently represents an issue for small-sized farms and independent shepherds, who have to deal with the costs of the waste treatment and disposal of the wool. In fact, there are associations and companies making stimulating proposals in this regard (36, 37).

The main target of the present work is to characterize the properties of this type of natural wool and compare them to those of a range of three different, well-known organic fibers currently used in the context of the friction material manufacture: aramid, cellulose, and PAN fibers (18). The characterization work consisted of three parts, including the study of the fibers alone, the nonpressed friction materials, and the final railway brake blocks. First, the fiber properties were evaluated (density, fiber length, thermogravimetric analysis). Secondly, the effects of the fibers on the nonpressed material were assessed (particle retention and curing reaction). Finally, the mechanical properties, friction performance on a railway mid-scale dynamometer, and

microstructure of both the nontested and the tested surfaces of the friction materials were analyzed. This is a preliminary approach and will be followed by further research work on a full-scale railway dynamometer and the corresponding scanning electron microscopy (SEM) tests to fully state whether the sheep wool performs well in more demanding and realistic conditions.

Material and methods

Characterization of organic fibers

The organic fibers selected were aramid fiber, cellulose fiber, and PAN fiber, directly purchased from two suppliers. The latxa sheep wool was provided by a local farm, where it is stored in big bags after the sheep shearing season. It was manually cut down to a specific fiber length. No further treatment was applied to the wool.

The fibers were initially characterized to assess the differences in morphology, density, and thermal properties. This characterization consisted of a series of optical microscopy photographs to study the morphology of the fibers. The fiber length of the latxa sheep wool was also studied in this way; these data were available on the technical data sheets provided by the suppliers for the other materials. An optical microscope was used with an LED light and a digital camera. Density was measured by weighing fixed amounts of the sample and then measuring the volume with a test tube. Finally, differential thermal analysis–thermogravimetric analysis was performed on the fiber samples. The program selected was a heating ramp from 25 to 900 °C at a rate of 10 °C/min in an air atmosphere.

Preparation of samples and characterization of nonmolded friction material mixes

Five different friction materials were produced following the compositions listed in Table 1. The control friction material had no organic fibers added and was used as a baseline to show the effects of the friction material premix alone. It also aided in clarifying the variations between the four fibers. The fibers were added to friction materials at a constant 15% by volume. The friction material premix remained constant in composition; its main constituents were typical friction raw materials such as barite, nitrile butadiene rubber, steel fiber (the most widely used metallic fiber in friction materials (38)), magnesium oxide, and zircon, among others (39–42). Details on the composition of the samples is not provided because is confidential information.

The raw materials were mixed for 2 min in a laboratory-scale powder disperser, consisting of a cylindrical steel

container with four spinning blades at its bottom. The rubber component of the premix was selected in a powder form. For each sample, the required quantity of fiber and premix was blended for another 2 min in the same mixer.

The friction materials were tested before and after pressing and curing. Before pressing, both the curing properties and the powder retention ability were characterized. The powder retention ability provides organic fibers process aid features (43). It has been previously reported that the addition of this kind of fiber prevents raw material segregation and, by doing so, helps achieve a more stable coefficient of friction. In the present work, each fiber's ability to retain other raw materials in fine powder form was checked by sieving 150 g of mix with a 45- μm sieve. Tests were carried out twice per sample. A tower-type electric sieve analyzer was turned on for a total of 40 min at an oscillating amplitude of 0.7 mm, and after given period of time, the difference in mass of the remaining material on top of the sieve was recorded. Some fibers prevented the loss of fine materials by letting the powders go at longer times. The influence of the fibers on the curing properties of the resulting mixes was also studied, because it has been reported that the addition of different components can significantly change the curing reaction that takes place in the binder system of the friction material (15, 44). A moving die rheometer was used so the α (extent of the binder reaction) vs. time could be obtained by measuring torque values while the die moved sinusoidally for the reaction time (45). The extent of reaction, α , is related to the extent of the binder reaction and is calculated at a given time t as follows:

$$\alpha(t) = \frac{M(t) - M_0}{M_\infty - M_0}, \quad [1]$$

where $M(t)$ is the measured torque at time t , M_0 is the torque at the beginning of the test, and M_∞ is the torque measured when the sample has completely hardened. All samples were tested three times and the average values for α were calculated.

Characterization of friction materials

Finally, the nonmolded friction material mixes were cold-molded into railway brake shoes of $320 \times 80 \times 60$ mm. The pressing cycle lasted 3 min and a force of 800 kg/cm^2 was applied. Then the samples were cured in an oven for 24 h at 140°C . The resulting friction materials were physically and mechanically tested. A 30T hydraulic press equipped with a manometer was used for shear tests (measuring the force required to take the friction material off the backing iron). A Shore D digital durometer was used for hardness characterization. Density measurements were carried out in a densimeter (following ISO 1183). Maximum load and Young's modulus were determined in a universal testing machine following ISO 604. At least two batches of each friction material were prepared and their mechanical properties tested to check the repeatability of the brake blocks produced. Friction tests were conducted on a mid-scale brake dynamometer. As shown in Fig. 1, the test specimen uses a

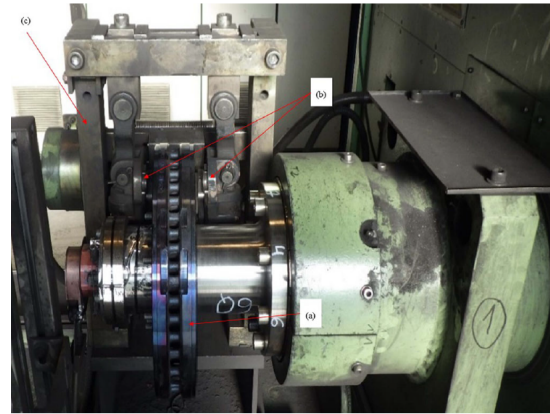


Figure 1. Mid-scale inertia dynamometer.

350 mm steel brake disc (a) as the rotating part and the friction material samples were eight cylindrical probes with a thickness of 20 mm and a radius of 45 mm attached to two backing irons that were placed on the holders (b) of the brake caliper (c). This caliper represents the static part of the test specimen. Torque values are measured with a load cell and braked masses are simulated by both inertia wheels and the electric engine. The test program presented a bedding and base phase that repeated, after which specific stages for initial speed, brake application force, and initial temperature took place as shown in Table 2. Each brake application was performed at least two times.

To evaluate fade and recovery, two parameters were defined similar to the one presented by Saffar and Shojaei (46), as shown in Eqs. [2] and [3]:

$$\text{FadeIndex, FI(\%)} = \frac{\Delta\mu}{\bar{\mu}f} \cdot 100 \quad [2]$$

$$\text{RecoveryIndex, RI(\%)} = \text{RI(\%)} = \frac{\mu_B}{\mu_A} \cdot 100, \quad [3]$$

where $\Delta\mu$ is the difference between the maximum and minimum friction coefficient for a given test phase and $\bar{\mu}f$ is the average friction coefficient for the same test phase. For instance, when calculating the fade index attributed to temperature, $\Delta\mu$ and $\bar{\mu}f$ are calculated only considering friction coefficients obtained on test phase number 7 (see Table 2). In addition, μ_B is the average friction coefficient from the base phase right before the stage under study and μ_A is the average friction coefficient from the base phase after the stage under study (e.g., if one were to study the recovery index for the speed phase, the previous base would be phase number 2 and the base after would be phase number 4).

Wear data were also recorded. The mass loss was obtained by calculating the difference between each piece's weight before and after the friction test. The volume loss was calculated by dividing the mass loss by the average density of each friction material.

Finally, SEM analysis was carried out on tested and non-tested surfaces. The normal recordings on the SEM were made using a backscattered electron detector detector. In

Table 2. Sequence of the friction test program run on the inertia dynamometer.

Test phase	Brake stops	Initial speed (km/h)	Brake application force (kN)	Simulated mass (kg)	Initial temperature (°C)
1. Bedding	50	120	24.2	7,000	100
2. Base	10	80	20	7,000	60
3. Speed	8	40, 60, 80, 90	14	7,000	60
4. Base	10	80	20	7,000	60
5. Force	10	80	8, 14, 20, 26, 32	7,000	60
6. Base	10	80	20	7,000	60
7. Temperature	15	80	14	7,000	40, 100, 150, 200, 250
8. Base	10	80	20	7,000	60

this image recording, elements with a high atomic number appear as light zones or particles, and elements with a low atomic number appear as dark zones or particles.

Results and discussion

Fiber properties

The arrangement of the individual fibers one with another helps get an idea about how their disposition within the mix will be and how the fibers will interact with the different constituents of the friction material. In fact, this morphology helps understand the powder retention results reported in the following sections. Optical microscopy pictures of the fibers are shown in Fig. 2. It is interesting to see that the relatively long fiber length and the differences in section between the PAN fibers make the threads present a tangled structure. Some are curlier and with a smaller section (marked with a red circle in Fig. 2c), and others present an apparent wider section and seem to be stiffer (marked with a blue line). This morphology was not observed for the cellulose fiber, the aramid fiber, and the sheep wool, which is the fiber presenting the largest thickness and fiber length. This seems to make them straighter and more rigid (marked with red arrows in Fig. 2d), and it is more difficult for the threads to cross and become stuck with one another.

As shown in Table 3, the sheep wool had a lower density, which is attributed to the sheep wool being the only fiber that was not compressed in its packaging. In addition, it also presented the longest fiber length and the largest fiber section, which can also help this particular fiber show a slightly higher density.

Figure 3 shows the thermogravimetric curves for the four fibers and conveys information on the thermal resistance of each one. The aramid fiber shows its outstanding thermal stability until the clear 95.6% mass loss observed between 500 and 600 °C (47). In a similar way, but in a wider range at lower temperatures, PAN presents thermal decomposition between 450 and 500 °C. It also presents a mass loss around 300 °C because of the dehydrogenation process (48). This fiber was also considered less hygroscopic because it presented almost no weight loss around 100 °C. This could make PAN a good choice when dealing with other raw materials that are sensitive to the presence of water. Finally, the cellulose fiber and sheep wool presented a similar sequence of weight losses but with some significant differences, especially in their magnitude. Firstly, the sheep wool presented a large moisture loss (12.4%). This can be explained by the way the sheep wool is stored, which is

generally in big bags in a hut. This prevents the wool from getting wet when it rains but does not prevent the fibers from picking up moisture from the environment. The next weight loss shows around 250 °C for the cellulose fiber. This represents 71.6% and is attributed to depolymerization and decomposition of the cellulose pulp (49). Although it is true that the sheep wool starts this step slightly earlier (around 200 °C), this loss only represents 38% and is caused by thermal decomposition of macro- and microfibers and their matrixes. Because this is a more complex process, it takes more time and higher temperatures to complete. Finally, the third and last step of decomposition is between 350 and 450 °C for cellulose and is attributed to the complete decomposition of the fibers. This is also observed in cotton residues from the textile industry (50). Also at 450 °C, the sheep wool presents the final decomposition of the keratin as reported for the thermal decomposition of other animal fibers (51) and even human hair (52). Given these results, it could be expected that friction materials using sheep wool would present a thermal resistance between that of brakes made with cellulose and PAN. It is important to note that no special treatments were required on the sheep wool besides cutting the fiber. This will help keep the price low.

Characterization of nonmolded friction material mixes

The role that organic fibers play within the nonmolded friction material and green pieces (preforms, or pieces not yet hardened) has been studied. In these works, the addition of fibers was highlighted as a process aid, because these materials retained other particles that allowed them to remain evenly distributed throughout the friction material after the mixing operation and achieve a more uniform friction performance (43). Results in Fig. 4 confirm that the addition of any fiber always decreases the loss of fine particles. Figure 4a shows that all four fibers tested presented a similar profile for weight loss versus time, but significant differences were observed. PAN retained the most material, losing only 15.9% of the sample’s weight after the test, followed by aramid fiber, which has been reported to help ensure the integrity of dry mixes (53). Cellulose and the sheep wool retained virtually the same amount of fibers, losing 24.2 and 24.8% of the sample weight, respectively. Finally, the control material mix presented a weight loss of 28.9%, which can be assumed to be the losable mass at the given conditions. These results are in concordance with the microstructure found in the fiber characterization, because PAN presented long fibers with small sections that were tangled with one another. One can imagine that this structure can prevent the

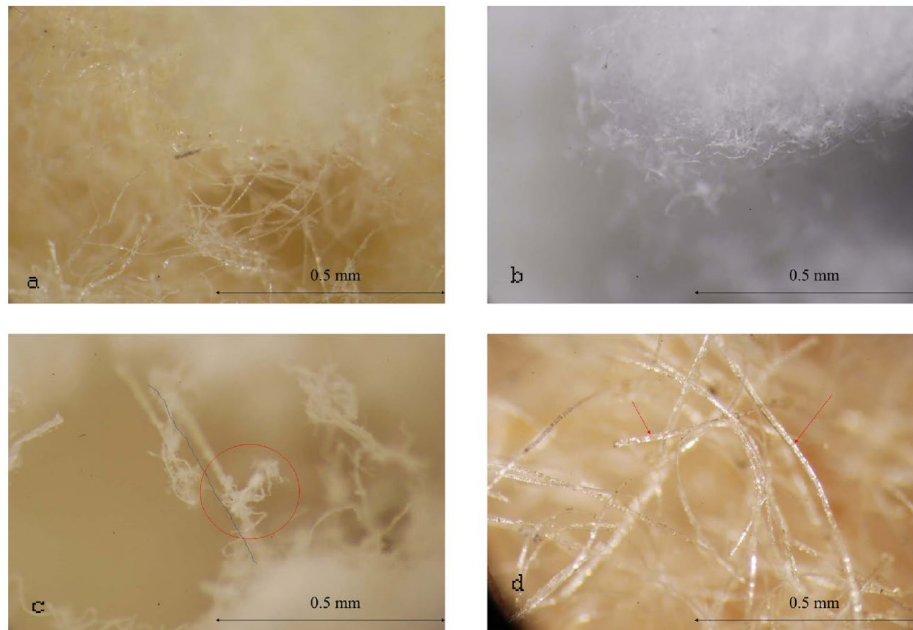


Figure 2. Optical microscopy images of (a) aramid fiber, (b) cellulose fiber, (c) PAN fiber, and (d) sheep wool.

Table 3. Density and fiber length for the four organic fibers tested.

Fiber	Aramid	Cellulose	PAN	Sheep wool
Density (g/cm ³)	0.14	0.14	0.11	0.10
Fiber length (mm)	1.5	0.9	3	1–7

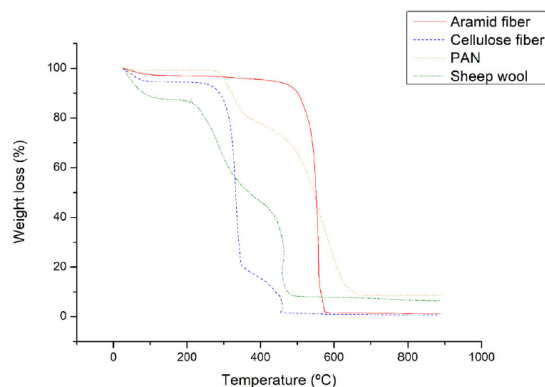


Figure 3. Thermogravimetric analysis results for the four fibers under study.

individual fiber threads from detaching and letting fine particles go. The sheep wool, with a longer fiber length, could not compensate for the larger section it presented, and this may have made its fibers straighter and less prone to connect with each other, so that powder retention was more difficult. The opposite seemed to have occurred with the cellulose, which presented a small fiber section but a short fiber length, so even though it first retained slightly more

mass than the sheep wool, after some time the threads separated from each other and released the powders.

Figure 4b shows the conversion, α , of the binder matrix calculated according to Eq. [1].

This offers information about the possible difficulties that the presence of each fiber could bring to the normal unfolding of the curing reaction because the more nonreactive elements added to the matrix, the higher the chance for these chemical reactions to progress differently (54). It was found that in all cases, the addition of fibers resulted in a slower unfolding of the hardening process. The quickest curing reaction was that of the control friction material, which reached its middle point in 130 s and its virtual end in 245 s. The aramid fiber and the cellulose made the reaction end in 304 and 313 s, respectively. The sheep wool and PAN slowed the hardening reaction of their friction materials, which ended after 365 and 380 s, respectively. In the present work, this does not represent a significant issue, because the friction materials were cold-molded and the curing operation was long enough to deal with these types of deviations in the oven. However, if one were to implement a hot-molding operation, this information could be of help, especially when setting the necessary breathing steps to avoid fissures, cracks, and blisters.

Physical and chemical properties of friction materials

The friction materials were also characterized after curing and the results are shown in Table 4.

There were no significant differences with regards to either the shear force required to detach the friction element from the backing iron or the hardness. This last parameter

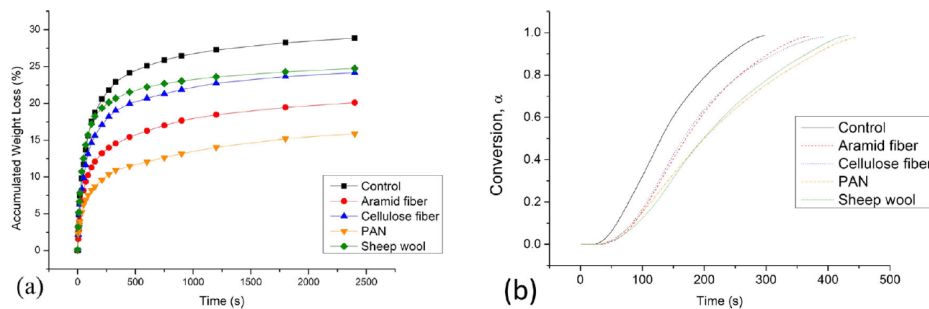


Figure 4. (a) Powder loss over time and (b) rheometry results.

Table 4. Summary of the physical and mechanical properties of the friction materials after curing.

Friction material	Shear force (kg/cm ²)	Shore hardness	Density (g/cm ³)	Acetone extractable (%)	Maximum load (MPa)	Young's modulus (MPa)
Control	32	62	2.26	1.78	18.95	281
Aramid fiber	33	61	2.10	2.16	33.3	192
Cellulose fiber	33	61	2.13	2.64	17.06	221
PAN	33	59	2.11	2.49	17.14	237
Sheep wool	32	62	2.16	2.76	12.8	164

did not vary along the brake block section either, suggesting that no curing gradient was present in the pieces' bulk and that the curing operation homogeneously hardened the polymeric matrix. In addition, the density decreased for all friction material containing fibers, as expected. The density values did not vary much because the same volume was added of each fiber for each composition. The acetone extractable did not significantly change, in agreement with previous work (20). Maximum load until failure and Young's modulus were obtained from compression tests. The maximum load for the friction material containing aramid fiber almost doubled, confirming the reported results that aramid fiber enhances the friction material's mechanical properties and resistance to crack appearance and propagation (53). The maximum load did not vary for different fibers, although the sheep wool showed a slightly lower value. Also, for all friction materials with fibers in their composition, the Young's modulus decreased compared to that of the control friction material.

Friction performance of friction materials

Cylindrical probes were taken from the manufactured railway brake blocks and tested in a mid-scale inertia dynamometer. Figure 5 shows the average friction coefficient values for each material in each program phase with varying parameters. The speed variation phase did not show any distinct tendencies among any of the friction materials. All samples presented speed fading to some degree when moving up from 60 to 90 km/h. A similar behavior was found for the temperature phase, although the friction material including cellulose fiber did present slightly lower friction at low temperatures. The poorer friction performance of friction materials including cellulose has been previously reported (55). Friction became the same as that of the other samples at temperatures over 150 °C. The major differences in average friction coefficient were observed for the braking

force application, because the samples followed their own tendencies. In general terms, the sample with aramid fiber had the greatest friction stability in almost the whole range of forces tested (it only dropped at 32 kN), as previously reported (56). The friction material containing cellulose fiber was also stable at low forces but within a wider friction range. This could be explained by the ability of this fiber to develop internal porosity (18). PAN presented the opposite behavior, because its friction dropped at low forces only to stabilize at higher forces. The control friction material was very close to the sample including PAN at low forces but its friction increased at high forces. Finally, the sheep wool presented a steady loss in friction with an increase in brake application force until it stabilized from 30 kN on.

When evaluating the fade results according to Eq. [2], shown in Fig. 6a, all friction materials showed a minor fade index over the speed phase, suggesting that the premix has some weakness in terms of fade when it comes to force and temperature. This can be tuned by adding organic fibers, because the maximum fade values for speed, force, and temperature were different for materials. Specifically, the friction material containing cellulose fiber showed the highest speed fade (the poor fade characteristics caused by cellulose are well documented (20, 55)), the control material presented the highest force fade, and the sample with aramid fiber presented the highest temperature fade. The cellulose fiber presented the more constant fade behavior (within a range of 0.22–0.36%). The friction material including sheep wool showed the lowest fade index due to speed and force. Though PAN did not present special results in terms of fade, it had the closest recovery index to 100% in all cases (speed, force, and temperature), as calculated using Eq. [3]. All friction materials showed similar tendencies with regards to recovery index because they presented values over 100% for speed and temperature and less than 100% for the force phase. Changes in the commonly used organic fibers did not lead to dramatic modifications of the recovery as

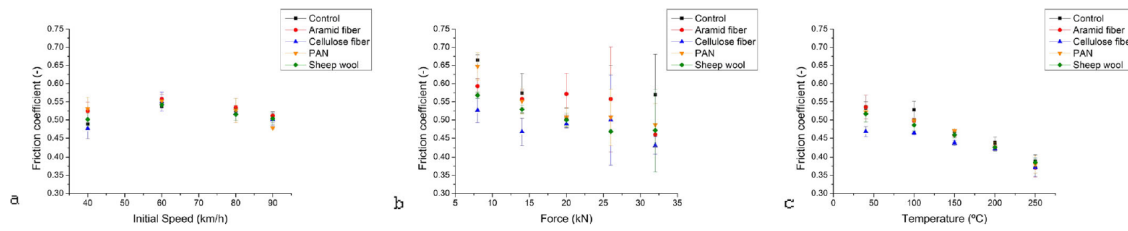


Figure 5. Average friction coefficient for the (a) speed phase, (b) force application phase, and (c) temperature phase.

