

Metodología para selección tribológica de lubricantes para formado de cuerpos de aluminio

Javier Lara Romero

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., México
jlara_romero@hotmail.com

Fernando Chiñas Castillo

Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Oaxaca, Oaxaca, Oax., México,
fernando-chinas@mail.com



RESUMEN

Los refrigerantes para el “formado de cuerpo” de latas de aluminio consisten de emulsiones de aceite en agua los cuales son utilizados como lubricantes en el proceso de planchado. Estos lubricantes se formulan para enfriar la interfase en el proceso de formación de la lata y proveer la lubricidad necesaria para el planchado. En el presente trabajo se presenta una nueva metodología para la selección de distintos refrigerantes para “formado de cuerpo” en función a su desempeño tribológico utilizando un tribómetro de configuración espiga y bloque en V. Los resultados experimentales indican que la conductividad térmica de cada lubricante es un parámetro muy importante en su desempeño tribológico. Este método se aplica ya con éxito para evaluar y comparar el funcionamiento de refrigerantes comerciales para “formado de cuerpo” de latas de aluminio.

PALABRAS CLAVE

Planchado de aluminio, emulsiones, lubricación, tribológico.

ABSTRACT

Can bodymaker coolants are oil-in-water emulsions used as lubricants in the ironing process for making aluminum containers. The lubricant is designed to cool down the can-making interface while providing the proper lubricity for ironing. In the present work a new methodology for the selection of different bodymaker coolants as function of their tribological performance using a tribometer pin and V-block bench test are presented. Experimental results suggest that the thermal conductivity of lubricant is a very important parameter for its tribological performance. This approach has already been successfully implemented to evaluate and compare the performance of commercial bodymaker coolants.

KEYWORDS

Aluminum ironing, emulsions, lubrication, tribological.

INTRODUCCIÓN

Las latas de aluminio se fabrican generalmente de dos piezas, el cuerpo de la lata y los extremos. Su proceso de manufactura inicia con cintas de aluminio en rollo, cada uno de los cuales tiene aproximadamente 9000 m de longitud por 1.8 m de ancho con un peso de alrededor de 11,000 Kg. Estas cintas de aluminio se alimentan a la línea de fabricación mediante una máquina para desenrollado.

El formado de latas de aluminio se realiza por estirado y planchado e involucra dos pasos esenciales:

- 1) El formado de la copa cilíndrica a partir de una cinta de aluminio utilizando una prensa de embutido.
- 2) Un re-embutido donde la copa cilíndrica pasa a un formador de cuerpo que contiene un punzón que le da forma forzando la copa a través de anillos de precisión cada vez más pequeños teniendo como resultado el adelgazamiento de la pared de la lata hasta obtener el diámetro interior y espesor de pared deseado, para posteriormente, aumentar su longitud mediante varias etapas de planchado continuo.

El proceso de planchado es más severo que el proceso de estirado y presenta una generación de calor considerable. Por lo tanto, es necesario inundar el formador de cuerpo con una emulsión lubricante de aceite en agua para remover el calor y proporcionar la lubricación necesaria en la interfase del contacto.

El planchado se realiza en 3 etapas, mediante dados de planchado separados y fijos en el formador de cuerpo, produciendo tres reducciones

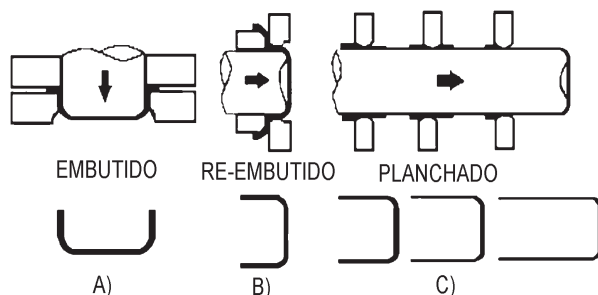


Fig. 1. Fabricación de latas de aluminio por estirado y planchado.

secuenciales en el espesor de pared, las cuales dependen del diseño de la lata en particular. En general, este proceso permite obtener reducciones del 60 al 70% del espesor de pared original en las tres etapas de planchado. La figura 1 ilustra el proceso de formado de latas de aluminio.