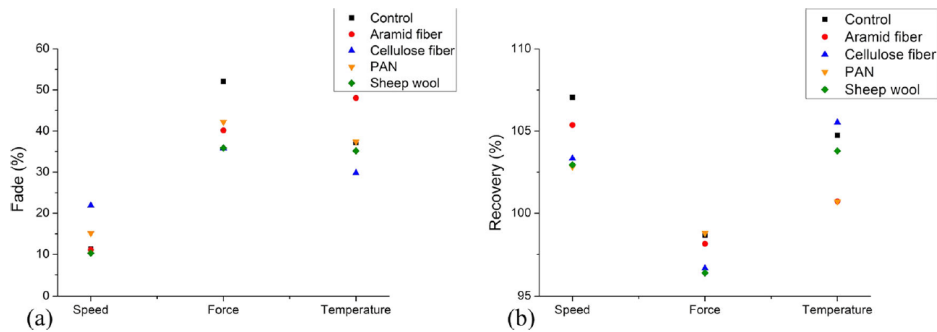


Figure 6. Average (a) fade index and (b) recovery index for each friction material in each phase of the test program.

documented in previous research works (20), nor did the inclusion of sheep wool. In fact, the friction material containing this fiber presented the closest recovery index to 100% along with the sample containing PAN after the speed and the temperature phases.

Finally, the evolution of the instantaneous friction coefficient over the individual braking applications is shown in Fig. 7 for the five materials. The dispersion in friction did not dramatically change, but it varied depending of the organic fiber. This dispersion particularly took place when the dynamometer reached low speeds right at the end of the braking stops. It decreased for the friction material including cellulose fiber (showing a friction range of 0.3–0.65 at lowest speeds) and reached the maximum when the material including sheep wool was tested (0.25–0.8). The control material and those using PAN and aramid fiber showed similar dispersion in their instantaneous friction coefficients.

Results for mass and volume loss in Table 5 were not significantly different. This could be because the test is not particularly demanding. In fact, all wear values were between 0.3% and 0.4% of the total volume of the samples, so a more aggressive test could probably help to better characterize the wear behavior of the friction materials under study. These results led us to propose a new set of trials in a 1:1 scale railway inertia dynamometer in future, which will deliver more data to help clarify this.

Usually, friction materials containing aramid fiber are reported to present very low wear rates. This has been linked to the lower friction coefficient, which would translate into a reduced amount of work (57). However, friction materials with 15% by volume of aramid fiber have been reported to show an increase in both the friction coefficient and wear when compared to materials containing smaller

amounts (12). This could explain why the mass loss and volume loss of the friction material containing aramid fiber was very slightly higher than that of the others, but this will need further confirmation. In addition, the control material presented the lowest loss and the sample including sheep wool showed the highest, although the difference was not significant. This makes sense because both friction materials showed the highest and the lowest Young's modulus, respectively. This relation between a higher Young's modulus and lower wear has been previously reported (46).

Microscopy

After the friction test was concluded, the probes were analyzed using SEM to characterize the wear mechanism and the state of the friction surface. The initial state of the friction materials was also studied by SEM, analyzing the counterface of the probe (not subjected to friction). Figure 8 shows the microstructures of materials tested with the four different fibers. It can be observed that the four materials presented very similar microstructures on their friction surfaces regardless of the presence of organic fibers or their nature. Similar dispersions of the same components (steel fiber, coke particles, zircon, magnesium oxide, etc.) was observed for all samples with different fibers. This appears to indicate that organic fibers do not play a significant role when it comes to defining the friction mechanism.

The observed microstructures mainly show a plateau morphology and a well-established transfer layer. Typically, as can be seen in Fig. 9 as an example for material including cellulose fiber, specific raw materials such as steel fiber (marked in red circles), zircon (blue circles), magnesium oxide (green circles), or even larger particles of coke (wide

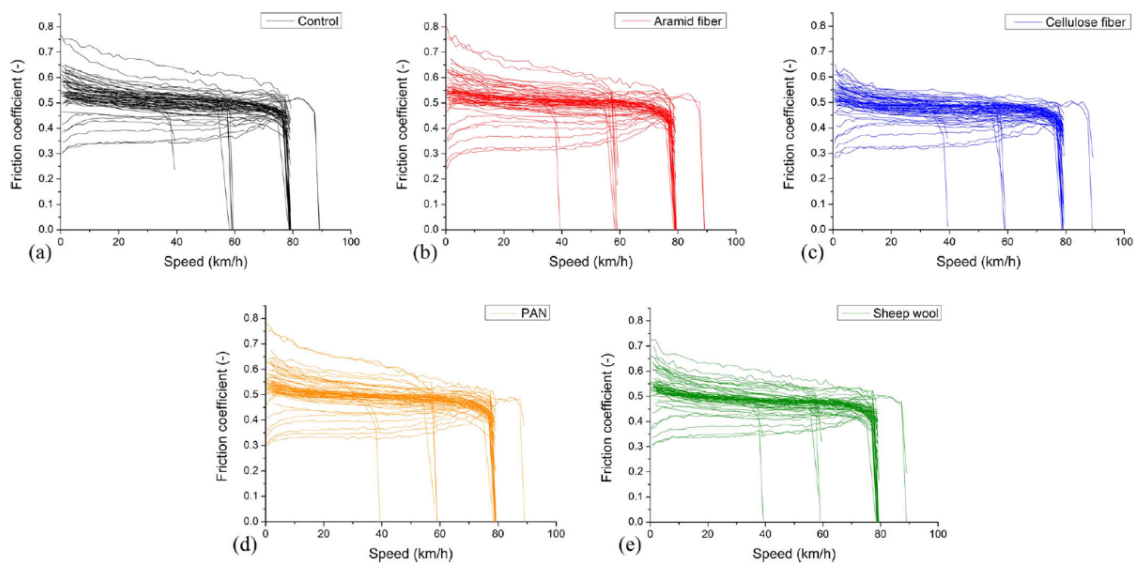


Figure 7. Evolution of the instantaneous friction coefficient over individual brakings for the friction materials: (a) control, (b) aramid fiber, (c) cellulose fiber, (d) PAN, and (e) sheep wool.

Table 5. Wear values for the five friction materials tested: mass loss and volume loss after the friction test.

Material	Control	Aramid fiber	Cellulose fiber	PAN	Sheep wool
Mass loss (g)	5.14	5.71	5.57	5.25	6.47
Volume loss (cm ³)	2.27	2.72	2.62	2.49	3.00

dark particles on the upper part of Fig. 9) were more tightly attached to the friction surface and thereby formed primary plateaus (58). These plateaus made it easier for debris to pile

up and form secondary plateaus (59). However, a nonsevere wear regime predominated in the friction tests performed, because the worn material was not rapidly removed from the friction surface (60), as would have occurred in severe wear regimes, and even managed to fill fissures within the primary plateaus (magnesium oxide in Fig. 9) or gather forming layers on top of wider steel fibers like the one shown in Fig. 10. In addition to these types of formations,

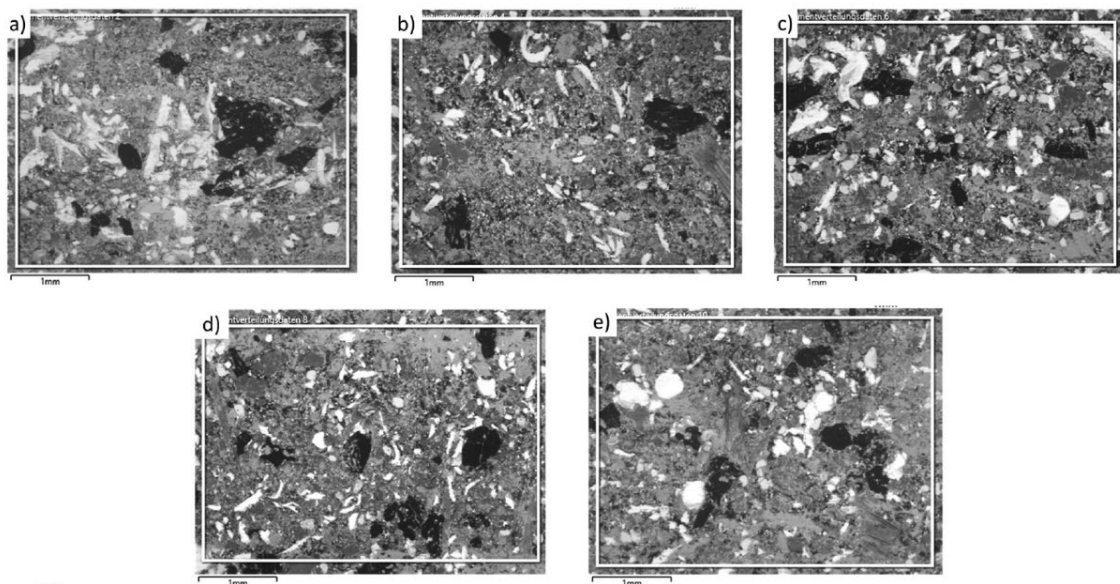


Figure 8. SEM images of the worn surfaces of friction materials: (a) Control sample, (b) aramid fiber, (c) cellulose fiber, (d) PAN fiber, and (e) sheep wool showing similar microstructures.

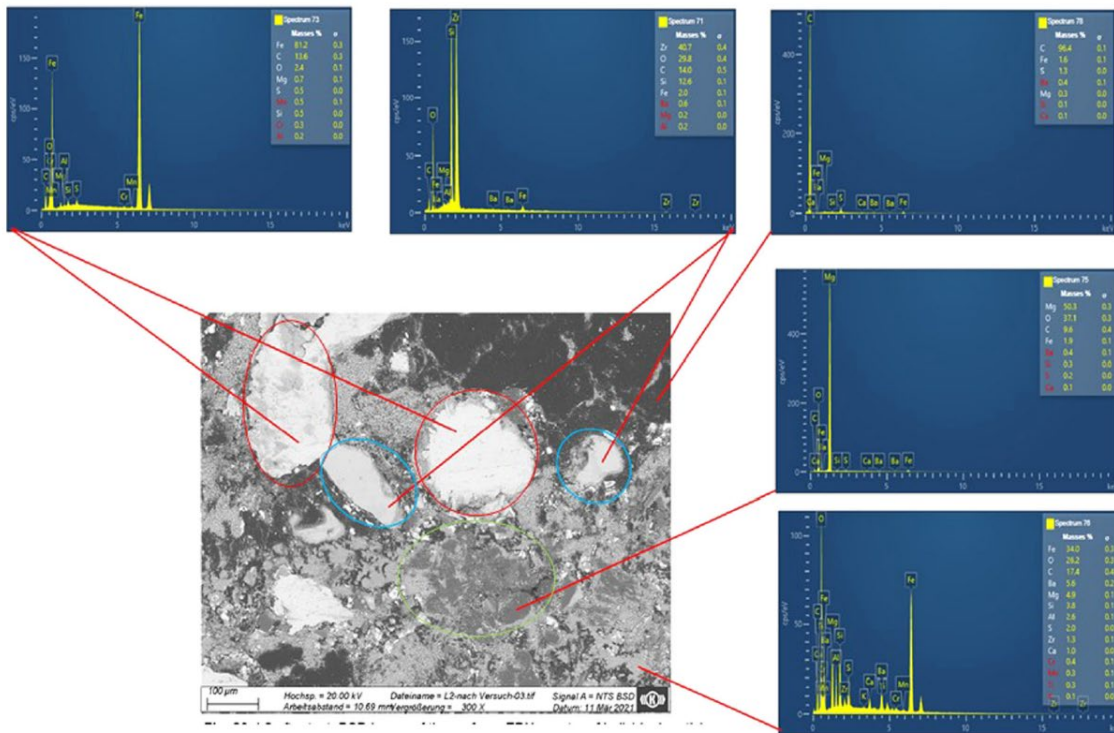


Figure 9. SEM image of the friction surface of the friction material including cellulose fiber.

large deposits of debris were evidenced, among which the primary plateaus seemed to emerge.

Detailed SEM photos of debris deposits filling hollow spots on the friction surface are shown in Fig. 11 for materials including sheep wool and cellulose fiber. It can be seen that the morphology of this worn material remained the same for all samples, forming rounded particles of different sizes ranging from about 5 μm to fine dust.

In addition to the similar morphology of the worn particles, their composition was found to be similar for all materials. As indicated in the energy-dispersive X-ray spectra in Figs. 9 and 10, the two elements in larger quantity were iron and oxygen; in addition, magnesium oxide, carbon, barium, manganese, chromium, or nickel was found. These last three elements did not appear on the nontested surface of the friction materials but were evident on the tested surface, as shown in Tables 6 and 7. These elements are commonly found in steel compositions, which corroborates the hypothesis of a stable transfer layer being formed, because these elements must have transferred from the brake disc onto the friction material surface.

Changes in the element composition were not restricted to the appearance of metals on the friction surface that were transferred from the disc, as shown visually in Fig. 12. Generally, the nontested surfaces are characterized by the presence of carbon and barium, which are important components of the polymeric matrix and barite, respectively. These raw materials are rapidly worn during the consecutive

brake applications that comprise the friction test, giving way to iron, magnesium, and the other elements forming primary plateaus to grow in concentration. From Fig. 12 it can be observed that iron and oxygen (the main components of debris) were much more evenly spread on the tested surface. In addition, barium tended to fade out and magnesium, shown as an example of a primary plateau-forming element, became much more exposed on the surface.

Conclusions

Latxa sheep wool appears to be a suitable replacement for certain organic fibers because it presents properties similar to those of commonly used fiber in friction material manufacture.

The sheep wool presented a slightly higher decomposition temperature than the cellulose fiber but lower than that of the PAN. As expected, aramid fiber showed the best thermal resistance.

The sheep wool can be used as a process aid because its ability to retain fine particles is similar to that of the cellulose fiber. The best retention was shown by the PAN fiber.

The inclusion of sheep wool led to no significant differences in friction over the speed and temperature phases of the friction test. Friction material containing sheep wool presented decreasing friction with increasing braking force, but this variation was similar in magnitude to those of the control material and those including cellulose or PAN. The

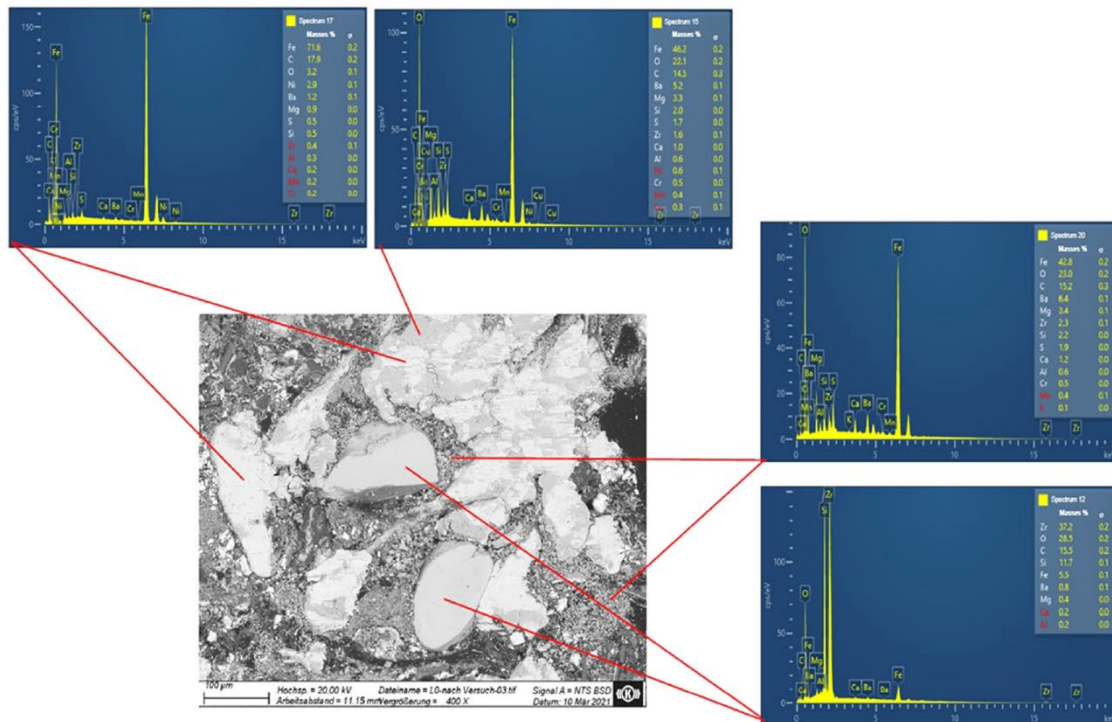


Figure 10. SEM image of the friction surface of the control friction material including no organic fibers.

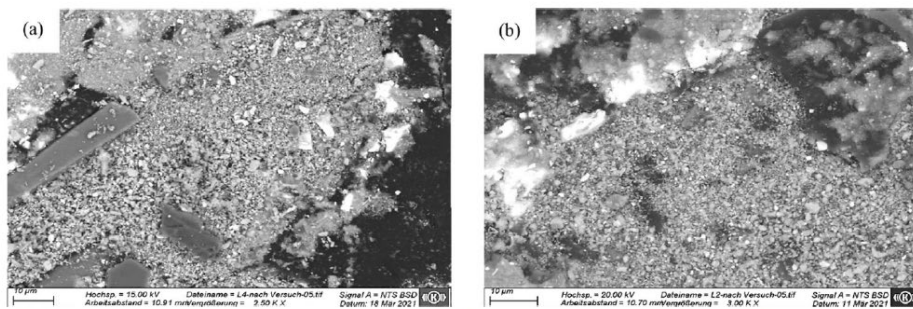


Figure 11. Detailed SEM images of debris deposits forming transfer layers on the friction surfaces of materials including (a) sheep wool and (b) cellulose fiber.

Table 6. Elemental composition of both surfaces of the control friction material.

Designation	Chemical composition (mass %)															
	C	O	Ba	Fe	S	Mg	Ca	Si	Al	Cu	Zr	K	Na	Mn	Cr	Ni
Nontested surface	56.4	16.8	9.6	6.5	3.3	2.3	1.9	1.5	0.6	0.3	0.3	0.3	0.2	—	—	—
Tested surface	38.3	20.5	5.4	23.8	1.8	3.8	1.4	2.2	0.8	0.2	1.2	0.1	—	0.2	0.2	0.2

Table 7. Elemental composition of both surfaces of the friction material including cellulose fiber.

Designation	Chemical composition (mass %)															
	C	O	Ba	Fe	S	Mg	Ca	Si	Al	Cu	Zr	K	Na	Mn	Cr	Ni
Nontested surface	58.1	16.4	8.6	5.9	2.9	2.2	2.1	2.1	0.9	0.4	0.3	0.2	—	—	—	—
Tested surface	38.7	21.2	4.6	20.5	1.9	6.7	2.2	1.0	0.7	1.9	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.1

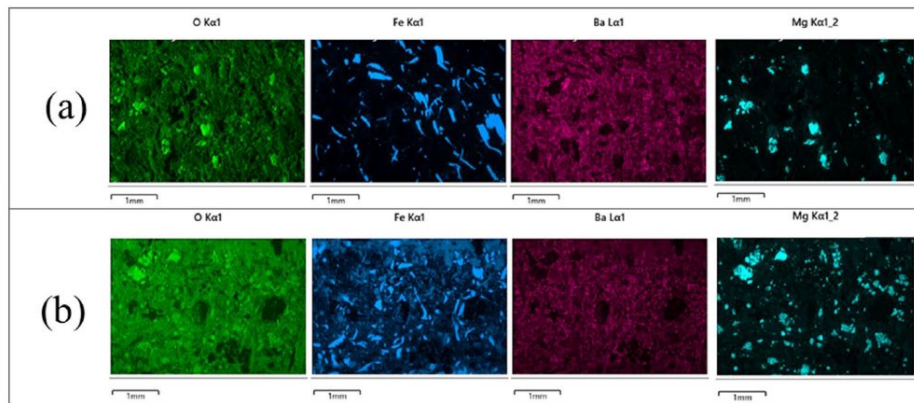


Figure 12. Distribution of oxygen, iron, barium, and magnesium on (a) the nontested surface and (b) the tested surface of the sample including PAN fiber.

friction material with aramid fiber was the most stable friction material force-wise.

The friction material containing sheep wool presented some of the lowest fade index values with regards to speed and force, and it showed fairly good recovery indexes. It also presented an average dispersion of the instantaneous friction coefficient and a nonsignificantly different wear.

The SEM analysis revealed no significant differences in the wear mechanism or microstructure of the materials' surfaces with different types of organic fibers. The microstructure consisted of a plateau structure and a proper transfer layer was evidenced.

Sheep wool is a suitable organic fiber to be used in the friction material industry, although further testing on a full-scale test rig is required to assure this in relation to railway brake blocks.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the help and support provided by the Quality Assurance Laboratory and the R&D Department at Knorr-Bremse Pamplona, in particular, the laboratory technicians and prototyping and friction testing areas whose collaboration made possible the present research work.

Declaration of interest

The authors declare no conflict of interest.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time because the data form part of an ongoing study.

References

- (1) Froad, H. (1901), "Improvements in Brake Blocks for Use on Road Vehicles, and for Other Purposes," **Great Britain Patent 190018292**.
- (2) Manning, C. B., Vallyathan, V., and Mossman, B. T. (2002), "Diseases Caused by Asbestos: Mechanisms of Injury and

- Disease Development," *International Immunopharmacology*, **2**(2), pp 191–200. doi:10.1016/S1567-5769(01)00172-2
- (3) Uibu, T., Oksa, P., Auvinen, A., Honkanen, E., Metsärinne, K., Saha, H., Uitti, J., and Roto, P. (2004), "Asbestos Exposure as a Risk Factor for Retroperitoneal Fibrosis," *The Lancet*, **363**(9419), pp 1422–1426. doi:10.1016/S0140-6736(04)16100-X
- (4) Burwell, J., and C. Strang. (1952), "On the Empirical Law of Adhesive Wear," *Journal of Applied Physics*, **23**, pp 18–28. doi: 10.1063/1.1701970
- (5) Soulis, R. (1929), "Development and Progress of Molded Brake Lining," **SAE Paper No. 290045**.
- (6) Stenberg, T. (1935), *The Brake Library*, Firestone Park Station: Akron, OH.
- (7) Batchelor, C. (1996), *Friction Materials*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., John Wiley & Sons: New York.
- (8) Gallagher, J. and P. Dougherty. (1982), "Aramid Containing Friction Materials," **U.S. Patent No. 4374211**.
- (9) Littlefield, J. (1980), "Composite Friction Element," **U.S. Patent No. 4219452**.
- (10) Kato, T. and Magario, A. (1994), "The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers," *Tribology Transactions*, **37**(3), pp 559–565. doi:10.1080/10402009408983329
- (11) Aranganathan, N., Mahale, V., and Bijwe, J. (2016), "Effects of Aramid Fiber Concentration on the Friction and Wear Characteristics of Non-Asbestos Organic Friction Composites Using Standardized Braking Tests," *Wear*, **354–355**, pp 69–77.
- (12) Cai, P., Li, Z., Wang, T., and Wang, Q. (2015), "Effect of Aspect Ratios of Aramid Fiber on Mechanical and Tribological Behaviors of Friction Materials," *Tribology International*, **92**, pp 109–116. doi:10.1016/j.triboint.2015.05.024
- (13) Khafidh, M., Schipper, D. J., Masen, M. A., Vleugels, N., Dierkes, W. K., and Noordermeer, J. W. M. (2019), "Friction and Wear Mechanism of Short-Cut Aramid Fiber and Silica Reinforced Elastomers," *Wear*, **428–429**, pp 481–487. doi:10.1016/j.wear.2019.04.016
- (14) Ahmadijokani, F., Shojaei, A., Dordanihaghghi, S., Jafarpour, E., Mohammadi, S., and Arjmand, M. (2020), "Effects of Hybrid Carbon–Aramid Fiber on Performance of Non-Asbestos Organic Brake Friction Composites," *Wear*, **452–453**, pp 203–280.
- (15) Ho, S. C., Chern Lin, J. H., and Ju, C. P. (2005), "Effect of Fiber Addition on Mechanical and Tribological Properties of a Copper/Phenolic-Based Friction Material," *Wear*, **258**(5–6), pp 861–869. doi:10.1016/j.wear.2004.09.050
- (16) Shojaei, A., Arjmand, M., and Saffar, A. (2011), "Studies on the Friction and Wear Characteristics of Rubber-Based Friction Materials Containing Carbon and Cellulose Fibers," *Journal of*

- Materials Science*, **46**(6), pp 1890–1901. doi:10.1007/s10853-010-5022-2
- (17) Cox, R. (2012), *Friction Material Manufacturing Methods. Engineered Tribological Composites*, SAE: Warrendale, PA.
- (18) Cox, R. (2012), *Organic Fiber. Engineered Tribological Composites*, SAE: Warrendale, PA.
- (19) Satapathy, B. (2005), “Fade and Recovery Behavior of Non-Asbestos Organic (NAO) Composite Friction Materials Based on Combinations of Rock Fibers and Organic Fibers,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **24**, pp 563–577. doi:10.1177/0731684405043561
- (20) Satapathy, B. K. and Bijwe, J. (2004), “Performance of Friction Materials Based on Variation in Nature of Organic Fibres Part I. Fade and Recovery Behaviour,” *Wear*, **257** (5–6), pp 573–584. doi.org/10.1016/j.wear.2004.03.003.
- (21) Kunz, A., Meyer, M., Göcze, C., Martinotto, L., and Lieberherr, W. (2019), “How will the brake industry solve the challenge of brake emissions - by changing the brake design, the brake operation, or both?” *Eurobrake 2019, Dresden, Germany*. <http://2019.eurobrake.net/programme/technical-programme/strategy-panel> (last accessed July 5th 2021)
- (22) Yun, R., Filip, P., and Lu, Y. (2010), “Performance and Evaluation of Eco-Friendly Brake Friction Materials,” *Tribology International*, **43**, pp 2010–2019. doi:10.1016/j.triboint.2010.05.001
- (23) Aranganathan, N. and Bijwe, J. (2016), “Development of Copper-Free Eco-Friendly Brake-Friction Material Using Novel Ingredients,” *Wear*, **352–353**, pp 79–91.
- (24) Ibhadode, A. O. A. and Dagwa, I. M. (2008), “Development of Asbestos-Free Friction Lining Material from Palm Kernel Shell,” *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, **30**(2), pp 166–173. doi:10.1590/S1678-58782008000200010
- (25) Bakry, M., Mousa, M. O., and Ali, W. Y. (2013), “Friction and Wear of Friction Composites Reinforced by Natural Fibres,” *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **44**(1), pp 21–28. doi: 10.1002/mawe.201300962
- (26) Singh, T., Rathi, MK., Patnaik, A., Chauhan, R., Ali, S., and Fekete, G. (2019), “Application of Waste Tire Rubber Particles in Non-Asbestos Organic Brake Friction Composite Materials,” *Materials Research Express*, **6**(3), pp 035703. doi:10.1088/2053-1591/aaf684
- (27) Sugozi, B. (2018), “Tribological Properties of Brake Friction Materials Containing Fly Ash,” *Industrial Lubrication and Tribology*, **70**(5), pp 902–906.
- (28) Parlato, M. C. M. and Porto, S. M. C. (2020), “Organized Framework of Main Possible Applications of Sheep Wool Fibers in Building Components,” *Sustainability*, **12**(3), pp 761. doi:10.3390/su12030761
- (29) Rey, R., Uris, A., Fernandez, J., and Candelas, P. (2017), “Characterization of Sheep Wool as a Sustainable Material for Acoustic Applications,” *Materials*, **10**, pp 1277.
- (30) Zanollo, L. and Cardoso, B. (2019), “Utilización de Lana de Oveja de Bajo Valor, Como Aislante Térmico En La Patagonia, Argentina” [Use of Low Value Sheep Wool as a Thermal Insulation in Patagonia], *Energías Renovables y Medio Ambiente*, **44**, pp 49–57.
- (31) Singh, T., Patnaik, P., Prunco, C. I., Tiwari, A., and Fekete, G. (2020), “Selection of Natural Fibers Based Brake Friction Composites Using Hybrid ELECTRE-Entropy Optimization Technique,” *Polymer Testing*, **89**, pp 106614. doi:10.1016/j.polymeresting.2020.106614
- (32) Kumar, N., Singh, T., Grewal, J. S., Patnaik, A., and Fekete, G. (2019), “A Novel Hybrid AHP-SAW Approach for Optimal Selection of Natural Fiber Reinforced Non-Asbestos Organic Brake Friction Composites,” *Materials Research Express*, **6**(6), pp 065701. doi:10.1088/2053-1591/ab0b2b
- (33) Liu, Y., Ma, Y., and Che, J. (2018), “Natural Fibre Reinforced Non-Asbestos Organic Non-Metallic Friction Composites: Effect of Abaca Fibre on Mechanical and Tribological Behaviour,” *Materials Research Express*, **5**(5), pp 055101. doi:10.1088/2053-1591/aac1e0
- (34) Matejka, V., Fu, Z. Z., Kukutschova, J., Qi, S. C., Jiang, S. L., Zhang, X. A., Yun, R. P., Vaculik, M., Heliova, M., and Lu, Y. F. (2013), “Jute Fibers and Powderized Hazelnut Shells as Natural Fillers in Non-Asbestos Organic Non-Metallic Friction Composites,” *Materials & Design*, **51**, pp 847–853.
- (35) Ma, Y., Liu, Y., Gao, Z., Lin, F., Yang, Y., Ye, W., and Tong, J. (2014), “Effects of Wool Fibers on Tribological Behavior of Friction Materials,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **27**(7), pp 867–880. doi:10.1177/0892705714526913
- (36) Tejada, M. “Thermal Coat Made of Latxa Sheep Wool,” Available at: <https://www.diariovasco.com/gipuzkoa/cazadoras-termicas-lana-20200207122724-nt.html> (accessed July 5, 2021).
- (37) Jordan, B. “50 Tons of latxa sheep wool from Baztan Valley become organic fertilizer,” Available at: https://cadenaser.com/emisora/2020/05/19/radio_pamplona/1589894818_624932.html (accessed July 5, 2021).
- (38) Cox, R. (2011), *Engineered Tribological Composites*, SAE International: Warrendale, PA.
- (39) Headson, F. (1923), “Lining or Friction Member for Brake Bands, Brake Shoes, or Other Articles,” **U.S. Patent No. 1468634**.
- (40) Baekeland, L. (1918), “Composition Containing Phenolic Condensation Products,” **U.S. Patent No. 1259472**.
- (41) Monreal, P., Clavería, I., Arteta, P., and Rouzaut, T. (2021), “Effect of Modified Novolac Resins on the Physical Properties and Friction Performance of Railway Brake Blocks,” *Tribology International*, **154**, pp 106722. doi:10.1016/j.triboint.2020.106722
- (42) Fisher, W. (1923), “Unwoven Brakeband Facing,” **U.S. Patent No. 1465389**.
- (43) Swinburn, R. and D. Bartram. (1981), “Friction Materials and Their Uses,” **European Patent No. 840**.
- (44) Shojaei, A. and Abbasi, F. (2006), “Cure Kinetics of a Polymer-Based Composite Friction Material,” *Journal of Applied Polymer Science*, **100**(1), pp 9–17. doi:10.1002/app.22465
- (45) Arrillaga, A., Zaldua, A. M., Atxurra, R. M., and Farid, A. S. (2007), “Techniques Used for Determining Cure Kinetics of Rubber Compounds,” *European Polymer Journal*, **43**(11), pp 4783–4799. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.08.024
- (46) Saffar, A. and Shojaei, A. (2012), “Effect of Rubber Component on the Performance of Brake Friction Materials,” *Wear*, **274–275**, pp 286–297.
- (47) Li, Z., Liu, B., Haijuan, K., Yu, M., Qin, M., and Teng, C. (2018), “Layer-by-Layer Self-Assembly Strategy for Surface Modification of Aramid Fibers to Enhance Interfacial Adhesion to Epoxy Resin,” *Polymers*, **10**, pp 820.
- (48) Fallah Moafi, H., Fallah shojaei, A., and Zanjanchi, M. (2010), “Photoactive Polyacrylonitrile Fibers Coated by Nano-Sized Titanium Dioxide: Synthesis, Characterization, Thermal Investigation,” *Journal of the Chilean Chemical Society*, **56**, pp 610–615. doi:10.4067/S0717-97072011000100020
- (49) Li, Y., Tian, J., Yang, C., and Hsiao, B. (2018), “Nanocomposite Film Containing Fibrous Cellulose Scaffold and Ag/TiO₂ Nanoparticles and Its Antibacterial Activity,” *Polymers*, **10**(10), pp 1052.
- (50) Moltó Berenguer, J. (2007), *Thermal descomposition of textile waste, kinematic study and pollutants formation*, Doctoral Thesis, University of Alicante, Alicante, Spain.
- (51) Mora-Maldonado, L. E., Maldonado-Santoyo, M., Padilla-Rizo, B., Estrada-Monje, A., Sánchez-Olivares, G., and Segoviano-Garfias, J. J. N. (2020), “Recycling of By-Products of Animal Origin: Composition and Nutritional Value of Hydro-Thermally Hydrolyzed Bovine Hair,” *Revista de Ciencias Ambientales*, **54**(2), pp 92–110.
- (52) Monteiro, V. F., Maciel, A. P., and Longo, E. (2005), “Thermal Analysis of Caucasian Human Hair,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79**(2), pp 289–293. doi:10.1007/s10973-005-0051-9

ARTÍCULO 4: Natural latxa sheep wool as an environmentally friendly substitute for specific organic fibers in railway friction materials. A preliminary approach

- (53) Kim, S.-J., Cho, M., Lim, D., and Jang, H. (2001), "Synergistic Effects of Aramid Pulp and Potassium Titanate Whiskers in the Automotive Friction Material," *Wear*, **251**, pp 1484–1491.
- (54) Yan, Y., Shi, X., Liu, J., Zhao, T., and Yu, Y. (2002), "Thermosetting Resin System Based on Novolak and Bismaleimide for Resin-Transfer Molding," *Journal of Applied Polymer Science*, **83**(8), pp 1651–1657. doi:10.1002/app.10073
- (55) Satapathy, B. K. and Bijwe, J. (2004), "Performance of Friction Materials Based on Variation in Nature of Organic Fibres: Part II. Optimisation by Balancing and Ranking Using Multiple Criteria Decision Model (MCDM)," *Wear*, **257**, pp 585–589. doi:10.1016/j.wear.2004.03.004
- (56) Kim, S. J. and Jang, H. (2000), "Friction and Wear of Friction Materials Containing Two Different Phenolic Resins Reinforced with Aramid Pulp," *Tribology International*, **33**(7), pp 477–484. doi:10.1016/S0301-679X(00)00087-6
- (57) Kato, T. and Magario, A. (1994), "The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers," *Tribology Transactions*, **37**(3), pp 559–565. doi:10.1080/10402009408983329
- (58) Eriksson, M. and Jacobson, S. (2000), "Tribological Surfaces of Organic Brake Pads," *Tribology International*, **33**(12), pp 817–827. doi:10.1016/S0301-679X(00)00127-4
- (59) Eriksson, M., Bergman, F., and Jacobson, S. (2002), "On the Nature of Tribological Contact in Automotive Brakes," *Wear*, **252**(1–2), pp 26–36. doi:10.1016/S0043-1648(01)00849-3
- (60) Österle, W. and Urban, I. (2006), "Third Body Formation on Brake Pads and Rotors," *Tribology International*, **39**(5), pp 401–408.

ARTÍCULOS PENDIENTES DE ENVÍO

ARTÍCULO 5: Full-scale dynamometer test of composite railway brake blocks including environmentally-friendly latxa sheep wool fibers

El **objetivo** principal de este artículo es la valoración de los efectos que genera la inclusión de la lana de oveja latxa en la formulación de zapatas de freno de ferrocarril cuando éstas se someten a condiciones de ensayo muy exigentes en un dinamómetro de escala 1:1. De esta manera, se pretende confirmar si los resultados obtenidos en laboratorio en un dinamómetro de escala media (artículo 4) se mantienen cuando las condiciones son similares a las que se encuentran en la aplicación real.

Las zapatas generadas con cuatro fibras orgánicas (fibra de aramida, celulosa, poliacrilonitrilo (PAN) y lana de oveja) se ensayaron en un dinamómetro de freno de escala 1:1, donde, tras un rodaje inicial, se sometieron a una secuencia de frenadas a varias velocidades iniciales, cargas y fuerzas de frenado tanto en seco como en condiciones de humedad, para posteriormente someterse a una frenada de mantenimiento y a un ciclo drástico de frenadas a alta temperatura. Se llevó a cabo un seguimiento del estado de las zapatas a lo largo del transcurso del ensayo, así como su desgaste después de determinadas fases.

El coeficiente de fricción de las zapatas se muestra similar con independencia de la fibra orgánicas cuando se analiza en función de la velocidad. Cuando se hace en relación con la fuerza, la variabilidad de los resultados, al igual que en dinamómetro de media escala, aumenta. Este hecho se acentúa para condiciones de humedad. El régimen de desgaste en dinamómetro de escala 1:1 pasa de ser suave a ser severo, pero ello no significa que se altere en función de la fibra que se utilice. Todas las zapatas muestran una superficie de fricción que muestra áreas con mesetas primarias y secundarias y, otras en las que únicamente se aprecian mesetas primarias (donde el desgaste es superior). Dado que el aglomerante orgánico es el mismo en estas pruebas, los componentes que desarrollan el papel de mesetas primarias se encuentran fijados al material de la misma manera, con lo que se explica que el mecanismo de fricción y el coeficiente (hasta cierto punto) se mantengan similares para las diferentes fibras. Las diferencias que se observan para las diferentes composiciones (como es el caso del desgaste en dinamómetro de escala completa) se pueden atribuir a la distinta estabilidad térmica de las fibras. Cuando una fibra se descompone, se genera porosidad en el interior de la zapata, lo que acaba por facilitar el desgaste. El ejemplo extremo de este aspecto lo observamos en la zapata con fibra de celulosa.

Aportaciones:

- La lana de oveja latxa puede intercambiarse por la fibra de celulosa en aplicaciones de freno de ferrocarril en condiciones exigentes. El rendimiento en general no se ve afectado en cuanto a fricción, la secuencia de defectos y el mecanismo de desgaste evaluado por SEM se mantiene y el desgaste se reduce, especialmente a temperaturas altas.
- Este intercambio, introduciendo la lana de oveja latxa, significa la producción de frenos ecológicos y permite la revalorización de un residuo ganadero sin otro uso en la actualidad. Además, puede llevar al ahorro de los costes destinados a la compra de la fibra de celulosa, ya que la lana de oveja latxa puede obtenerse a coste cero.

Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes including environmentally friendly latex sheep wool fibers

Pablo Monreal-Perez^{1,2}, David Lopez², Iranzu Sola², Javier Yaben², Isabel Clavería Ambroj^{1,*}

¹ Department of Mechanical Engineering, University of Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; 785110@unizar.es

² R&D Department, ICER Rail Knorr-Bremse, 31013 Pamplona, Spain; David.Lopez@knorr-bremse.com (D.L.); Iranzu.Sola@knorr-bremse.com (I.S.); Javier.Yaben@knorr-bremse.com (J.Y.)

* Correspondence: iclaver@unizar.es (I.C.A.)

Abstract: The main target of the present work is to characterize the effect of the inclusion of natural, environmentally friendly sheep wool into a railway brake block composition and then to compare it to that of a set of three organic fibers commonly used in the friction material industry: aramid fiber (AF), cellulose fiber (CF) and polyacrylonitrile fiber (PAN). In order to achieve this, 4 versions of the same friction material with a fixed amount of each organic fiber were produced and one more sample was manufactured including no organic fibers. The characterization work consisted of friction tests on a full-scale railway test rig. Finally, the samples were SEM analyzed in order to characterize the tested surface microstructure. It was found that all organic fibers helped achieve a more stable bedding, and showed lower friction in wet conditions. They also affected the recovery %. Pictures of the blocks were taken after certain phases of the test and, although the failure sequence remained the same for all samples, the organic fibers very much influenced the magnitude of the wear rates. Sheep wool led to better results than cellulose. No final conclusions could be drawn with respect to metal pick-up. SEM analysis evidenced primary and secondary plateaus, but no significant differences were observed depending on the fiber nature.

Keywords: sheep wool, organic fibers, environmentally-friendly friction materials, railway brake blocks, full-scale dynamometer, metal pick-up

1. Introduction

The number of environmentally friendly initiatives undertaken has lately been growing larger throughout the different fields comprising both the academia and the industrial sector [1]. One of the reasons for this phenomenon is the genuine concern for the environment sustainability, although it has also been observed that companies can often reach potential benefits by going green. For instance, a green brand image can be linked to brand loyalty [2] and it has been found that a percentage of consumers will find appealing an environmentally friendly product that presents an ecolabel or ecological certification, being even willing to pay up to a 20% more for this kind of products [3].

This sort of tendency toward green policies is not new in the friction material manufacture sector. Often triggered by the need for saving costs, there have been many examples of recycled raw materials utilized for a long time now in the friction material field. A clear example is tire peels, that have been often used as an organic filler in friction materials [4]. Brass chips, which are expected to confer enhanced thermal properties to the friction composite [5,6], have also represented a recycled raw material. In early woven materials, brass wire was initially used, but when these materials were reclaimed, the brass wire would become brass chips [7]. As a handicap, brass chips usually contain traces of lead. Another more recent example of reclaimed

raw material is aramid fiber. Often recycled from fire blankets [8] or bullet-proof vests, the main reason for recycling this component is usually reducing costs. However, there are also examples of raw materials whose use was reduced and which were eventually replaced by others because of the environmental and/or health concerns their use entailed. The main example is the replacement of asbestos for other types of fibers when it was proven to cause health issues and respiratory conditions [9,10]. Also, solvents, which constituted an important process aid by making raw materials available for reaction during the friction material manufacture, found their use advised against in some cases because of their environmental impact [11]. As for lead, it has been used in sintered metals and semi metallic friction formulations [12] and has been found to be a friction stabilizer [13] and a solid lubricant [14], but its use is now not allowed due to this metal's toxicity [7]. Other components are also being substituted, like copper, tin, antimony trisulfide or whisker materials [15].