La fabricación de latas de aluminio por estirado y planchado es un proceso de formado de alta velocidad muy complicado que involucra problemas de contacto no lineal con alto acoplamiento termo-mecánico. Durante la etapa de re-embutido y planchado, la velocidad del punzón alcanza valores promedio de 8 m/s cuando la producción es de 280 latas por minuto. Estas velocidades tan altas en el proceso de formado y las reducciones tan grandes que se requieren, producen aumentos considerables de temperatura en la superficie de la lata.

Otra característica particular del proceso es que las cintas de aluminio de espesor muy delgado se someten a deformaciones plásticas grandes en zonas específicas de acción. Para minimizar el efecto de las fuerzas producidas durante el impacto en el proceso de planchado, la fricción desarrollada entre dado y pieza de trabajo se debe mantener en un valor bajo mediante una lubricación adecuada. En este proceso no hay distinción entre los requerimientos de lubricación del punzón y los dados. En la figura 2 se observa una copa cilíndrica de aluminio con la cual se forma el cuerpo de la lata hasta las dimensiones requeridas, como se aprecia en la figura 3, a través del proceso antes mencionado.

En este trabajo los autores presentan una metodología sencilla para seleccionar de un lote de lubricantes, candidatos para formado de latas de aluminio en función a su desempeño tribológico y conductividad térmica.



Fig. 2. Copa cilíndrica formada por embutido.



Fig. 3. Cuerpo de lata terminado.

LUBRICACIÓN CON EMULSIONES

Las emulsiones aceite en agua (O/W) son esencialmente una mezcla bifásica heterogénea de aceite y agua, donde el agua forma la fase continua. La fase dispersa está formada por aceite básico, aditivos lubricantes, emulsificante y otros ingredientes. El emulsificante evita la coalescencia de las gotas de aceite. Su estructura molecular presenta una terminal hidrofílica y una terminal lipofílica, donde el lado hidrofílico se compone de enlaces polares covalentes y es soluble en agua. Por otra parte, el lado lipofílico es soluble en aceite mineral o sintético. Cuando se forma la emulsión, la parte hidrofílica se orienta hacia la fase acuosa y las cadenas lipofílicas se orientan hacia la fase aceitosa.¹ Las emulsiones O/W usadas en el formado de metales contienen entre 2.5 y 5 % de aceite.

Las emulsiones O/W tienen la función dual de proporcionar buena lubricación y enfriamiento en el contacto; estas emulsiones adicionalmente deben presentar otras características como bajo costo y no ser inflamables. Aunque las emulsiones han sido utilizadas por varias décadas en el formado de metales, su acción lubricante no se comprende totalmente.

En el pasado las emulsiones se caracterizaban en función a su viscosidad efectiva obtenida y dependiente a su vez de la concentración del aceite en agua.²⁻⁴ Sin embargo, la viscosidad efectiva no

resultó suficiente para explicar el comportamiento de una emulsión en contactos mecánicos de presión alta.⁵⁻⁶ El mecanismo de lubricación de las emulsiones O/W ha sido explicado por otros investigadores como Schmid y Schey basándose en la teoría de la meseta.⁷⁻⁸ Trabajos posteriores reportan un aumento en el espesor de película lubricante conforme se eleva la concentración de aceite en la emulsión.⁹⁻¹² Por el contrario, Wan y colaboradores reportan que cuando la alimentación de emulsión es limitada, las partículas de aceite son empujadas fuera del contacto mecánico y el agua que penetra el contacto forma una película muy delgada.¹³

Por otra parte, Sakaguchi y Wilson han propuesto la teoría de concentración dinámica, que indica que la viscosidad alta del aceite produce una penetración preferencial en contacto mecánico.¹⁴ En tales circunstancias, el espesor de película aumenta con la concentración y el tamaño de partículas de aceite. Mientras Penny¹⁵ indica que las emulsiones con partículas más grandes actúan mejor, Nakahara y colaboradores¹⁶ observan que a velocidades altas, la mayor parte de las partículas grandes no pueden entrar en la zona de contacto debido al contra flujo en la entrada del contacto mecánico. Sólo las partículas pequeñas, localizadas cerca de las superficies móviles, pueden pasar por la región de contacto. El espesor de película aumenta conforme se eleva la concentración del emulsificante. Schmid y colaboradores indican que tanto la velocidad como el tamaño de partícula afectan las características de formación de película lubricante.⁷