But leaving aside the active work oriented to removing hazardous raw materials from the brake composition, there are other areas of relevance within the field of environmentally friendly friction materials. Examples to this regard are the brake emissions, which are to be minimized [16], or the use of raw materials to reduce waste disposal. For instance, the use of recycled nitrile butadiene rubber (NBR) has prevented it from ending in landfills [17]. This last option is closer to one of the new approaches being tackled and that entails the use of agro-waste as raw materials, such as the palm kernel shell [18] or the areca sheath [19]. The present piece of research explores this way of using raw materials without other possible use by including sheep wool in the formulation of railway brake blocks in exchange for other organic fibers. Thus, latxa sheep wool has been used to study to what extent this material can successfully develop the role of organic fibers within a brake shoe. The latxa sheep (*ovis aries*) is a sheep breed autochthone to the Spanish regions of Navarre and the Basque Country, where it is grown primarily for meat and dairy products. However, its wool is currently not demanded due to its high resistance and toughness. This leads farms to turn to specialized companies for the calcination treatment of these residues. The use of this material in the friction sector would mean a reduction of the carbon footprint and the greenhouse gas emission into the atmosphere, while contributing to the growth of a local circular economy. In addition, it would also bring benefits to the farms, as they would find savings in treating lower amounts of waste. In fact, this constitutes a current affair and there exists a number of proposals being developed in this direction by different entities [20,21]. Companies like Knorr-Bremse Pamplona could be interested in collecting wool at zero cost as the brake manufacturer would also encounter profits in doing so. Beyond selecting the best wool portion and cutting it to a suitable fiber size, this raw material does not require any further treatment, which would mean savings while not having to invest in the purchase of the common organic fibers. In addition, considering that just Navarre has more than 63,000 heads of sheep for dairy product production alone, and that each sheep can produce more than 3kg of thick wool per year, only this region would easily represent a potential supply of about 189,000 kg of wool per year.

Specifically, and from the technical perspective, a complete characterization is carried out on the effect of natural, environmentally friendly sheep wool fibers on the wear and friction performance of railway brake shoes in a full-scale railway inertia dynamometer. The characterization is also run on brake blocks using typical organic fibers such as aramid, cellulose, polyacrylonitrile [22]. The results are then compared to those of the natural fiber in order to prove the suitability of this ecologic raw material, new in the friction field. The full-scale dynamometer tests included a wide range of speeds, braking forces and tonnages in dry/wet conditions.

2. Material and methods

2.1. Preparation of samples

The three commercially available organic fibers employed were purchased from two suppliers. The sheep wool was collected at a local farm and was not treated beyond the manual cut required for the fiber length to be acceptable, comparable to that of other fibers and processable. Values of fiber length were available on the technical data sheets by the suppliers for the aramid, cellulose and PAN fibers. In the case of the sheep wool, this parameter was measured with a Nikon SMZ800 optical microscope, along with a HY-1448 microscope led light and a Zuzi UCMOS microscope camera. The density values were determined by weighing fixed amounts of each fiber sample and then measuring their volumes with a test tube. This data is shown in table 1.

Table 1. Density and fiber length for the 4 organic fibers tested.

Fiber	Aramid	Cellulose	PAN	Sheep wool
Density (g/cm ³)	0.14	0.14	0.11	0.10
Fiber length (mm)	1.5	0.9	3	1-7

Fibers typically presented similar values of density. Sheep wool seemed to present a slightly lower value, although not significantly. This is probably due to the fact that it was the only fiber that was not compressed in its package for delivery. In terms of fiber length, PAN and sheep wool presented the largest values.

Within this research work, five different variations of a base friction material were prepared. First, a pre-mix was produced by mixing typical raw materials to be found in brake compositions. These raw materials included steel fiber (the most widely used metallic fiber in friction materials [23]), barites (a very common filler [24]), magnesium oxide, zircon or nitrile butadiene rubber among others [25,26,27,28]. Details on the composition of the samples cannot be disclosed as it is confidential information. These constituents were mixed for 2 minutes in a laboratory-scale powder disperser, which comprised of a cylindrical steel container with four spinning blades at its bottom. Given the nature of the mixer at hand, the NBR rubber component was selected in a powder form. Each one of the samples was prepared following the compositions collected in table 2. The selected organic fibers were added in constant volumes of 15% and then further mixed along the pre-mix for 2 more minutes in the previously mentioned mixer.

Table 2. Compositions of the 5 friction materials in volume percentage (volume %).

Component	Friction material O (%)	Friction material AF (%)	Friction material CF (%)	Friction material PAN (%)	Friction material SW (%)
Friction material pre-mix	100	85	85	85	85
Aramid fiber	-	15	-	-	-
Cellulose fiber	-	-	15	-	-
PAN fiber	-	-	-	15	-
Sheep wool	-	-	-	-	15

Finally, the mixes were molded into railway brake shoes of 320 x 80 x 60 mm at room temperature. The pressing cycle lasted 3 minutes and entailed a force of 800kg/cm². Then, the green blocks were cured in a laboratory scale batch oven for 24 hours at 140°C.

2.2. Characterization of friction materials and friction tests

Samples were taken from the different friction materials produced and then tested both physically and mechanically. As for the friction tests, the five different materials were characterized in one of the full-scale railway brake dynamometers at Knorr-Bremse, shown in figure 1. All tests followed the procedures reported in [27].

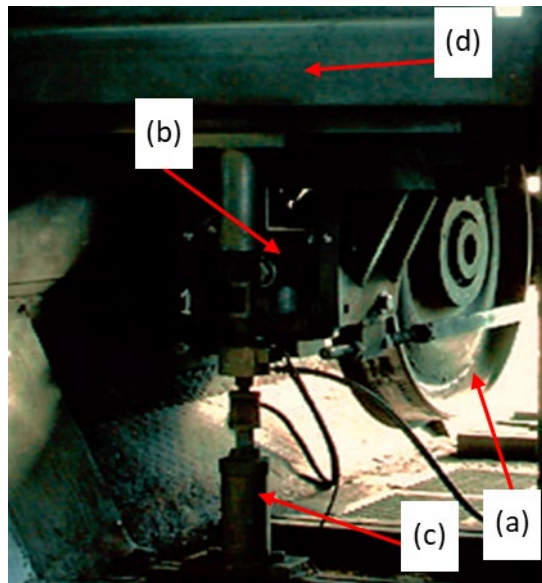


Fig. 1. Full-scale railway dynamometer.

A single brake block was tested, that is, in 1xBg configuration. In the picture, (a) a railway wheel is observed. The brake block is inserted in the brake block holder which is attached to the tread brake unit (b). The torque generated by applying the brake is measured with a load cell column (c) attached to the dynamometer frame (d). Thermocouples were also placed in contact with the wheel tread so the evolution of the temperature could be recorded and, finally, assessed. The testing program comprised of a more complete set of braking stops, as shown in table 3.

Table 3. Briefing of the test conditions used in the friction test procedure.

Test phase	Description
Bedding	Bedding + dry braking + conditioning stops
A	Dry, empty load, various braking forces and speeds
B	Wet, various loads braking forces and speeds
C	Dry, full load, various braking forces and speeds
D	Drag brake
E	Friction coefficient check: Dry, full load, various braking forces and speeds
F	Thermal phase: Dry, full load, initial temperatures at 150°, 200° and 250°C
G	Friction coefficient check: Dry, full load, various braking forces and speeds

ARTÍCULO 5: Full-scale dynamometer test of composite railway brake blocks including environmentally-friendly latxa sheep wool fibers

A bedding was kept as the initial phase at constant conditions that could grant a contact surface between the brake blocks and the wheel over the 90% of the block's area. Braking stops were carried out at different conditions of initial speed (from 30 to 120 km/h), braking force (from 5 to 38 kN), load (empty: 2,5 tons / loaded: 11 tons) and environment (dry/wet). A more detailed list of the dynamometer test program steps can be found in Table S1 as Supplementary Material. Also, recovery percentages were calculated as shown in equations 1 and 2 [29]:

$$\text{Drag brake recovery (\%)} = \frac{\mu_E}{\mu_C} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Thermal phase recovery (\%)} = \text{RI (\%)} = \frac{\mu_G}{\mu_E} \cdot 100 \quad (2)$$

Where μ_C is the average friction for each material at high speeds and high braking forces during phase C, μ_E during phase E and μ_G during phase G. This way for each the drag brake and the thermal phase both the previous and the next phases

are considered in the calculation of recovery.

The SEM analysis on the tested brake blocks was carried out on a HITACHI S4800 scanning electron microscope with an Oxford EDX detector.

3. Results and discussion

3.1. Friction characterization

The friction characterization started test phase “bedding” in which significant differences were observed for the friction material 0 (using no organic fibers) when compared to the other 4 friction materials, as shown in figure 1. The brake blocks had not their radii mechanized to fit the wheel, so the friction surface varied over the bedding phase up to a minimum of 90% of the blocks' area.

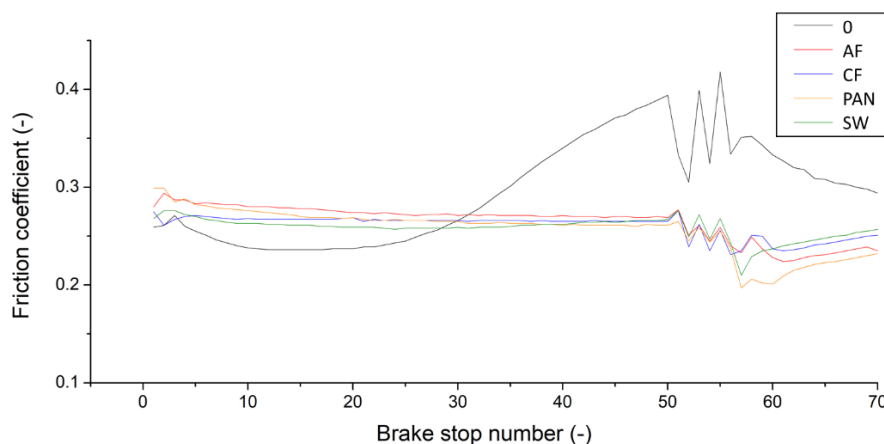


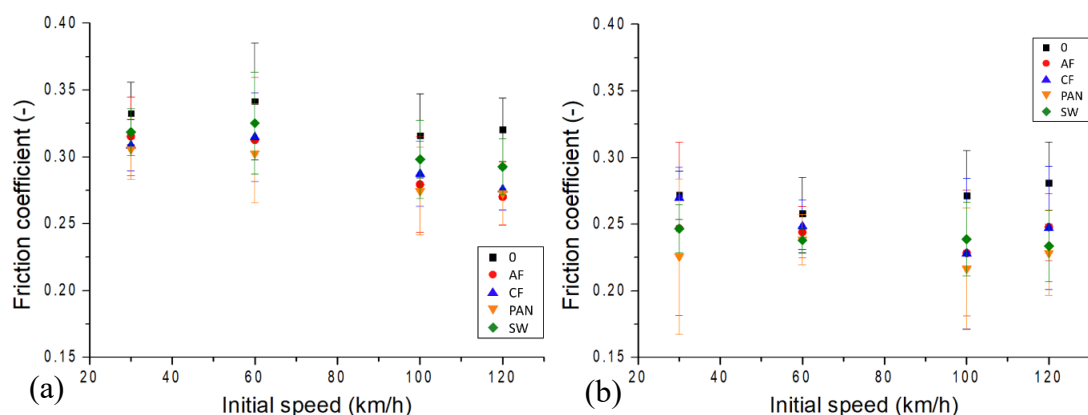
Fig. 2. Average friction coefficient per brake stop in chronological order over the initial phase (bedding).

Material 0 commenced the test at the same friction level that the other samples. Then, its friction dropped only to grow higher and take values as high as 0.4 at the end of the 50 stops comprising the first stage of the bedding. The level of friction kept high for the following 6 stops at high speed and high braking force. The dispersion with changing speeds was also higher for material 0. After that, the friction coefficient decreased, slowly approaching the friction level of the other samples during the conditioning stops at the end of the first stage of the test. All

samples with organic fibers showed a constant, stable friction level that can be classified as that of a K block. No significant differences were observed between any of them which seems to point to the presence of this type of raw material as an advantage while looking for a more stable friction [22]. The organic fibers might have been helping achieve a steadier wear, as it has previously been reported that the friction performance can evolve specifically over the bedding phase depending, for instance, on the sustainability of the transfer layer [30].

In terms of the dependence of the friction performance on different testing conditions, several cases are shown in figure 2. This data was collected during test phases A, B and C. In terms of load, both cases (empty and full load) are considered on the graphics. When the friction coefficient was studied depending on both the brake application force and the initial speed, generally all friction materials showed a lower friction in wet conditions. This behavior of friction materials in presence of water can be easily found in literature [31], and can often result in lower wear [32] and changes on the friction range due to the different wear mechanisms that this particular environment brings with it. Among other aspects, water has been reported to prevent to a certain degree the formation of transference layers, char and oxides in the interface, as well as to accelerate the plateau structure disintegration [33]. But this is not exclusive of friction materials, and it motivates studies in areas within the railway braking field not directly including the friction elements, such as those concerning the rail-wheel adhesion [34]. Also, a fairly wide dispersion can be found in results obtained in wet conditions. This happens both for the friction results of a given sample and the friction data of the different materials when compared with each other. An example to this regard can be found in graphic 2(d), where the friction materials tested gave different friction coefficients within a very narrow range of brake application forces. This can be related to the friction coefficient variation mechanism in wet conditions. Hypothesis have been tested with regards to his matter suggesting the possibility of debris agglomerates being jammed in the gaps between the friction surfaces [35]. Depending on the disposition of the agglomerates, the friction coefficient will vary.

Aside from that, no vast differences were found between the different samples, but in general terms, friction material 0 presented slightly higher friction than the other samples in all scenarios, but particularly at high speeds in wet conditions as can be observed in graphic 2(b). None of the friction materials including organic fibers presented significant differences when compared with each other. Variations of friction with both the speed and the brake application force were subtle, but in the two cases AF presented the highest ones in dry conditions: and 15.5% and 10.3% respectively in figures 2(a) and 2(c). The slightly lower friction that AF showed in certain scenarios could be related to its lower wear rate and the reduced amount of work that goes with it [36]. As for material containing sheep wool, its friction coefficient varied in a similar range to those of CF and PAN. Friction material 0 was the most stable with speed changing.



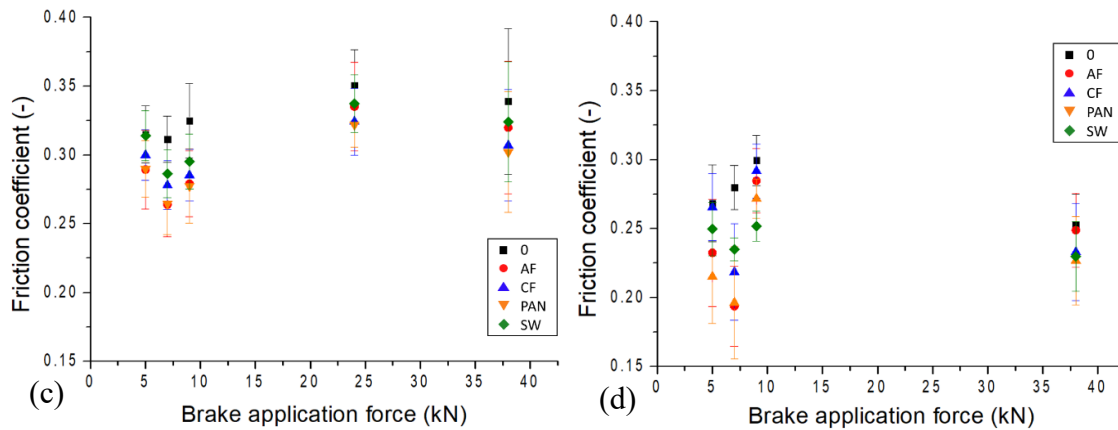


Fig. 3. (Continues) Variations of the average friction coefficient with (a) initial speed in dry conditions, (b) initial speed in wet conditions, (c) braking force in dry conditions and (d) braking force in wet conditions.

The maximum temperature was also studied. As it can be seen in graphics 3(a) and 3(b), the operating parameters, especially the initial speed, influenced the results in a more marked way than the differences in composition. This sort of effect has previously been reported in some research studies concerning organic fibers [37]. Nevertheless, it can be seen that the friction material including PAN fiber would typically reach higher temperatures than the rest of samples, while SW material showed to behave oppositely at high braking forces and high initial speeds. The largest difference in temperature between the two materials reached 50°C (297 vs 247°C at high braking forces). Even though this difference is not this wide in all tested scenarios, and no significant differences were found in friction coefficient as mentioned before, it is known that at 300°C some binders such as straight phenolic resins reach their thermal decomposition temperature and the wear rates of the friction materials they are part of, start rapidly increasing [38]. In addition, performing above or below the thermal decomposition of the binder triggers changes in the friction mechanism [39]. These facts should be kept in mind when selecting an organic fiber to be included in a resin-based friction material. As for figure 4, it can be observed that regardless of the nature of the organic fiber being used, no special differences were found in terms of friction coefficient variation with the temperature. This could appear to be in contrast with the maximum temperatures commented before, but the friction stability can be explained by the pre-mix composition. This fraction of the brake shoes makes all samples rubber-based friction materials, which have been reported to present less temperature fade than those based on resins [29]. It also makes that all samples share the same friction modifiers, which play a more important role in braking and seem to have conferred the shoes a good friction stability.

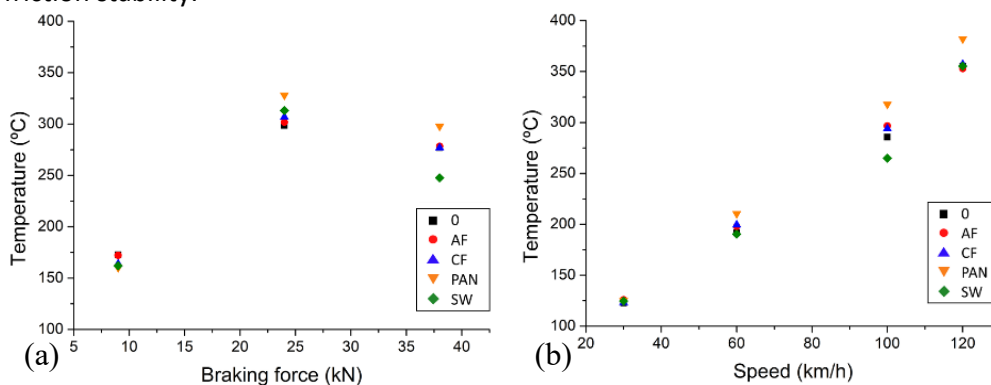


Fig. 4. (a) Maximum temperature vs. braking force and (b) maximum temperature vs. initial speed.

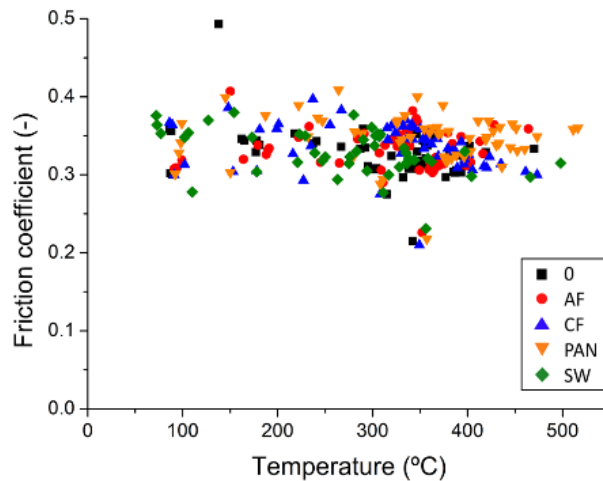


Fig. 5. Average friction coefficient per brake stop vs the maximum temperature reached.

On the drag brake (test phase D), the brake blocks were applied to the wheel for 2040 seconds at a constant speed of 70km/h. The engine prevented the wheel from stopping and the instantaneous friction coefficient was recorded. Figure 5(a) shows the friction coefficient with respect to time. No significant differences were observed in this phase of the experiment in terms of friction performance: first the samples presented a stable coefficient, then a drop in friction after around 150 seconds, after which it increases in all cases to a coefficient of 0.35. AF and PAN were the only materials showing slight differences in this last rise of friction, while CF and SW were the ones performing the closest to the base material. While the fade was similar for all materials, recovery percentages differed up to a 20% between materials as can be seen in figure 5(b). While the thermal phase (test phase F) did not bring large variations in the recovery % as samples including organic fibers gave values between 105% and 110% (similarly to previous results in smaller scale friction tests [40]), the drag brake seemed to affect differently friction material 0 and the one including PAN. They gave the lowest (94.6%) and the highest (117.7%) recovery percentage respectively. SW material, on the other hand, showed the closest recovery to 100%.