Complementando las observaciones de Nakahara, por su parte Vergne y colaboradores¹⁷ indican que las características de formación de película de emulsiones O/W son independientes de la temperatura; finalmente, Guzmán y John¹⁸ explican la función que tiene la estabilidad de las emulsiones, saponificación y naturaleza de los emulsificantes en su acción lubricante.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Lubricantes

Para el desarrollo del trabajo presente, la compañía D.A. Stuart Co. facilitó dos lubricantes comerciales para formado de cuerpos. Estos lubricantes comerciales, llamados Lubricante 1

y Lubricante 2 respectivamente, se utilizan en forma de emulsión aceite en agua. Por razones de derechos de patente, la formulación exacta de los lubricantes no se puede detallar. Sin embargo, estos lubricantes están formulados con aceite vegetal como componente principal con algunos aditivos incorporados (inhibidores de corrosión, blanqueado, surfactantes, fungicidas y biocidas). Estos lubricantes operan a un pH mayor que 8.5 para evitar el crecimiento de bacterias y la principal diferencia entre los dos lubricantes es la amina usada. El lubricante 1 contiene 2-amino-2 metil-1-propanol (comercialmente conocido como AMP-95) y el lubricante 2 contiene trietanol amina (TEA) para modificar el pH.

Las emulsiones formadas con estos lubricantes se prepararon mezclando el aceite con agua potable mediante el uso de un mezclador de alta velocidad durante 5 minutos. Las emulsiones preparadas presentaron apariencia translúcida, típica de las microemulsiones cuyo tamaño de partícula es inferior a $0.01 \mu\text{m}$.⁸ Las emulsiones evaluadas se prepararon a distintas concentraciones. Todas las concentraciones reportadas en este trabajo están expresadas en porcentaje de volumen.

Los dos lubricantes comerciales para formado de cuerpos se evaluaron en 2 etapas:

- 1) Primero, las emulsiones se prepararon a una concentración del 2% y se realizaron pruebas partiendo de una carga constante de 2669 N por 10 minutos; esta carga fue incrementándose hasta la falla del espécimen.
- 2) Se prepararon emulsiones variando la concentración desde 0.8% hasta 3% a una carga de 5560 N, típica en la evaluación de emulsiones para fabricación de latas.

Pruebas tribológicas

Las condiciones de contacto experimentadas durante el proceso de planchado se pueden reproducir mediante pruebas de banco en un tribómetro de configuración espiga y bloque en V.⁸ El funcionamiento detallado de este tribómetro ha sido reportado en la literatura¹⁹ por lo que a continuación se explicará en forma breve. Este aparato está compuesto de una espiga que puede girar a una velocidad angular constante de 290 rpm

y se sujeta por dos bloques en V que ejercen una carga constante seleccionada previamente por el usuario. La espiga y los bloques en V, en conjunto, se sumergen en la emulsión lubricante de aceite en agua y la espiga gira por un periodo de 10 minutos. La prueba se detiene si la espiga se funde antes del tiempo mencionado.

El material de los especímenes, espiga y bloques en V, fue de aleación de aluminio 6061 y acero AISI 1137 respectivamente (Falex Corporation). Por otra parte, la temperatura del lubricante se ajustó a un valor constante de 300 K en todos los experimentos, siendo ésta una temperatura de operación típica en los lubricantes para formador de cuerpos. El desgaste en los especímenes se cuantificó a partir del cambio en masa tanto en la espiga como en los bloques en V después de cada experimento utilizando una balanza analítica. Este protocolo experimental se repitió para distintos valores de carga aplicada partiendo de una carga de 2669 N. Para cada carga aplicada, un sensor colocado en el tribómetro permite registrar el par de torsión desarrollado para hacer girar la espiga. La información graficada de par de torsión versus carga aplicada permite determinar el coeficiente de fricción en la interfase directamente de la pendiente de respuesta.

MODELO MATEMÁTICO

Bases del modelo

En la mayoría de los procesos de manufactura por deformación de metales que involucra la presencia de un lubricante líquido, el espesor de película es insuficiente para mantener la separación del conjunto dado-pieza de trabajo. Conforme la pieza de trabajo se deforma, se generan nuevas áreas de contacto en la pieza y se presenta contacto metal-metal indicando que el lubricante opera bajo condiciones de capa límite.⁸

En el pasado, los lubricantes para formadores de cuerpos se formulaban comúnmente con triglicéridos (ácidos grasos saturados e insaturados) pero las desventajas asociadas a la oxidación, poca estabilidad hidrolítica y comportamiento inadecuado a temperaturas bajas, ha hecho necesaria la búsqueda de aditivos que permitan mejorar el desempeño de sus funciones. Entre los aditivos más utilizados están los ésteres (Ej. trimetilolpropano o trioleato de

glicerina), poliglicoles (Ej. glicoles de polipropileno, polietileno o polialquileno), polialfaolefinas o alcoholes grasos.

Los lubricantes para formadores de cuerpos se aplican en forma de emulsión e incorporan en su fórmula algún tipo de amina, ejemplo monoetanolamina o trietanolamina, con el fin de controlar el pH final, esencial en el control bacteriano. Sin embargo, las aminas no sólo controlan la acidez, también forman películas viscosas en la interfase del contacto metálico que influyen en el comportamiento lubricante de la emulsión.²⁰ En el contacto metálico, la fricción en la interfase y la presencia de la amina inducen la formación de un jabón metálico firmemente anclado a la superficie. El punto de fusión del jabón metálico formado dependerá de la naturaleza del lubricante utilizado,⁸ en este caso particular la cadena de carbonos del aceite vegetal y la estructura química de la amina.

Los lubricantes en estudio tienen como diferencia principal el tipo de amina utilizado. Mientras el lubricante 1 contiene AMP-95, el lubricante 2 contiene TEA, lo que resulta en la formación in situ de dos tipos distintos de jabón metálico con comportamiento tribológico diferente.

Ecuaciones matemáticas

El modelo matemático propuesto por los autores está basado en un modelo desarrollado para cinética de reacción de aditivos de presión extrema EP. Los aditivos de presión extrema EP ya sea clorinados, sulfurizados o fosforizados²⁰ se descomponen térmicamente en la interfase de contacto depositando una película sólida que previene la unión de las dos superficies.²¹⁻²⁵ Esta capa se forma continuamente a través de la reacción química del aditivo con la interfase lubricada pero es simultáneamente removida por el movimiento relativo de las dos superficies sólidas. Considerando lo anterior, el espesor efectivo de película sólida en el contacto mecánico es el balance de estos dos procesos.²⁶

Tysoe y colaboradores²³ han observado que la temperatura en la interfase del contacto varía de forma proporcional a la carga aplicada según la relación de la ecuación (1), para pruebas en el tribómetro tipo espiga y bloque en V.

$$T = T_0 + \alpha L \quad (1)$$

donde T_0 es la temperatura ambiente, L es la carga aplicada y α es un parámetro dado por $\alpha = Kr\mu\omega$, donde K es un coeficiente que depende de la conductividad térmica cerca de la interfase, r es el radio de la espiga, μ es el coeficiente de fricción en la interfase y ω es la velocidad angular de la espiga. Si $A = Kr\omega$, entonces $\alpha = A\mu$ y como r y ω no varían durante el experimento, entonces α depende únicamente del coeficiente de fricción (μ) en el contacto mecánico y de la conductividad térmica implícita en la constante K , que a su vez son función de la naturaleza de la película lubricante formada en la región de contacto.

Por lo antes mencionado, μ y A pueden ser utilizados para comparar el desempeño tribológico de distintos lubricantes candidatos en el proceso de fabricación de latas por estirado y planchado. Considerando que el punto de fusión de la aleación de aluminio estudiada es 900 K y resolviendo la ecuación (1) para el lubricante 1, se obtiene un valor para el parámetro A de 4.59 ± 0.011 K/N. Usando el mismo procedimiento, el valor para el parámetro A calculado para el lubricante 2 es 4.189 ± 0.011 K/N. La diferencia en los valores calculados para A pone de manifiesto la importancia de la conductividad térmica del lubricante en la interfase. Por lo tanto, el valor del parámetro A puede emplearse para comparar y seleccionar lubricantes para este proceso.