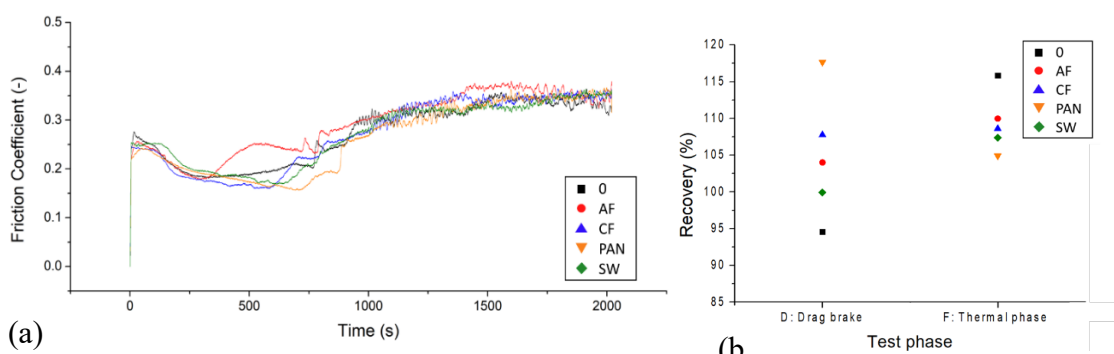


Fig. 6. (a) Instantaneous coefficient of friction over time during the drag brake application (phase D) and (b) recovery percentages of the tested materials for the drag brake (D) and the thermal phase (F).

3.2. Wear and block integrity

The tested brake shoes were checked after phases B, D, F and G. One of the aspects noticed was the presence of metal pick-up on all the tested samples. Along with other defects, brake blocks are known to develop metal pick-up in certain cases. This is an incidence consisting on the presence of iron lumps trapped on the friction surface of the friction material. They tend to show an iron oxide interface and are influenced by temperature [41]. However, the most influencing factor on the appearance of this transference of material is often a wet environment [42]. As it can be observed in figure 6, these metallic inclusions reached significant sizes of 110mm long or 40mm wide in the worst cases after the demanding conditions of phase B. Two types of defects are marked on figure 6: metallic inclusions are indicated in blue circles, and pits are pointed using red lines. It is speculated that all samples developed metal pick-up to a similar degree and that the holes marked in red were once filled with metal. The metallic particles could have been let go as seem to show the areas marked with both colors. The metallic inclusion on material O was the widest. Also, PAN material barely presented empty pits and showed the longest metallic particles. Unfortunately, it could not be stated whether PAN material was actually showing a higher level of metal pick-up than other samples, or if it would have let the iron lumps go if tested for a longer time.

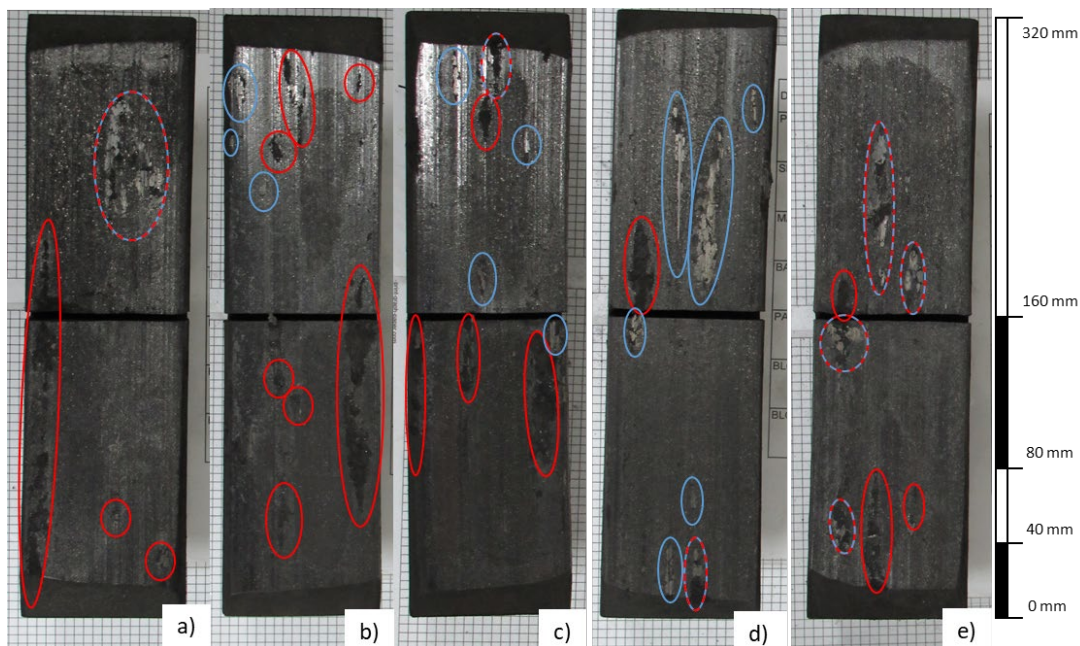


Fig. 7. Pictures after test phase B in wet conditions of (a) material O, (b) material AF, (c) material CF, (d) material PAN and I material SW.

In terms of wear rates, significant differences were found depending on the organic fiber used in each sample. In table 4, the average wear rate for the entire test plus the specific rates for the parts of the program including the most demanding phases (drag and thermal phase) are collected.

Table 4. Wear rates for the tested brake blocks for different test phases.

Wear rates (cm ³ /MJ)	Material O	Material AF	Material CF	Material PAN	Material SW
Phases C and D (drag brake)	1.15	1.10	1.40	1.10	1.16
Phases E and F (thermal phase)	0.65	0.96	2.81	1.30	1.52
Global (average of all phases)	0.37	0.45	0.88	0.52	0.58

In all cases, material CF showed the largest rates, especially during the thermal phase. Material O showed the lowest rate, followed by materials AF and PAN, unlike during the drag brake, where wear rates showed to be relatively similar for materials O, AF, PAN and SW. It can be found in literature that the addition of 3% of aramid, carbon and PAN fibers can provide a drastic reduction in wear [40], but the present research work proves that when using higher percentages of fiber and friction materials are subjected to demanding conditions, this does not extrapolate. Research works corroborate this higher wear of friction materials including concentrations of this fiber [43].

However, the wear mechanism seemed to be very similar as the friction materials presented the same failures after the same phases. Some of the common failure modes in friction materials tested in real conditions were observed in all pieces tested [44]. These included pits (as seen in figure 6), fatigue, thermal cracks and, eventually, a vast case of delamination. Material SW is shown as an example in figure 7. After the drag brake, all samples showed a flattened surface. The binder seemed to have melted along with debris and other components of the brake, generating a fairly thick layer that even completely covered the blocks' grooves. Also, when studying the side of the blocks, a long thermal crack showed, especially from the center towards one of the ends of the shoes, as shown on the left side of the red line in figure 7(a). At the extreme conditions of the drag brake, all brake blocks tested reached 515-530°C. This explains all samples presenting the melted-like aspect of picture 7(a). Even the aramid fiber, which is known for its outstanding thermal stability, did not represent an advantage when it comes to the shoe's integrity, as it melts into a viscous, glassy substance at 500°C [40].

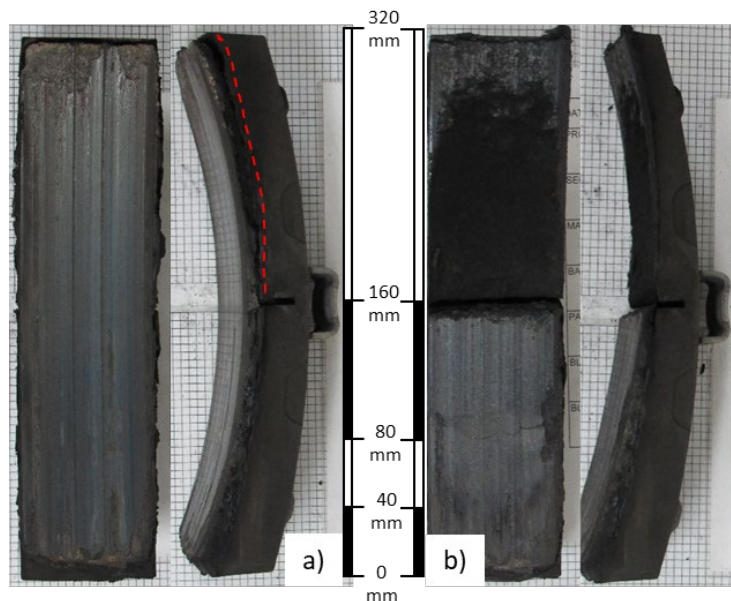


Fig. 8. Pictures of material SW after (a) the drag brake and (b) the thermal phase.

After the friction coefficient check (phase E), the shoes underwent the thermal phase of the test, where the temperatures were also high but unlike in the drag brake, the temperature was allowed to decrease to specified values (150°C, 200°C and 250°C) after each brake stop. These cycles seem to have brought a significant amount of stress and fatigue onto the surface of the brake shoes, which eventually broke on the cracked side and pieces of different sizes fell off. This fact may have signified an important contribution to the wear loss over the thermal phase. Although all samples showed this wear sequence, it can be seen that, coinciding with the poorest thermal stability of cellulose [40], material CF presented a significantly higher wear rate during the thermal phase, even doubling that of material SW, the second most wearing material.

3.3. Microstructure

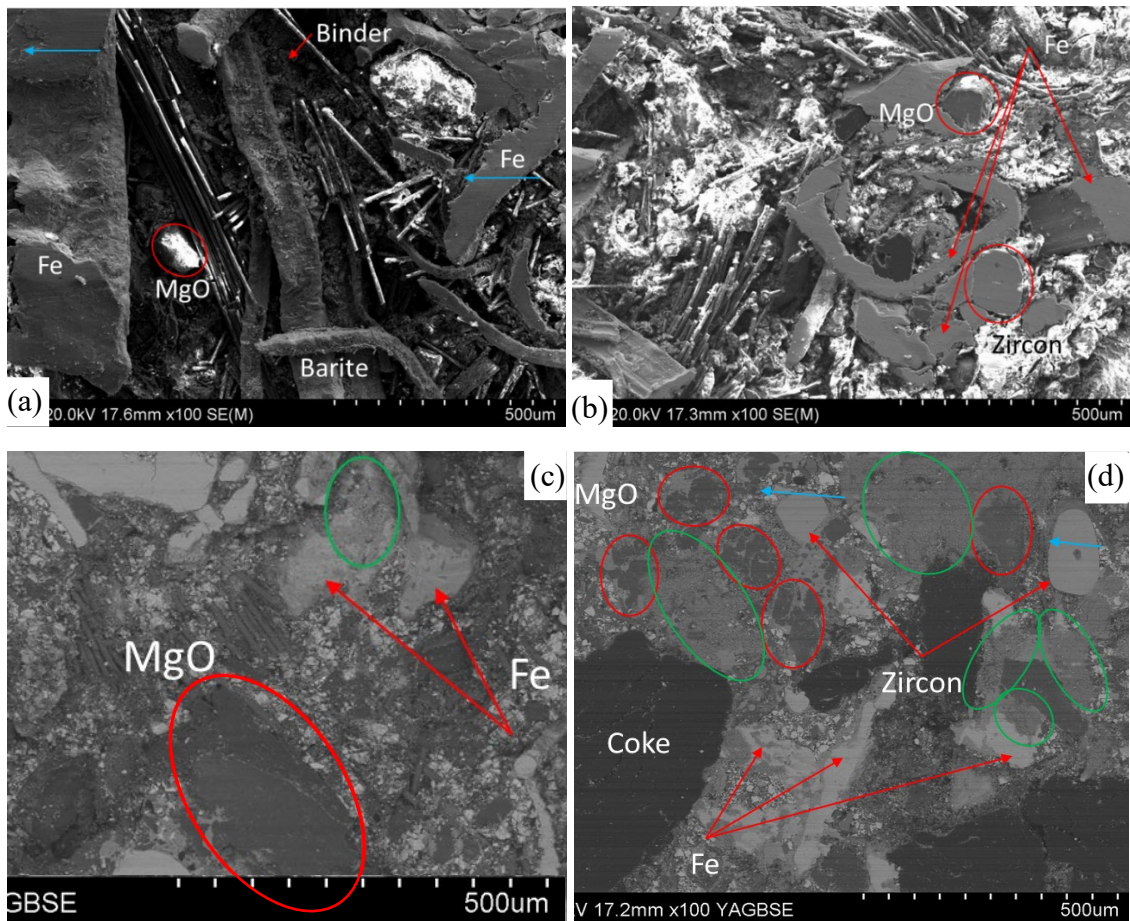


Fig. 9. SEM pictures of worn surfaces of (a) control sample, (b) AF material, (c) PAN material and (d) SW material.

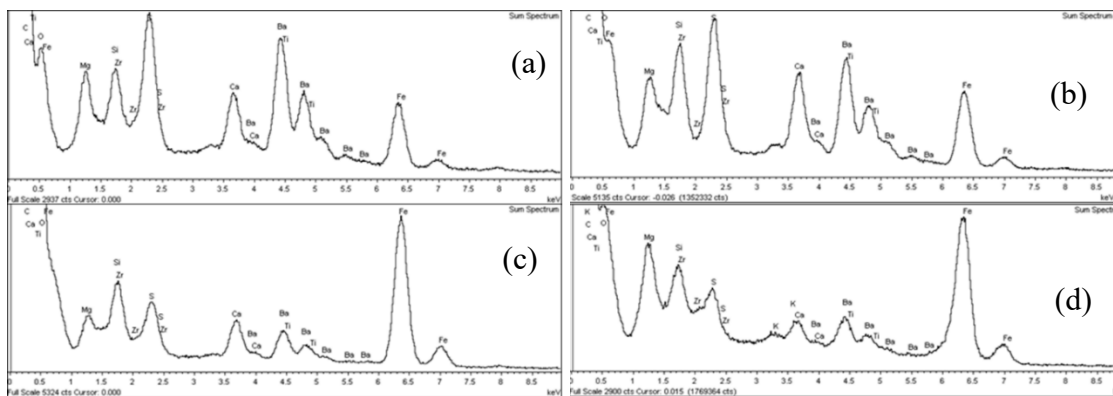


Fig. 10. EDX sum spectra of (a) AF material (non-worn surface), (b) SW material (non-worn surface), (c) AF material (worn surface) and (d) SW material (worn surface).

After the friction test, samples were taken from the different brake shoes and SEM tested. SEM images can be observed in figure 8. The organic fibers were not appreciable on the worn surfaces and EDX did not help, due to their carbon structure or the fibers. Differences on the wear mechanism could not be stated for the diverse samples analyzed. This is in concordance with all the brake shoes presenting the same failure modes and defects during the friction test and seems to point out that the organic fiber does not represent a modification on the wear

mechanism. Particularly, this mechanism appears to consist of plateau structures, both primary and secondary. These plateau systems have been documented by Eriksson et al. [45,46] and typically consist of components of the friction materials that are more difficult to remove by the effect of friction (primary) and that make easier for debris and worn off material to form agglomerates (secondary plateaus). The tested samples presented regions showing both only primary plateaus and primary plateaus serving as support to secondary plateaus. Examples of primary plateaus can be observed in figure 8(a) and 8(b). In both pictures steel fibers (marked with the iron symbol, Fe) are seen to have been deformed. The braking direction is indicated in blue arrows. On the other hand, secondary plateaus can be evidenced by primary structures in figures 8(c) and 8(d). In these images, MgO particles are always marked with red circles, and debris accumulations in green ones. It can be observed that even though steel fibers tend to protrude and be more tightly fixed to the friction material surface, abrasives such as zircon or MgO, along with other components as coke can act as primary plateaus. Figure 8(c) presents a steel fiber serving as support for a secondary plateau while figure 8(d) shows several particles of different natures forming spaces among them for debris to fill.

Areas showing one type of structure or another are probably zones in which a more severe wear regime is observed or wear conditions are mild and such that allow the formation of agglomerates of debris in secondary plateaus. This has been previously evidenced in full-scale railway dynamometer tests [27], and it is attributed to an uneven distribution of pressure over the brake shoe friction surface [47]. In a full-scale friction test, only the overall braking pressure is controlled and deviations such as a slight change in position of the block on the wheel tread can lead to a different adjustment between the two items. This type of happenings does not represent differences at a macroscopic scale, but can represent the distribution of higher loads on determined micro areas which will find their plateau structure more severely affected.

In addition to these observations, the distribution of other components can be reported. The binder is often seen in the background in the form of dark, granulated matter as shown in figure 8(a). Barite can also be seen spread over areas that not yet have been affected by friction. In the same image barite can be seen covering a steel fiber at the bottom. This particular component, barite, being a soft filler, it often removed from the surface of the brake shoe. This phenomenon is evidenced in the EDX results in figure 9. When comparing the sum spectrum of a non-tested surface (in figure 9(a) for material AF and in figure 9(b) for sample SW) with that of a tested area (figures 9(c) and 9(d) for the same materials respectively) peaks of Ba and S among other dramatically decrease. In contraposition, peaks corresponding to Fe (steel fiber), Mg or Zr grow larger. These are the components that have been found to form primary plateaus.

4. Conclusions

- Sheep wool is a suitable organic fiber to be used in the manufacture of railway brake shoes from both the performance and the wear perspectives.
- The inclusion of any kind of organic fiber seemed to help achieve a stable friction coefficient during the bedding phase.
- No large variations on friction performance were observed due to the nature of the organic fibers. Material O showed a more stable friction, especially in wet conditions. Material AF presented the most varying friction coefficient with speed and force.
- After the continuous brake application (drag brake) the different organic fibers gave significant differences in recovery. Material SW showed the closest recovery to 100%.

ARTÍCULO 5: Full-scale dynamometer test of composite railway brake blocks including environmentally-friendly latex sheep wool fibers

The thermal phase did not bring significant differences in relation to recovery of the fibers, although all of them showed values closer to 100 than material 0.

- The wear mechanism and the failure sequence were independent on the nature of the organic fiber added. Instead, the fibers marked the magnitude of the wear during the most demanding phases of the test.
- Friction material using cellulose presented the highest wear rate. The sheep wool generally led to a wear rate close to that of PAN fiber.
- SEM analysis found no evidences of organic fibers modifying the wear mechanism, which was characterized for all tested samples as comprising of only primary and both primary and secondary plateaus in different areas analyzed. These structures are attributed to a non-perfect braking pressure distribution at a microscopic level.

Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge the help and support provided by the Quality Assurance Laboratory and the R&D Department at Knorr-Bremse Pamplona. Specially the prototyping and friction testing areas whose collaboration made possible the present research work.

Author Contributions

Pablo Monreal: Term, Conceptualization, Methodology, Investigation, Data Curation, Resources, Writing Original Draft. **David López:** Supervision, Project Administration. **Iranzu Solá:** Investigation. **Javier Yaben:** Investigation. **Isabel Clavería:** Term, Writing Reviewing & Editing.

Declaration of Interest

The authors declare no conflict of interest. The funding sponsors had no role in the design of the study, in the collection, analysis or interpretation of data, in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

References

- (1) Orecchini, F.; Valitutti, V.; Vitali, G. Industry and Academia for a Transition towards Sustainability: Advancing Sustainability Science through University–Business Collaborations. *Sustain. Sci.* 2012, 7 (S1), 57–73. <https://doi.org/10.1007/s11625-011-0151-3>.
- (2) Lin, J.; Lobo, A.; Leckie, C. Green Brand Benefits and Their Influence on Brand Loyalty. *Mark. Intell. Plan.* 2017, 35, 425–440. <https://doi.org/10.1108/MIP-09-2016-0174>.
- (3) Krause, J. The Potential of an Environmentally Friendly Business Strategy — Research from the Czech Republic. *Int. J. Eng. Bus. Manag.* 2015, 7, 6. <https://doi.org/10.5772/60064>.
- (4) Roy Cox. Chapter 19 Organic Filler Materials. In *Engineered Tribological Composites*; SAE, 2012; pp 381–397.
- (5) Bowden Sc.D, F. P. The Influence of Surface Films on the Friction, Adhesion, and Surface Damage of Solids. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1951, 53 (4), 805–823. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1951.tb54239.x>.
- (6) Kumar, M.; Bijwe, J. Role of Different Metallic Fillers in Non-Asbestos Organic (NAO) Friction Composites for Controlling Sensitivity of Coefficient of Friction to Load and Speed. *Spec. Issue Second Int. Conf. Adv. Tribol. ICAT2008* 2010, 43 (5), 965–974. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.062>.
- (7) Roy Cox. Chapter 21 Metallic Filler Materials. In *Engineered Tribological Composites*; SAE, 2012; pp 423–437.
- (8) Sloan MR. Eco-efficient friction materials, Ph.D. Thesis, University of Exeter, United Kingdom. 2008. 1–157.
- (9) Manning, C. B.; Vallyathan, V.; Mossman, B. T. Diseases Caused by Asbestos: Mechanisms of Injury and Disease Development. *Occup. Immunol.* 2002, 2 (2), 191–200. [https://doi.org/10.1016/S1567-5769\(01\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S1567-5769(01)00172-2).

- (10) Uibu, T.; Oksa, P.; Auvinen, A.; Honkanen, E.; Metsärinne, K.; Saha, H.; Uitti, J.; Roto, P. Asbestos Exposure as a Risk Factor for Retroperitoneal Fibrosis. *The Lancet* 2004, 363 (9419), 1422–1426. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(04\)16100-X](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(04)16100-X).
- (11) Roy Cox. Chapter 5 Friction Material Manufacturing Methods. In *Engineered Tribological Composites*; SAE, 2012; pp 85–112.
- (12) Batchelor, C., and E. Carey. 1954. “Friction Facts, Fortes, and Foibles.” Technical Paper No. 540030. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers.
- (13) Wild, R. 1931. Friction material. United States Patent No. 1803448, filed November 29, 1929, and issued May 5, 1931.
- (14) Shimer, G. 1883. Brake shoe. United States Patent No. 272911, filed November 28, 1882, and issued February 27, 1883.
- (15) Yun, R.; Filip, P.; Lu, Y. Performance and Evaluation of Eco-Friendly Brake Friction Materials. *Tribol. Int. – TRIBOL INT* 2010, 43, 2010–2019. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.05.001>.
- (16) Kunz, A., Meyer, M., Göcze, C., Martinotto, L., Lieberherr, W. Strategy Panel. Eurobrake 2019. Dresden, Germany.
- (17) Spokes, R. et al. 1947. Friction element. United States Patent No. 2428298, filed November 16, 1942, and issued September 30, 1947.
- (18) Ibhadode, A. O. A.; Dagwa, I. M. Development of Asbestos-Free Friction Lining Material from Palm Kernel Shell. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 2008, 30 (2). <https://doi.org/10.1590/S1678-58782008000200010>.
- (19) Sai Krishnan, G.; Jayakumari, L. S.; Ganesh Babu, L.; Suresh, G. Investigation on the Physical, Mechanical and Tribological Properties of Areca Sheath Fibers for Brake Pad Applications. *Mater. Res. Express* 2019, 6 (8), 085109. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2615>.
- (20) Tejada, M. (2020, February 7). Cazadoras térmicas con lana de oveja latxa. *El diario vasco*. <https://www.diariovasco.com/gipuzkoa/cazadoras-termicas-lana-20200207122724-nt.html>
- (21) Jordan, B. (2020, May 19). 50 toneladas de lana de oveja latxa del Valle de Baztán se convierten en abono orgánico. Cadena SER. https://cadenaser.com/emisora/2020/05/19/radio_pamplona/1589894818_624932.html
- (22) Roy Cox. Chapter 13 Organic Fiber. In *Engineered Tribological Composites*; SAE, 2012; pp 247–266.
- (23) Cox, R. *Engineered Tribological Composites*; SAE International: Warrendale, PA, 2011. <https://doi.org/10.4271/R-401>.
- (24) Bijwe, J. Composites as Friction Materials: Recent Developments in Non-Asbestos Fiber Reinforced Friction Materials? A Review. *Polym. Compos.* 1997, 18 (3), 378–396. <https://doi.org/10.1002/pc.10289>.
- (25) Headson, F. 1923. Lining or friction member for brake bands, brake shoes, or other articles. United States Patent No. 1468634, filed May 9, 1921, and issued September 25, 1923.
- (26) Baekeland, L. 1918. Composition containing phenolic condensation products. United States Patent No. 1259472, filed December 2, 1909, and issued March 19, 1918.
- (27) Monreal, P.; Clavería, I.; Arteta, P.; Rouzaut, T. Effect of Modified Novolac Resins on the Physical Properties and Friction Performance of Railway Brake Blocks. *Tribol. Int.* 2021, 154, 106722. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106722>.
- (28) Fisher, W. 1923. Unwoven brakeband facing. United States Patent No. 1465389, Filed August 23, 1919, and issued August 21, 1923.
- (29) Saffar, A. Effect of Rubber Component on the Performance of Brake Friction Materials. 2012, 12.
- (30) Wu, H.; Wang, Y.; Pindar, D.; Ferdani, P. Interaction Between Ceramic Matrix Composite and Organic Pad Materials and Its Impact on the Friction Performance; 2011; pp 2011-01–2350. <https://doi.org/10.4271/2011-01-2350>.
- (31) EL-Tayeb, N. S. M.; Liew, K. W. On the Dry and Wet Sliding Performance of Potentially New Frictional Brake Pad Materials for Automotive Industry. *Wear* 2009, 266 (1), 275–287. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.07.003>.
- (32) Gibson, D. W.; Taccini, C. J. Carbon/Carbon Friction Materials for Dry and Wet Brake and Clutch Applications; SAE International, 1989. <https://doi.org/10.4271/890950>.
- (33) EL-Tayeb, N. S. M.; Liew, K. W. Effect of Water Spray on Friction and Wear Behaviour of Noncommercial and Commercial Brake Pad Materials. *J. Mater. Process. Technol.* 2008, 208 (1), 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.111>.
- (34) Chen, H.; Ishida, M.; Namura, A.; Baek, K.-S.; Nakahara, T.; Leban, B.; Pau, M. Estimation of Wheel/Rail Adhesion Coefficient under Wet Condition with Measured Boundary Friction Coefficient

ARTÍCULO 5: Full-scale dynamometer test of composite railway brake blocks including environmentally-friendly latex sheep wool fibers

- and Real Contact Area. Proc. 8th Int. Conf. Contact Mech. Wear Rail Wheel Syst. Florence 2009 2011, 271 (1), 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.10.022>.
- (35) Matsumori, T.; Goto, Y.; Sugiura, N.; Abe, K.; Osawa, Y.; Akita, Y.; Wakamatsu, S.; Okayama, K.; Kosaka, K. Friction Coefficient Variation Mechanism under Wet Condition in Disk Brake (Variation Mechanism Contributing Wet Wear Debris). SAE Int. J. Passeng. Cars – Mech. Syst. 2016, 9 (3), 1227–1234. <https://doi.org/10.4271/2016-01-1943>.
- (36) Kato, T.; Magario, A. The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers. Tribol. Trans. 1994, 37 (3), 559–565. <https://doi.org/10.1080/10402009408983329>.
- (37) Satapathy, B. K.; Bijwe, J. Composite Friction Materials Based on Organic Fibres: Sensitivity of Friction and Wear to Operating Variables. Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 2006, 37 (10), 1557–1567. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.11.002>.
- (38) Hong, U. S.; Jung, S. L.; Cho, K. H.; Cho, M. H.; Kim, S. J.; Jang, H. Wear Mechanism of Multiphase Friction Materials with Different Phenolic Resin Matrices. Wear 2009, 266 (7), 739–744. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.08.008>.
- (39) Jara, D. C.; Jang, H. Synergistic Effects of the Ingredients of Brake Friction Materials on Friction and Wear: A Case Study on Phenolic Resin and Potassium Titanate. Wear 2019, 430–431, 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.05.011>.
- (40) Satapathy, B. K.; Bijwe, J. Performance of Friction Materials Based on Variation in Nature of Organic Fibres Part I. Fade and Recovery Behaviour. 2004, 12.
- (41) Nukumizu, K.; Kobayashi, T.; Abe, T.; Unno, M. Study of the Formulation Mechanism for Metal Pick-up on the Frictional Surface of a Disc Brake Pad; 2008; pp 2008-01–2541. <https://doi.org/10.4271/2008-01-2541>.
- (42) Sanitate, F.; Schmitt, O. An Investigation of Metal Pick-Up Generation on Passenger Car Brake Pads in Correlation with Deep Rotor Scoring; 2008; pp 2008-01–2540. <https://doi.org/10.4271/2008-01-2540>.
- (43) Cai, P.; Li, Z.; Wang, T.; Wang, Q. Effect of Aspect Ratios of Aramid Fiber on Mechanical and Tribological Behaviors of Friction Materials. Tribol. Int. 2015, 92, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.05.024>.
- (44) Laguna-Camacho, J. R.; Juárez-Morales, G.; Calderón-Ramón, C.; Velázquez-Martínez, V.; Hernández-Romero, I.; Méndez-Méndez, J. V.; Vite-Torres, M. A Study of the Wear Mechanisms of Disk and Shoe Brake Pads. Eng. Fail. Anal. 2015, 56, 348–359. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.01.004>.
- (45) Eriksson, M.; Jacobson, S. Tribological Surfaces of Organic Brake Pads. Tribol. Int. 2000, 33 (12), 817–827. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00127-4).
- (46) Eriksson, M.; Bergman, F.; Jacobson, S. On the Nature of Tribological Contact in Automotive Brakes. Wear 2002, 252 (1–2), 26–36. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00849-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00849-3).
- (47) Barros, L. Y.; Poletto, J. C.; Buneder, D.; Neis, P. D.; Ferreira, N. F.; Pavlak, R. P.; Matoso, L. T. Effect of Pressure in the Transition between Moderate and Severe Wear Regimes in Brake Friction Materials. Wear 2019, 438–439, 203112. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203112>.

OTROS TRABAJOS DE INTERÉS

Además de los artículos científicos presentados con anterioridad y que forman parte de la tesis, el autor también reconoce los siguientes trabajos relacionados:

1. Publicación de un poster en el congreso internacional *Eurobrake 2018* con resultados adicionales de la investigación de los aglomerantes orgánicos en dinamómetro de escala 1:1.

WHEEL SUPPLIER AS A REMARKABLY INFLUENCING ASPECT ON DYNAMOMETER TEST RESULTS

EB2018-BSY-031

Pablo Monreal*, Bruno Oliveira, Eduardo Jiménez, Patxi Arteta, Javier Oroz, Teresa Rouzaut
R&D Department, ICER Rail Knorr-Bremse, Pamplona, Spain
*Corresponding author. Email address: Pablo.Monreal@knorr-bremse.com

Introduction:

While working on a product release, it was found that wheel supplier can be one of the most influencing aspects on some dynamometer test results. This is especially important when a constant dynamometer setting is pursued in order to, for example, monitor slight changes in formulation or serial production.

Although same steel being utilized, sometimes changes on wheel suppliers affect friction tests eclipsing important process deviations in brake block production making impossible a proper quality control.

Wheel supplier vs. other important parameters:

Effect found on wheel supplier change was higher than the effect caused by other parameters such as curing processes or slight formulation changes.

In fact, when productive parameters were modified, deviation due to the wheel remained:

Curing program 1

Curing program 2

Wheel supplier effect on dynamometer test results:

In order to determine wheel supplier effect on friction test results, prototypes were produced and tested on two different wheels.

Effect of number of tests per wheel:

Prototypes produced in the same manner were tested on the same wheel (Supplier 1) after different number of tests.

Wheel Supplier 1:

- Reference material (T) after 12 tests performed
- Reference material (T)

Wheel Supplier 2:

- Reference material (T) after 14 tests performed
- Reference material (T)

Average COF and wear rate values:

Average COF values kept showing differences that could be already seen on previous graphics.

COF value variations reached 48% in some cases.

Wheel supplier	Curing procedure 1	Curing procedure 2
	Average COF	Standard deviation
1	0,40	0,03
2	0,33	0,02

Differently than average COF values, wear values given by prototypes tested showed no significant differences:

Wheel supplier	Average wear (g/MJ)
1	9,5
2	9,9

Conclusions:

1. Changes in wheel supplier can affect coefficient of friction values and distort them, making difficult parameter monitoring.
2. Wheel or friction material surface do not appear to be affected differently when supplier changes.
3. Brake blocks present no variations that could explain coefficient of friction rising: Average wear/MJ does not significantly vary with wheel changes and neither do physicochemical test results.
4. Type of steel remains unaltered, but wheels from supplier 1 are especially sensitive to tests on the kind of material studied.



2. Comunicación oral en el congreso internacional *Eurobrake 2019* con los resultados preliminares del estudio del curado de materiales de fricción en reómetro y prensa industrial.



THE EFFECT OF BINDER VARIATIONS ON THE FRICTION MATERIALS PROPERTIES AND PRESSING PROCESS

Pablo Monreal-Pérez*, Miguel Zugasti, Eduardo Pérez, Laura Ciérvide, Alberto Madariaga, Javier Yaben, Maite Idareta, Raúl Orzanco, Jorge González, Uwe Wienstroth, Teresa Rouzaut

R&D Product Design, Quality and Engineering, ICER Rail (Knorr-Bremse)

Join the conversation on Twitter at #EuroBrake19

Outline

- BACKGROUND/INTRODUCTION
- OBJECTIVES
- MATERIAL AND METHODS
- RESULTS
- CONCLUSIONS
- NEXT STEPS



#EuroBrake19

Background

The research was carried out at Knorr-Bremse Pamplona. It was a collaborative work developed by the Departments of Engineering, Quality Assurance and R&D.



#EuroBrake19

Introduction

Resins

- Along with hexamine strengthen and stiffen.
- Generally, better mechanical properties.
- Faster curing rates.
- Higher wear resistance.



Rubbers

- Higher conformability
- Generally, lower hardness mechanical properties.
- Higher flexibility and damping properties.
- Higher COF and better fade and recovery with high sliding forces.



¹ A. Saffar, A. Shojaei, Effect of rubber component on the performance of brake friction materials, Wear, Volumes 274–275, 2012, Pages 286–297, ISSN 0043-1648, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.012>.



#EuroBrake19

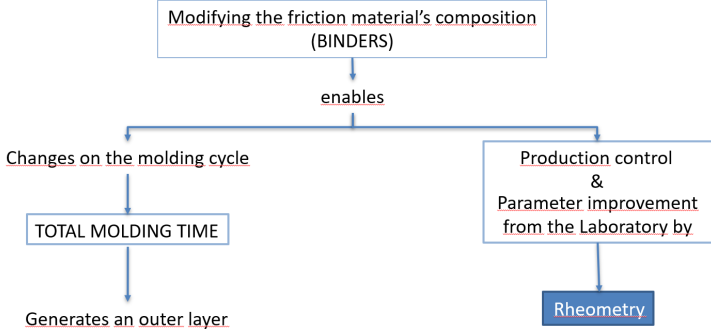
Objectives

- Evaluate the impact of the proportion and the type of different binders at diverse levels:
 - Rheometric properties of the mixes
 - Processability
- Search for correlation between rheometry results and the friction material behavior at the press



#EuroBrake19

Objectives



#EuroBrake19

Material and methods: Compositions

Changes on the binders proportions (w% | vol%)

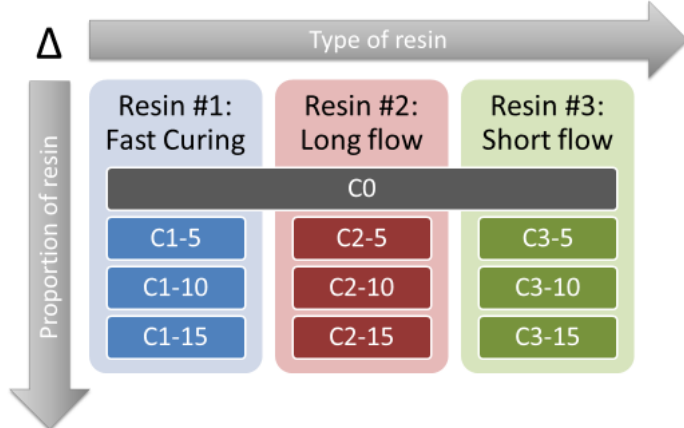
Compound	C0	C5	C10	C15
Additives	83,00 65,60	83,00 66,76	83,00 67,97	83,00 69,22
Rubber (NBR+Sulfur)	17,00 34,40	12,00 24,71	7,00 14,68	2,00 4,27
Resin	-	5,00 8,52	10,00 17,35	15,00 26,51
TOTAL	100 100	100 100	100 100	100 100

Proportion Resin:Polymeric fraction (w%)	0	29,4 ≈ 30	58,8 ≈ 60	88,2 ≈ 90
--	---	-----------	-----------	-----------



#EuroBrake19

Material and methods: Resins used



#EuroBrake19

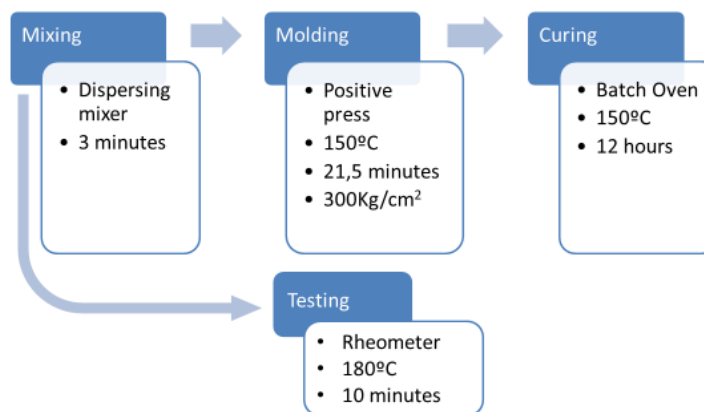
Material and methods: Resins used

	Resin #1	Resin #2	Resin #3
Type	Modified novolak with hexa	Novolak with hexa	Rubber-modified novolak with hexa
B-transformation at 150°C (min:sec)	0:40 ± 0:15	1:45 ± 0:30	1:45 ± 0:15
Flow distance (mm)	20 ± 3	30 ± 5	15 ± 2
Apparent density (g/L)	400 (aprox.)	400 (aprox.)	400 (aprox.)
Hexamin content (%)	8 - 10	8 - 10	8 - 10



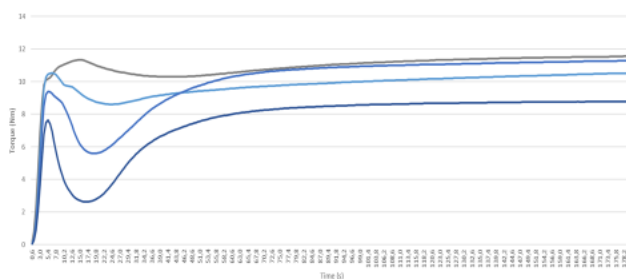
#EuroBrake19

Material and methods



#EuroBrake19

Results: Rheometry



- Different initial points
- Evolution with %resin increasing
- Increase in the curing rate
- Similar pattern with the three resins

■ C0 ■ C1-5 ■ C1-10 ■ C1-15



#EuroBrake19

Results: Rheometry

Time	M0	M1-5	M1-10	M1-15	M2-5	M2-10	M2-15	M3-5	M3-10	M3-15
t2	48	27	22	19	34	24	22	27	23	20
t10	58	33	25	22	41	28	26	31	28	24
t50	128	122	40	33	148	40	38	56	47	37
t90	434	437	239	80	455	244	82	341	264	87

Time	M0	M1-5	M1-10	M1-15	M2-5	M2-10	M2-15	M3-5	M3-10	M3-15
t2	-	100	80	71	100	70	65	100	87	75
t10	-	100	76	67	100	69	65	100	90	78
t50	-	100	33	27	100	28	26	100	85	66
t90	-	100	55	18	100	54	18	100	77	25

#EuroBrake19

Results: Rheometry

#EuroBrake19

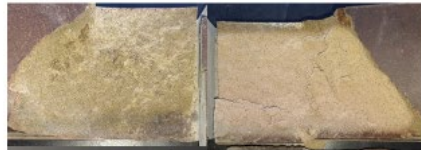
Results: Force variation at the press

#EuroBrake19

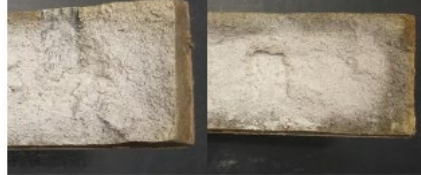
Results: Section pictures after curing

Resin #1

After curing



Before curing



M1-5

M1-10



#EuroBrake19

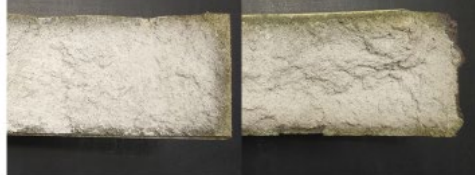
Results: Section pictures after curing

Resin #2

After curing



Before curing



M2-10

M2-15

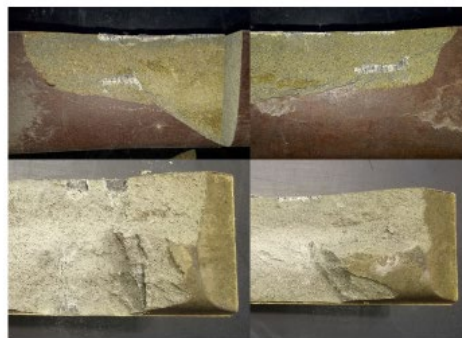


#EuroBrake19

Results: Section pictures after curing

Resin #3

After curing



Before curing



M3-10

M3-15



#EuroBrake19

Conclusions

1. Rheometry:
 - a) Increasing amounts of resin, either type, make the friction material reach higher curing rates and at lower times.
 - b) The movement of the highest curing rate times is more drastic when using the fast curing resin (resin #1) as expected.
 - c) Generally, the lower amounts of resin move the highest curing rate times almost to the minimum. From this point, increasing amounts of resin only affect the curing rate value.
 - d) Only the type of resin does not grant faster curing rates. The amount of resin plays a very important role as well (resin #1 vs resin #3)



#EuroBrake19

Conclusions

2. Molding:
 - a) Laboratory results are in concordance with the data collected at the press. This enables escalation of tests run in the Laboratory up to a productive scale.
 - b) Higher amounts of resin help faster create a thicker outer layer.
 - This makes possible the molding time shortening.
 - It can mask not enough cured material within the block's bulk.
 - It could help obtain varying friction behavior until certain amount of material is worn off.



#EuroBrake19

Conclusions

3. Application:

At Knorr-Bremse Pamplona, all friction material productive processes include curing steps. This way we assure the brake block goes into service fully cured.

this entails advantages while IN SERVICE

When the blocks are used in applications with low loads.

Otherwise, the block temperature could not increase enough for the material to cure before the layer above wears off.

When it is sought to reduce the molding cycle and save costs.

Otherwise and as seen before, the bulk could not be cured enough while braking.

To assure SAFETY and PERFORMANCE, a curing step is always recommended!