La rapidez de desgaste en el régimen de lubricación de capa límite está fuertemente ligada a la carga aplicada y tiende asintóticamente a un valor infinito cuando la interfase alcanza el punto de fusión del material menos duro.²⁷ Según la ecuación de Archard, el desgaste de la película depositada está dado por:

$$W_f = \beta (L / S) \quad (2)$$

donde β es un coeficiente, L es la carga aplicada y S la resistencia al corte en la interfase.^{19,28} Por otra parte, esta resistencia al corte depende a su vez de la temperatura, según la ecuación (3):

$$S = S_0 \ln(T_m / T) \quad (3)$$

En esta ecuación, T_m es la temperatura de fusión en la interfase y S_0 es la resistencia al corte a temperatura ambiente.²⁹

Con la información anterior y combinando las ecuaciones (1) y (3) se tiene la ecuación (4):

$$W_f = \beta L / S_0 \ln(T_m / (T_0 + \alpha L)) \quad (4)$$

Esta ecuación indica que la rapidez de desprendimiento de la película se vuelve infinito conforme se funde la interfase. De esta ecuación también se observa que midiendo la rapidez con que se desprende la película inicialmente depositada a una carga constante, cualquier asíntota en esta curva se presenta a la temperatura de fusión de la aleación de aluminio estudiada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se evaluaron dos lubricantes comerciales para formadores de cuerpos mediante pruebas tribológicas en un aparato tipo espiga y bloques en V. En la figura 4 se reporta gráficamente la rapidez de desgaste del par tribológico aluminio-acero cuando el contacto mecánico es lubricado con el lubricante 1 a una concentración del 2%. La inspección visual de los especímenes, después de la prueba, reveló que la superficie de los bloques en V presentaba una capa de aluminio, material transferido de la espiga a los bloques en V; como la carga aplicada es baja entonces la rapidez de desgaste del aluminio es baja, teniendo incrementos de forma proporcional a la carga. Se observa en esta gráfica un comportamiento

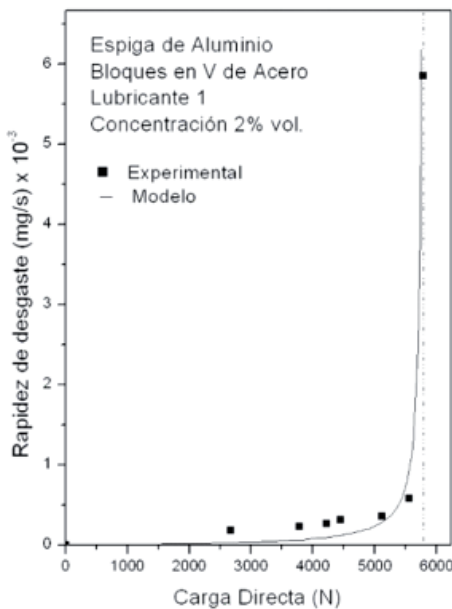


Fig. 4. Rapidez de desgaste vs. carga aplicada para lubricante 1 al 2% y 600 s.

asintótico cuando la carga aplicada alcanza un valor de $\sim 5783 \pm 111$ N.

En la figura 5, el par de torsión registrado durante la prueba varía en forma lineal a la carga aplicada. Este comportamiento coincide con los datos reportados previamente por Lara y coautores.²² De la gráfica par de torsión versus carga aplicada se determina que el coeficiente de fricción en la interfase del contacto es de 0.0226 ± 0.005 .

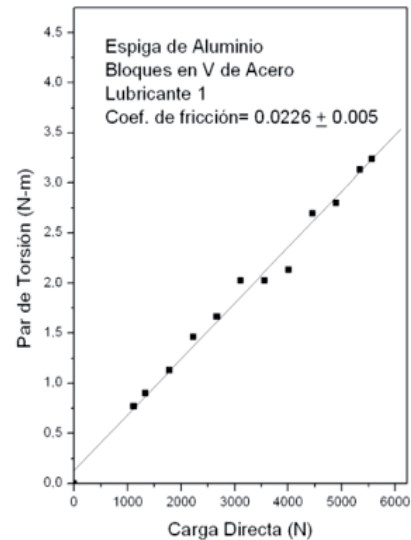


Fig. 5. Par de torsión vs. carga para lubricante 1 al 2% y $\mu = 0.0226$.

Por otra parte, el lubricante 2 a una concentración del 2%, al igual que el lubricante 1, también exhibe una rapidez de desgaste baja cuando la carga aplicada es baja, como se aprecia en la figura 6; sin embargo, este valor aumenta rápidamente conforme la carga se eleva hasta que repentinamente se vuelve asíntota a un valor de $\sim 4448 \pm 111$ N, para la cual el coeficiente de fricción en el contacto es de 0.0322 ± 0.005 (ver la figura 7).