#EuroBrake19

Next steps

Resulting friction materials will be further characterized:

1. Physical and chemical tests.
2. Friction tests (1/2 scale dynamometer)

Further binder variations are intended to be carried out with different types of rubber and mixing technologies.



#EuroBrake19

Thank you for your attention!

Pablo Monreal-Pérez
R&D Product Design
ICER Rail S.L.
Pol. Industrial Agustinos C/G s/n 31013 Pamplona (Navarra)
Spain

Tel: +34 948 488 188
E-Mail: Pablo.Monreal@knorr-bremse.com
www.knorr-bremse.com



#EuroBrake19



Capítulo 7

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

A lo largo del trabajo realizado en el marco de esta tesis doctoral, se han fabricado frenos de ferrocarril variando los parámetros de fabricación de los mismos. Estas variantes se han centrado de manera específica en dos áreas: en primer lugar, en el estudio de los efectos que pueden significar distintos tipos y proporciones de resina fenólica y caucho (ambos aglomerantes poliméricos) y, en segundo lugar, la evaluación de la factibilidad de la producción de frenos ecológicos que incluyan lana de oveja latxa, sin otro uso significativo en la actualidad.

7.1. Conclusiones acerca de la variación de los aglomerantes orgánicos

7.1.1. Variación de la proporción de resina/caucho NBR

En cuanto a los **aglomerantes orgánicos**, se ha corroborado través de la preparación y análisis reométrico de materiales de fricción de base caucho NBR y con diferentes concentraciones entre 0% y 15% de dos resinas fenólicas diferentes, que son un componente de una gran importancia a la hora de definir la formulación de una zapata de freno de ferrocarril. Así pues, atendiendo a la **procesabilidad** y a la **reacción de curado**, se puede concluir que:

- Los tiempos de inducción se ajustaron al modelo Claxton-Liska. Los resultados muestran gran dependencia del tipo de aglomerante, siendo los tiempos más cortos los de las muestras con contenido en resina. Por el contrario, una mayor cantidad de resina no acorta el tiempo de inducción una vez superado el 5% de este aglomerante.
- La resina con tiempo corto de transformación B da menores tiempos de inducción a menores temperaturas que una normal. A altas temperaturas, sin embargo, ambas resinas presentan tiempos de inducción similares, independientemente de la composición.
- Los datos cinéticos de la reometría se ajustaron a los modelos Kamal-Sorour e Isayev. Los materiales de fricción con un 5% de resina mostraron el peor ajuste, seguidos por el material sin resina (0%). No se pudo establecer una relación clara entre la temperatura y los parámetros del modelo, aunque sí varían con ella. Esto hace que las muestras con parámetros de modelo similares a sus valores medios presenten un mejor ajuste.
- El peor ajuste que presentan los materiales de fricción con un 5% de resina concuerda con que sus parámetros de modelo no sigan la misma tendencia que las que presentan el resto de materiales. La reacción química de estas muestras parece ser diferente en cierto grado, y se propone profundizar en su estudio.
- Los resultados obtenidos en laboratorio concuerdan con los datos extraídos del procesamiento de los materiales en una prensa industrial de la cadena de fabricación, con lo que esta técnica supone una buena forma de aproximar la factibilidad de composiciones de aglomerantes antes de escalar las pruebas a dimensiones industriales, reduciendo el tiempo de ensayo, la cantidad de muestra y los recursos necesarios para llevar los ensayos a cabo.
- En prensa, al igual que en laboratorio, los materiales con un 5% de resina mostraron un comportamiento ligeramente diferente. También se pudo evidenciar el efecto del menor tiempo de transformación B de la resina 1. Las muestras con mayor contenido de resina también presentaron tiempos de curado más cortos.

Atendiendo a la **funcionalidad** de las zapatas de freno resultantes, tras su ensayo en dinamómetros de media escala y escala completa, se observó que la naturaleza del aglomerante y su concentración tienen efectos muy marcados tanto en el rendimiento de fricción como en la secuencia de fallos/defectos que las zapatas siguen cuando se someten a condiciones exigentes.

Las conclusiones concretas obtenidas son las siguientes:

- La adición de cantidades crecientes de resina dio lugar a valores mayores de resistencia mecánica y densidad. Además, para las mismas condiciones de ensayo, los materiales con mayor cantidad de resina también presentaron un aumento en la oscilación o variabilidad del coeficiente de fricción.
- Por su parte, porcentajes de resina menores conllevaron mayores coeficientes de fricción, salvo para el caso de 5% de resina. Para ambas resinas ensayadas tanto en dinamómetro de escala media como de escala completa con componentes reales de ferrocarril, los materiales con un 5% de resina presentaron una fricción significativamente mayor que el resto. Esto se observó tanto en condiciones de humedad como en seco, y particularmente a altas velocidades iniciales. Estas diferencias son de tal magnitud que pueden suponer el cambio de clasificación de una zapata (por ejemplo, de K – alta fricción a KK – muy alta fricción) y, con ello, de las aplicaciones a las que pueda ser destinada.
- Durante la frenada de mantenimiento, un contenido de resina mayor significó un mayor *fade* o decrecimiento de la fricción, siendo, además, más rápido. Al final de esta aplicación de freno, todas las muestras presentaron una fricción similar. Un mayor contenido de resina condujo a valores de recuperación o *recovery* cercanos al 100%.
- Las tasas de desgaste mostraron ser más altas para muestras con 10% y 15% de resina. La adición de resina también demostró afectar el mecanismo de desgaste a escala macroscópica. El material MO, que no incluía resina, presentó una capa gruesa de material fundido después de la frenada de mantenimiento, así como fisuras térmicas y una fuerte delaminación después de la fase térmica.
- Los valores de desgaste siguieron una tendencia dependiente de la cantidad de resina, pero ambas resinas potenciaron la incidencia de captación de metal o *metal pick-up* durante la fase húmeda cuando se agregaron en un 5%. Ningún material con concentraciones superiores de resina presentó este tipo de transferencia de material.
- Estas conclusiones relativas a las diferentes proporciones de resina/caucho se mantienen para las dos resinas fenólicas analizadas.

7.1.2. Variación del tipo de resina

Finalmente, y para evaluar el efecto que el tiempo de transformación B de una resina puede representar en las características de la zapata, se produjeron zapatas con tres resinas con tiempos de curado corto, medio y largo. Los materiales de fricción basados en resinas con tiempos de transformación B medios y cortos mostraron resultados similares. Solo el material que utilizó la resina con el tiempo de transformación B más largo mostró diferencias significativas en el nivel de fricción promedio, el *fade* y la evolución del coeficiente de fricción instantáneo. Además, este material reveló inclusiones metálicas o *metal pick-up* en la superficie de fricción. Las muestras fueron estudiadas por SEM y no se encontraron diferencias significativas en la microestructura de meseta que presentaban.

- Las diversas resinas estudiadas conllevaron diferencias en el coeficiente de fricción de hasta el 12% en seco y el 18% en condiciones de humedad. El material de fricción basado en la resina con el tiempo de transformación B más largo dio el nivel de fricción más

bajo y la fricción instantánea más estable. Además, este material presentó un valor de *fade* entre 8% y 10% menor que los de los materiales con resinas de tiempo de transformación B medio y corto. No se encontraron diferencias significativas en términos de temperatura.

- La resina con el mayor tiempo de transformación B llevó a una variación significativa del coeficiente de fricción durante el rodaje a medida que el área de frenado crecía. Esto parece indicar una particular dependencia de la fricción con la superficie de contacto.
- El análisis de microscopía no arrojó diferencias significativas en cuanto al mecanismo de fricción. Los tres materiales presentaron estructuras de mesetas primarias y secundarias similares a lo largo de sus áreas de fricción, indicando áreas con regímenes de desgaste de diferente severidad. En ningún caso se observó una capa de transferencia extendida y homogénea.

7.2. Conclusiones acerca de la variación de fibras orgánicas

Una vez caracterizado el efecto de los aglomerantes poliméricos, se seleccionó una composición que pudiera prensarse a temperatura ambiente para favorecer la fabricación de prototipos y se utilizó para evaluar la capacidad de la lana de oveja latxa para emular las propiedades de otras fibras orgánicas de uso común en la industria de los materiales de fricción. Esto favorecería la revalorización de esta fibra que actualmente supone un residuo de difícil gestión y que actualmente, supone la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera a través de su tratamiento por calcinación. Las conclusiones extraídas han sido las siguientes:

- La lana de oveja latxa es un sustituto adecuado para determinadas fibras orgánicas, ya que presenta propiedades similares a fibras como la fibra de celulosa o la fibra PAN.
- La lana de oveja presentó una temperatura de descomposición superior a la fibra de celulosa, pero menor que la de la fibra PAN. Como se esperaba, la fibra de aramida mostró la mejor resistencia térmica en la caracterización inicial de las distintas fibras.
- La lana de oveja puede utilizarse como ayuda de proceso, ya que su capacidad para retener partículas finas y en polvo es similar a la de la fibra de celulosa. La mejor retención la mostró la fibra PAN, seguida por la de aramida.
- La inclusión de lana de oveja no produjo diferencias significativas de fricción en las fases de velocidad y temperatura del ensayo de fricción de media escala. El material de fricción con esta fibra ecológica presentó una fricción decreciente a medida que aumentaba la fuerza de frenado. Esta variación fue similar en magnitud a las de los materiales que contenían fibras de celulosa o PAN en sus composiciones. El material de fricción con fibra de aramida fue el más estable ante la variación de la fuerza de frenado.
- El material de fricción que contiene lana de oveja presentó algunos de los valores de *fade* o descenso de la fricción más bajos en función de la velocidad inicial y la fuerza de frenado. Además, mostró buenos índices de recuperación o *recovery*, una dispersión intermedia en su coeficiente de fricción instantáneo y una tasa de desgaste que no fue significativamente diferente en comparación con el resto de materiales.
- En cuanto a los ensayos de fricción en banco de escala completa, la inclusión de cualquier tipo de fibra orgánica ayudó a lograr un coeficiente de fricción más estable durante la fase de rodaje.
- No se observaron grandes variaciones en el comportamiento de fricción debido a la naturaleza de las fibras orgánicas. Aun así, el material con fibra de aramida presentó el coeficiente de fricción más variable con la velocidad y la fuerza.

- Tras la aplicación de la frenada de mantenimiento, las diferentes fibras orgánicas dieron diferencias muy significativas en la recuperación de la fricción o *recovery*. El material con lana de oveja en su composición mostró el *recovery* más cercano al 100%. La fase térmica, por su parte, no presentó diferencias significativas en relación a este parámetro, aunque todas las fibras conllevaron valores de *recovery* más cercanos al 100% que el material sin fibra orgánica.
- El mecanismo de desgaste y la secuencia de defectos en las zapatas durante el ensayo fue independiente de la naturaleza de la fibra orgánica agregada. En cambio, las fibras marcaron la magnitud del desgaste durante las fases más exigentes del ensayo. El material con fibra de celulosa presentó el mayor desgaste. La lana de oveja, en términos generales, condujo a una tasa de desgaste cercana a la de la fibra PAN.
- El análisis SEM no mostró evidencias de que fibras orgánicas modifiquen el mecanismo de desgaste, el cual se caracterizó por presentar, para todas las muestras analizadas, zonas con mesetas primarias y zonas con una combinación de primarias y secundarias. Estas estructuras se atribuyen a una distribución de la presión de frenado desigual a nivel microscópico.



Capítulo 8

FUTURAS LÍNEAS DE
INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 8. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Existen vías que merecen ser exploradas tanto en el caso de la caracterización de los aglomerantes orgánicos, como en el área de trabajo que engloba la revalorización de la lana de la oveja latxa por medio de su inclusión en la formulación de zapatas de ferrocarril.

En primer lugar, una parte de las zapatas que se han producido para la evaluación de la aportación del caucho se produjeron con caucho nitrilo butadieno en polvo dado que el mezclador a emplear era un dispersor de polvos. A este respecto cabría destacar dos vías de investigación. Por un lado, el efecto que puede esperarse del tipo de mezclador. Siendo el mezclado un paso clave en la manufacturación de los materiales de fricción, la utilización de un mezclador interno tangencial en lugar del dispersor en seco mencionado anteriormente posibilita la producción de materiales de características diferentes que pueden comenzar su proceso de reacción ya en la fase de mezclado y que se ha probado en esta tesis. También existen otras tecnologías de mezclado en húmedo, con equipos de tipo *Lödige*, que permiten la utilización de disolventes y abren un nuevo abanico de posibilidades de proceso.

Por otro lado, aunque vinculado al tipo de mezclador, cabría estudiar la influencia de otros tipos de caucho como el natural o el de nitrilo butadieno carboxilado. Muchos de estos cauchos se suministran en forma de balas en lugar de en polvo, con lo cual son candidatos ideales para ser procesados en un mezclador interno tangencial. Además, cada formulación de caucho puede condicionar la reacción de curado, lo cual, unido a la variedad de resinas disponibles y a los agentes de entrecruzamiento (sistema azufre – óxido de zinc tradicional, peróxidos más modernos, etc.) dan lugar a una amplia gama de opciones que no se han caracterizado y que podrían suponer ventajas a la hora de diseñar un material de fricción.

En relación con lo anterior, existiría una dirección de trabajo que pudiera explorar la utilización de resinas con propiedades similares a las fenólicas y que no tengan la desventaja de las emisiones de formaldehído durante su reacción de curado, dado que este compuesto químico puede suponer riesgos para la salud dependiendo de su concentración.

Finalmente, cabría explorar la elevada fricción de los materiales con un 5% de resina descrita en los puntos 1.3 y 1.4 del capítulo 4 de esta tesis doctoral. Desde el punto de vista de su reacción de polimerización, podrían llevarse a cabo ensayos de DSC (calorimetría diferencial de barrido) para estudiar los calores de reacción y caracterizar este proceso de una manera más detallada. Desde la perspectiva del rendimiento en ensayos de fricción a escala completa, cabría el estudio del desgaste de la rueda que puede suponer la elevada fricción a través de la medición del perfil de la rueda antes y después de los ensayos. También en esta dirección, los ensayos de fricción en banco de escala 1:1 con un programa específico para la caracterización de *metal pick-up* arrojarían luz sobre el mecanismo que lleva a la formación de este tipo de inclusiones metálicas.

Dentro del área de la utilización de la lana de oveja para la fabricación de materiales de fricción ecológicos también cabe destacar distintas vías posibles. Dada la resistencia térmica de este tipo de fibra, sería positivo ensayar zapatas que la contengan según métodos de ensayos estándar de *flammability* o aplicación de llama, un tipo de ensayo que se requiere por parte de ciertos organismos para zapatas que han de funcionar en condiciones de alta exigencia térmica. Además, se han producido prototipos de los materiales de fricción y se han enviado a ensayos de campo. Estas zapatas se montarán en vagones de mercancías y se realizarán visitas periódicas para su seguimiento y revisión, así como para el chequeo del desgaste de la rueda a través de un medidor de perfiles *MiniProf*. Al montar cada material en vagones independientes del mismo

tren, se persigue eliminar la interferencia entre ellos, a la par que se evalúa el efecto de la fibra orgánica en la vida útil de la zapata y su interacción con la rueda, un aspecto crucial desde el punto de vista del cliente.

Finalmente, aunque no de manera exclusiva para el área de las zapatas ecológicas, ya que también se ha observado en ensayos del capítulo 4 de esta tesis, sería positivo ahondar en los aspectos que llevan a un material de fricción a presentar un coeficiente de fricción variable con respecto a la superficie de fricción (es decir, durante el rodaje). Un material de fricción que vea su fricción modificada cuando comienza su uso puede conllevar problemas cuando se hacen pruebas preliminares en cliente o *commissioning*. Al montar zapatas nuevas podría observarse un rendimiento diferente al que se esperaba o al que se apreciaba con zapatas usadas si el cliente no es nuevo. La información que pudiera generarse sería de gran utilidad para el diseño de nuevas zapatas de freno de ferrocarril para aplicaciones específicas.



Capítulo 9

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO 9. BIBLIOGRAFÍA

1. Union Internationale des Chemins de fer, 2010, Brakes—Brakes with Composite Brake Blocks—General Conditions for Certification of Composite Brake Blocks. UIC Leaflet 541–4, 4th ed, Union Internationale des Chemins de fer, Paris, France.
2. European Railway Agency, 2015, Friction Elements for Wheel Tread Brakes for Freight Wagons (ERA/TD/2013-02/INT v 3.0), https://www.era.europa.eu/sites/default/files/activities/docs/era_td_2013_02_int_en.pdf, Accessed August 1, 2021.
3. Menapace C, Mancini A, Federici M, Straffellini G, Gialanella S. Characterization of airborne wear debris produced by brake pads pressed against HVOF-coated discs. *Friction*. 2020 Apr;8(2):421–32.
4. Yun R, Filip P, Lu Y. Performance and evaluation of eco-friendly brake friction materials. *Tribology International - TRIBOL INT*. 2010 Nov 1;43:2010–9.
5. Smales H. Friction Materials—Black Art or Science? *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*. 1995 Jul;209(3):151–7.
6. Bijwe J, Nidhi, Majumdar N, Satapathy BK. Influence of modified phenolic resins on the fade and recovery behavior of friction materials. *Wear*. 2005 Jul;259(7–12):1068–78.
7. Solomin EV, Sirotkin EA, Kirpichnikova IM. Efficiency Analysis of the Friction Material for the Wind Turbine Braking System. *Solid State Phenomena*. 2018;284:1321–6.
8. Sudhan Raj J, Christy TV, Darius Gnanaraj S, Sugoza B. Influence of calcium sulfate whiskers on the tribological characteristics of automotive brake friction materials. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2020 Apr 1;23(2):445–51.
9. Venkatesh S. Scoping Review of Brake Friction Material for Automotive. *Materials Today*. 2019;7.
10. Kholil A, Dwiwati ST, Riyadi R, Siregar JP, Yoga NG, Aji AI. Characteristics of wood powder, coconut fiber and green mussel shell composite for motorcycle centrifugal clutch pads. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2021 Mar 1;1098(6):062034.
11. Koranteng K, Shaahu J-S, Chengnan M, Li H, Yi Y-B. The performance of Cu-based friction material in dry clutch engagement. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*. 2020 Jul 22;1350650120944281.
12. Raja P, Ramkumar P. Tribological Effects of Multiwall Carbon Nanotube (MWCNT) on Cu Based Hybrid Composite Brake Friction Material for Medium Duty Automotive Applications. In *SAE International*; 2018. Available from: <https://doi.org/10.4271/2018-28-0048>
13. Ravishankar B, Nayak SK, Kader MA. Hybrid composites for automotive applications – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2019 May 14;38(18):835–45.
14. Fono-Tamo RS, Koya OA. Influence of Palm Kernel Shell Particle Size on Fade and Recovery Behaviour of Non-asbestos Organic Friction Material. *Procedia Manufacturing*. 2017 Jan 1;7:440–51.
15. Mirzababaei S, Filip P. Impact of humidity on wear of automotive friction materials. *Wear*. 2017 Apr 15;376–377:717–26.
16. Barros LY, Poletto JC, Neis PD, Ferreira NF, Pereira CHS. Influence of copper on automotive brake performance. *Wear*. 2019 Apr 30;426–427:741–9.
17. Kunz, A., Meyer, M., Göcze, C., Martinotto, L., and Lieberherr, W., 2019, “Strategy Panel,” Eurobrake 2019, Dresden, Germany, May 21–23, 2009.
18. Talegaonkar RP, Gopinath K. Influence of Alumina Fiber Content on Properties of Non-Asbestos Organic Brake Friction Material. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2008 Jun 27;28(17):2069–81.
19. Singh T, Patnaik A, Chauhan R, Rishiraj A. Assessment of braking performance of lapinus–wollastonite fibre reinforced friction composite materials. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 2017 Apr;29(2):183–90.

20. Hong US, Jung SL, Cho KH, Cho MH, Kim SJ, Jang H. Wear mechanism of multiphase friction materials with different phenolic resin matrices. *Wear*. 2009 Mar;266(7–8):739–44.
21. Monreal P, Oroz J, Gutiérrez K, Clavería Ambroj I. Natural Latxa Sheep Wool as an Environmentally Friendly Substitute for Specific Organic Fibers in Railway Friction Materials: A Preliminary Approach. *Tribology Transactions*. 2021 Jul 13;1–13.
22. Kumar M, Bijwe J. Role of different metallic fillers in non-asbestos organic (NAO) friction composites for controlling sensitivity of coefficient of friction to load and speed. *Tribology International*. 2010 May 1;43(5):965–74.
23. Nidhi, Bijwe J. NBR-modified Resin in Fade and Recovery Module in Non-asbestos Organic (NAO) Friction Materials. *Tribol Lett*. 2007 Jun 25;27(2):189–96.
24. Nidhi, Bijwe J, Mazumdar N. Influence of amount and modification of resin on fade and recovery behavior of non-asbestos organic (NAO) friction materials. *Tribol Lett*. 2006 Oct 16;23(3):215–22.
25. Raj Jeganmohan S, Gnanaraj Solomon D, Christy TV. Effect of two different rubbers as secondary binders on the friction and wear characteristics of non-asbestos organic (NAO) brake friction materials. *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*. 2018 Apr 3;12(2):71–84.
26. Lyu Y, Bergseth E, Wahlström J, Olofsson U. A pin-on-disc study on the tribology of cast iron, sinter and composite railway brake blocks at low temperatures. *Wear*. 2019 Apr;424–425:48–52.
27. Teimourimanesh S. Thermal Capacity of Railway Wheels. :32.
28. Vernersson T. Thermally induced roughness of tread-braked railway wheels Part 1: brake rig experiments. 1999;10.
29. Lyu Y, Bergseth E, Tu M, Olofsson U. Effect of humidity on the tribological behaviour and airborne particle emissions of railway brake block materials. *Tribology International*. 2018 Feb;118:360–7.
30. Gerlici J, Lack T. Rail Vehicles Brake Components Test Bench Utilisation. *AMM*. 2013 Dec;486:379–86.
31. Vernersson T. Thermally induced roughness of tread-braked railway wheels Part 1: brake rig experiments. 1999;10.
32. Perricone G, Alemani M, Metinöz I, Matějka V, Wahlström J, Olofsson U. Towards the ranking of airborne particle emissions from car brakes – a system approach. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*. 2016 Aug 24;231(6):781–97.
33. Karlsson HL, Nilsson L, Möller L. Subway Particles Are More Genotoxic than Street Particles and Induce Oxidative Stress in Cultured Human Lung Cells. *Chem Res Toxicol*. 2005 Jan 1;18(1):19–23.
34. Saffar A, Shojaei A. Effect of rubber component on the performance of brake friction materials. *Wear*. 2012 Jan;274–275:286–97.
35. Nawangsari P, Jamasri, Rochardjo HSB. Effect of Phenolic Resin on Density, Porosity, Hardness, Thermal Stability, and Friction Performance as A Binder in Non-Asbestos Organic Brake Pad. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2019 Sep 5;547:012012.
36. Bijwe J. Composites as friction materials: Recent developments in non-asbestos fiber reinforced friction materials? a review. *Polym Compos*. 1997 Jun;18(3):378–96.
37. Wasilewski P. Full-Scale Dynamometer Test of Composite Railway Brake Shoes – Study on the Effect of the Reinforcing Fibre Type. *Acta Mechanica et Automatica*. 2018 Sep 1;12(3):204–8.
38. Nawangsari P, Jamasri, Rochardjo HSB. Effect of Phenolic Resin on Density, Porosity, Hardness, Thermal Stability, and Friction Performance as A Binder in Non-Asbestos Organic Brake Pad. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2019 Sep 5;547:012012.
39. Yang H, Luo R, Han S, Li M. Effect of the ratio of graphite/pitch coke on the mechanical and tribological properties of copper–carbon composites. *Wear*. 2010 May;268(11–12):1337–41.
40. Roy Cox. Chapter 3 Sliding Wear. In: *Engineered Tribological Composites* [Internet]. SAE; 2012. p. 33–59. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8505479>

41. Weintraub MH, Bernard JP. Chemical and Functional Responses to Brake Lining Cure Variations. SAE Transactions. 1968;77:1466–73.
42. Budiono HS, Surojo E, Muhayat N, Raharjo WW. Effect of post curing method on flexural strength of composite friction brake. Setiadji BH, Han AL, Widodo A, Setiawan JD, Kurdi O, Hatmoko JUD, editors. MATEC Web of Conferences. 2018;159:02008.
43. Fei J, Li H-J, Fu Y-W, Qi L-H, Zhang Y-L. Effect of phenolic resin content on performance of carbon fiber reinforced paper-based friction material. Wear. 2010 Aug;269(7–8):534–40.
44. Shojaei A, Abbasi F. Cure kinetics of a polymer-based composite friction material. J Appl Polym Sci. 2006 Apr 5;100(1):9–17.
45. F. Huang, Y. Mo, J. Lv. Study on Heat Fading of Phenolic Resin Friction Material for Micro-automobile Clutch. In: 2010 International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation. 2010. p. 596–9.
46. Fei J, Li H-J, Fu Y-W, Qi L-H, Zhang Y-L. Effect of phenolic resin content on performance of carbon fiber reinforced paper-based friction material. Wear. 2010 Aug;269(7–8):534–40.
47. Roy Cox. Chapter 9 Phenolic Resins. In: Engineered Tribological Composites [Internet]. SAE; 2012. p. 183–99. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8505169>
48. Asim M, Saba N, Jawaid M, Nasir M, Pervaiz M, Alothman OY. A Review on Phenolic Resin and its Composites. CAC. 2018 May 7;14(3):185–97.
49. Miyauchi T, Tsujimura T, Handa K, Nakayama J, Shimuzu K. Influence of silicon carbide filters in cast iron composite brake blocks on brake performance and development of a production process. Wear. 2009 Jun;267(5–8):833–8.
50. Lee KJ, Chern Lin JH, Ju CP. Surface effect on braking behavior of PAN-pitch carbon-carbon composite. Wear. 1996 Nov;199(2):228–36.
51. Satapathy BK, Bijwe J. Performance of friction materials based on variation in nature of organic fibres. Wear. 2004 Sep;257(5–6):573–84.
52. Kim YC, Cho MH, Kim SJ, Jang H. The effect of phenolic resin, potassium titanate, and CNSL on the tribological properties of brake friction materials. Wear. 2008 Feb;264(3–4):204–10.
53. Fei J, Li H-J, Fu Y-W, Qi L-H, Zhang Y-L. Effect of phenolic resin content on performance of carbon fiber reinforced paper-based friction material. Wear. 2010 Aug;269(7–8):534–40.
54. Ho SC, Lin JHC, Ju CP. Effect of phenolic content on tribological behavior of carbonized copper-phenolic based friction material. Wear. 2005 Jun;258(11–12):1764–74.
55. Cardona F, Kin-Tak AL, Fedrigo J. Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties. J Appl Polym Sci. 2012 Feb 15;123(4):2131–9.
56. Takeichi T, Kawauchi T, Agag T. High Performance Polybenzoxazines as a Novel Type of Phenolic Resin. Polymer Journal. 2008 Dec 1;40(12):1121–31.
57. Liu X, Wang H, Wu X, Bu J, Cong P. Effect of the Rubber Components on the Mechanical Properties and Braking Performance of Organic Friction Materials. null. 2014 Apr 3;53(4):707–20.
58. Chang YH, Joo BS, Lee SM, Jang H. Size effect of tire rubber particles on tribological properties of brake friction materials. Wear. 2018 Jan 15;394–395:80–6.
59. Arrillaga A, Zaldua AM, Atxurra RM, Farid AS. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. European Polymer Journal. 2007 Nov;43(11):4783–99.
60. Liu Y, Liu S-W, Li Z-Q, Yu J-K. Curing kinetics of allyl phenolic resin. Dongbei Daxue Xuebao/Journal of Northeastern University. 2012 Apr 1;33:551–4.
61. Sun J, Zhu XF, Wang XB, Lin RH, Gao ZZ. Curing Kinetics of Phenol Formaldehyde Resin Modified with Sodium Silicate. AMM. 2012 Jun;184–185:1471–9.
62. Manning CB, Vallyathan V, Mossman BT. Diseases caused by asbestos: mechanisms of injury and disease development. International Immunopharmacology. 2002 Feb 1;2(2):191–200.

63. Cox R. Engineered Tribological Composites [Internet]. Warrendale, PA: SAE International; 2011 [cited 2020 Sep 28]. Available from: <https://saemobilus.sae.org/content/R-401/>
64. Manning CB, Vallyathan V, Mossman BT. Diseases caused by asbestos: mechanisms of injury and disease development. *International Immunopharmacology*. 2002 Feb 1;2(2):191–200.
65. Uibu T, Oksa P, Auvinen A, Honkanen E, Metsärinne K, Saha H, et al. Asbestos exposure as a risk factor for retroperitoneal fibrosis. *The Lancet*. 2004 May 1;363(9419):1422–6.
66. Stenberg, T. (1935), *The Brake Library*, Firestone Park Station: Akron, OH.
67. Batchelor, C. (1996), *Friction Materials*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., John Wiley & Sons: New York.
68. Gallagher, J. and P. Dougherty. (1982), “Aramid Containing Friction Materials,” U.S. Patent No. 4374211.
69. Littlefield, J. (1980), “Composite Friction Element,” U.S. Patent No. 4219452.
70. Kato T, Magario A. The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers. *Wear*. 1994 Jan 1;37(3):559–65.
71. Kim SJ, Jang H. Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp. *Tribology International*. 2000 Jul;33(7):477–84.
72. Kato T, Magario A. The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers. *Wear*. 1994 Jan 1;37(3):559–65.
73. Kim SJ, Jang H. Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp. *Tribology International*. 2000 Jul;33(7):477–84.
74. Aranganathan N, Mahale V, Bijwe J. Effects of aramid fiber concentration on the friction and wear characteristics of non-asbestos organic friction composites using standardized braking tests. *Wear*. 2016 May 15;354–355:69–77.
75. Cai P, Li Z, Wang T, Wang Q. Effect of aspect ratios of aramid fiber on mechanical and tribological behaviors of friction materials. *Tribology International*. 2015 Dec;92:109–16.
76. Khafidh M, Schipper DJ, Masen MA, Vleugels N, Dierkes WK, Noordermeer JWM. Friction and wear mechanism of short-cut aramid fiber and silica reinforced elastomers. *Wear*. 2019 Jun 15;428–429:481–7.
77. Ahmadijokani F, Shojaei A, Dordanihaghighi S, Jafarpour E, Mohammadi S, Arjmand M. Effects of hybrid carbon-aramid fiber on performance of non-asbestos organic brake friction composites. *Wear*. 2020 Jul 15;452–453:203280.
78. Ho SC, Chern Lin JH, Ju CP. Effect of fiber addition on mechanical and tribological properties of a copper/phenolic-based friction material. *Wear*. 2005 Feb;258(5–6):861–9.
79. Shojaei A, Arjmand M, Saffar A. Studies on the friction and wear characteristics of rubber-based friction materials containing carbon and cellulose fibers. *Journal of Materials Science*. 2011 Mar 1;46(6):1890–901.
80. Roy Cox. Chapter 5 Friction Material Manufacturing Methods. In: *Engineered Tribological Composites* [Internet]. SAE; 2012. p. 85–112. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8505266>
81. Roy Cox. Chapter 13 Organic Fiber. In: *Engineered Tribological Composites* [Internet]. SAE; 2012. p. 247–66. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8505499>
82. Satapathy B. Fade and Recovery Behavior of Non-Asbestos Organic (NAO) Composite Friction Materials based on Combinations of Rock Fibers and Organic Fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites - J REINF PLAST COMPOSITE*. 2005 Apr 1;24:563–77.
83. Satapathy BK, Bijwe J. Performance of friction materials based on variation in nature of organic fibres Part I. Fade and recovery behaviour. 2004;12.

84. GUO Ke YH ZHANG Zhiqiang, SONG Renbo, XU Jie. Synergistic Effect of Aramid Pulp and Nano Sodium Titanate Whisker in Friction Materials for Automotive. *Chinese Journal of Materials Research*. 2020;34(4):304.
85. Fu Y, Zhou L, Yin T, Luo Z, Li H, Qi L. A new kind of resin-based wet friction material: Non-woven fabrics with isotropic fiber networks as preforms. *Friction*. 2021 Feb 1;9(1):92–103.
86. Sri karthikeyan S, Balakrishnan E, Meganathan S, Balachander M, Ponshanmugakumar A. Elemental Analysis of Brake Pad Using Natural Fibres. *Materials Today: Proceedings*. 2019 Jan 1;16:1067–74.
87. Sutikno, Pramujati B, Safitri S, Razitania A. Characteristics of natural fiber reinforced composite for brake pads material. Vol. 1983, *AIP Conference Proceedings*. 2018. 050009 p.
88. Orecchini F, Valitutti V, Vitali G. Industry and academia for a transition towards sustainability: advancing sustainability science through university–business collaborations. *Sustain Sci*. 2012 Feb;7(S1):57–73.
89. Lin J, Lobo A, Leckie C. Green brand benefits and their influence on brand loyalty. *Marketing Intelligence & Planning*. 2017 May 2;35:425–40.
90. Krause J. The Potential of an Environmentally Friendly Business Strategy — Research from the Czech Republic. *International Journal of Engineering Business Management*. 2015 Feb 3;7:6.
91. Roy Cox. Chapter 19 Organic Filler Materials. In: *Engineered Tribological Composites* [Internet]. SAE; 2012. p. 381–97. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8505953>
92. Bowden Sc.D FP. The Influence of Surface Films on the Friction, Adhesion, and Surface Damage of Solids. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1951 Jun 1;53(4):805–23.
93. Roy Cox. Chapter 21 Metallic Filler Materials. In: *Engineered Tribological Composites* [Internet]. SAE; 2012. p. 423–37. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8505718>
94. Aranganathan N, Bijwe J. Development of copper-free eco-friendly brake-friction material using novel ingredients. *Wear*. 2016 Apr 15;352–353:79–91.
95. Ibhaddode AOA, Dagwa IM. Development of asbestos-free friction lining material from palm kernel shell. *J Braz Soc Mech Sci & Eng* [Internet]. 2008 Jun [cited 2020 Dec 20];30(2). Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-58782008000200010&lng=en&nrm=iso&tlng=en
96. Aranganathan N, Bijwe J. Development of copper-free eco-friendly brake-friction material using novel ingredients. *Wear*. 2016 Apr 15;352–353:79–91.
97. Ibhaddode AOA, Dagwa IM. Development of asbestos-free friction lining material from palm kernel shell. *J Braz Soc Mech Sci & Eng* [Internet]. 2008 Jun [cited 2020 Dec 20];30(2). Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-58782008000200010&lng=en&nrm=iso&tlng=en
98. Sai Krishnan G, Jayakumari LS, Ganesh Babu L, Suresh G. Investigation on the physical, mechanical and tribological properties of areca sheath fibers for brake pad applications. *Materials Research Express*. 2019 Jun 12;6(8):085109.
99. Arman M, Singhal S, Chopra P, Sarkar M. A review on material and wear analysis of automotive Break Pad. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(14):28305–12.
100. Parlato MCM, Porto SMC. Organized Framework of Main Possible Applications of Sheep Wool Fibers in Building Components. *Sustainability*. 2020 Jan 21;12(3):761.
101. Rey R, Uris A, Fernandez J, Candelas P. Characterization of Sheep Wool as a Sustainable Material for Acoustic Applications. *Materials*. 2017 Nov 7;10:1277.
102. Zanollo L, Cardoso B. Utilización de lana de oveja de bajo valor, como aislante térmico en la Patagonia, Argentina / Use of low value sheep wool as a thermal insulation in Patagonia. 2019 Nov 14;
103. Hong US, Jung SL, Cho KH, Cho MH, Kim SJ, Jang H. Wear mechanism of multiphase friction materials with different phenolic resin matrices. *Wear*. 2009 Mar 25;266(7):739–44.

104. Singh T, Patnaik A, Gangil B, Chauhan R. Optimization of tribo-performance of brake friction materials: Effect of nano filler. *Wear*. 2015 Feb 15;324–325:10–6.
105. Ertan R, Yavuz N. An experimental study on the effects of manufacturing parameters on the tribological properties of brake lining materials. *Wear*. 2010 May;268(11–12):1524–32.
106. Wahlström J, Lyu Y, Matjeka V, Söderberg A. A pin-on-disc tribometer study of disc brake contact pairs with respect to wear and airborne particle emissions. *Wear*. 2017 Aug;384–385:124–30.
107. Yildiz Y, Duzgun M. Stress analysis of ventilated brake discs using the finite element method. *IntJ Automot Technol*. 2010 Feb;11(1):133–8.
108. Tang B. Effect of perforated structure of friction block on the wear, thermal distribution and noise characteristics of railway brake systems. 2019;11.
109. Laguna-Camacho JR, Juárez-Morales G, Calderón-Ramón C, Velázquez-Martínez V, Hernández-Romero I, Méndez-Méndez JV, et al. A study of the wear mechanisms of disk and shoe brake pads. *Engineering Failure Analysis*. 2015 Oct;56:348–59.
110. Eriksson M, Bergman F, Jacobson S. On the nature of tribological contact in automotive brakes. *Wear*. 2002 Jan;252(1–2):26–36.
111. Eriksson M, Jacobson S. Tribological surfaces of organic brake pads. *Tribology International*. 2000 Dec;33(12):817–27.
112. Barros LY, Poletto JC, Buneder D, Neis PD, Ferreira NF, Pavlak RP, et al. Effect of pressure in the transition between moderate and severe wear regimes in brake friction materials. *Wear*. 2019 Nov;438–439:203112.
113. Iwnicki S. *Handbook of Railway Vehicle Dynamics*. :915.
114. Tejada, M. (2020, 7 de Febrero). Cazadoras térmicas con lana de oveja latxa. El diario vasco. <https://www.diariovasco.com/gipuzkoa/cazadoras-termicas-lana-20200207122724-nt.html>
115. Jordan, B. (2020, 19 de Mayo). 50 toneladas de lana de oveja latxa del Valle de Baztán se convierten en abono orgánico. Cadena SER. https://cadenaser.com/emisora/2020/05/19/radio_pamplona/1589894818_624932.html
116. Rubber and plastic dispersion mixer, kneading mixer, kneader, internal mixer, banbury mixer. <https://www.algomtl.com/acheter/946797/rubber-and-plastic-dispersion-mixer.html>
117. Freund-vector. High-shear Granulation Mixer Logo https://favpng.com/png_view/freund-vector-corporation-high-shear-mixer-granulation-mixing-logo-png/P41XND9b
118. Kamal MR, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science*. 1973 Jan 1;13(1):59–64.
119. Isayev AI, Deng JS. Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. 1988 May 1;61(2):340–61.
120. Nukumizu K, Kobayashi T, Abe T, Unno M. Study of the Formulation Mechanism for Metal Pick-up on the Frictional Surface of a Disc Brake Pad. In 2008 [cited 2020 May 12]. p. 2008-01–2541. Available from: <https://www.sae.org/content/2008-01-2541/>
121. INTIA. Explotaciones ganaderas: Latxa <https://www.intiasa.es/es/explotaciones-ganaderas/areas-de-interes/ganaderia-navarra/razas-autoctonas/40-explotaciones-ganaderas/194-latxa.html>
122. Li Z, Liu B, Haijuan K, Yu M, Qin M, Teng C. Layer-by-Layer Self-Assembly Strategy for Surface Modification of Aramid Fibers to Enhance Interfacial Adhesion to Epoxy Resin. *Polymers*. 2018 Jul 25;10:820.
123. Li Y, Tian J, Yang C, Hsiao B. Nanocomposite Film Containing Fibrous Cellulose Scaffold and Ag/TiO₂ Nanoparticles and Its Antibacterial Activity. *Polymers*. 2018 Sep 20;10(10):1052.
124. Yan Y, Shi X, Liu J, Zhao T, Yu Y. Thermosetting resin system based on novolak and bismaleimide for resin-transfer molding. *J Appl Polym Sci*. 2002 Feb 22;83(8):1651–7.

125. Kim S-J, Cho M, Lim D, Jang H. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material. *Wear*. 2001 Oct 1;251:1484–91.
126. EL-Tayeb NSM, Liew KW. On the dry and wet sliding performance of potentially new frictional brake pad materials for automotive industry. *Wear*. 2009 Jan 5;266(1):275–87.
127. Gibson DW, Taccini CJ. Carbon/Carbon Friction Materials for Dry and Wet Brake and Clutch Applications. In SAE International; 1989. Available from: <https://doi.org/10.4271/890950>
128. Matsumori T, Goto Y, Sugiura N, Abe K, Osawa Y, Akita Y, et al. Friction Coefficient Variation Mechanism under Wet Condition in Disk Brake (Variation Mechanism Contributing Wet Wear Debris). *SAE Int J Passeng Cars - Mech Syst*. 2016 Sep 18;9(3):1227–34.



Capítulo 10

ANEXO

CAPÍTULO 10. APÉNDICE PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

Cure Kinetics of a Composite Friction Material with Phenolic Resin/Rubber Compounds as Organic Binder (Artículo 1, apartado 6.1).

- Revista: Plastics, Rubber and Composites.
- Año de publicación: 2021
- Factor de impacto: 2.021
- Categoría: Q2, 114/279, Chemical Engineering
- Contribución de doctorando: Conceptualización, metodología, investigación, tratamiento de datos, recursos y redacción del manuscrito.

Full-scale dynamometer tests of composite railway brake shoes: Effect of the resin-rubber ratio on friction performance and wear (Artículo 2, apartado 6.2).

- Revista: Journal of Tribology.
- Año de publicación: 2021
- Factor de impacto: 2.045
- Categoría: Q2, 152/596, Mechanical Engineering
- Contribución del doctorando: Conceptualización, metodología, investigación, tratamiento de datos, recursos y redacción del manuscrito.

Effect of Modified Novolac Resins on the Physical Properties and Friction Performance of Railway Brake Blocks (Artículo 3, apartado 6.3).

- Revista: Tribology International
- Año de publicación: 2021
- Factor de impacto: 4.872
- Categoría: Q1, 42/596, Mechanical Engineering
- Contribución del doctorando: Conceptualización, metodología, investigación, tratamiento de datos, recursos y redacción del manuscrito.

Natural Latxa Sheep Wool as an Environmentally Friendly Substitute for Specific Organic Fibers in Railway Friction Materials: A Preliminary Approach (Artículo 4, apartado 6.4).

- Revista: Tribology Transactions
- Año de publicación: 2021
- Factor de impacto: 1.960
- Categoría: Q2, 200/596, Mechanical Engineering
- Contribución del doctorando: Conceptualización, metodología, investigación, tratamiento de datos, recursos y redacción del manuscrito.