Las cargas aplicadas de ~ 5783 N y ~ 4448 N para el lubricante 1 y 2, respectivamente, generan una rapidez de desgaste asíntota, como se ilustra en las figuras 4 y 6, con una temperatura que corresponde al punto de fusión de la aleación de aluminio estudiada de 900 ± 10 K en ambos casos.

Las líneas sólidas en las gráficas de las figuras 4 y 6 representan los cálculos realizados usando el modelo matemático para determinar el desgaste de la espiga de aluminio usando la ecuación (4).

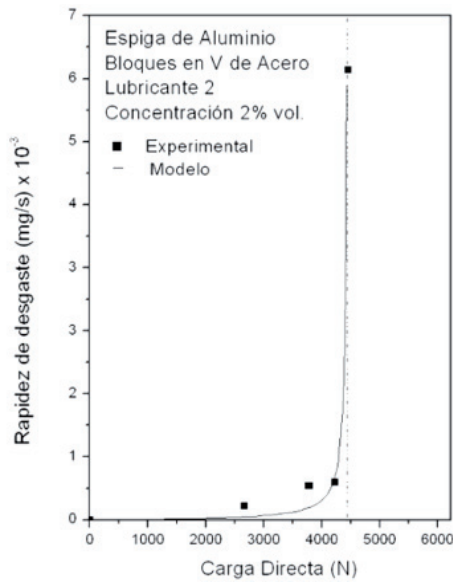


Fig. 6. Rapidez de desgaste vs. carga aplicada para lubricante 2 al 2% y 600 s.

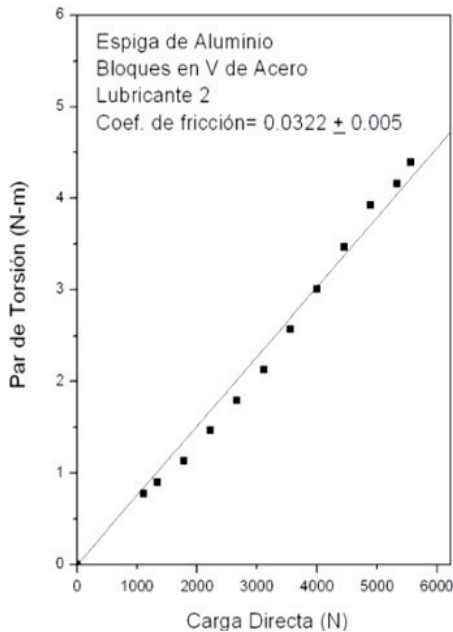


Fig. 7. Par de torsión vs. carga para lubricante 1 al 2% y $\mu = 0.0322$.

La figura 8 representa la variación del desgaste mecánico total, medido a una carga constante de 5560 N, en función de la concentración del lubricante utilizado.

En general, los resultados de las gráficas resaltan la acción protectora del lubricante 1 a través de una rapidez de desgaste inferior a la del lubricante 2, incluso a bajas concentraciones. El lubricante 2

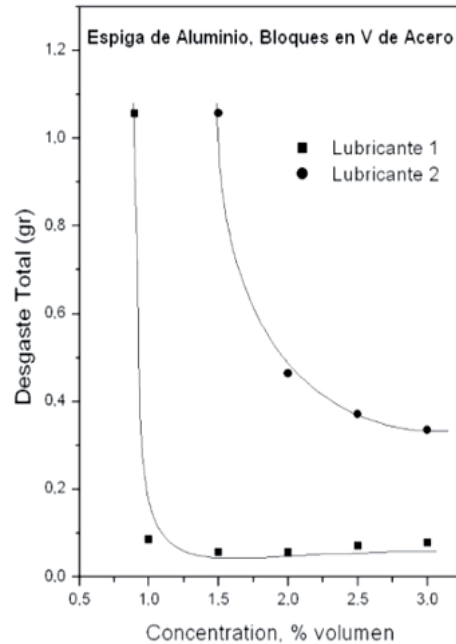


Fig. 8. Desgaste total vs. concentración de lubricante.

exhibe una rapidez de desgaste y un desgaste total mayor que el lubricante 1 aún a concentraciones altas. La metodología que aquí se presenta, aunque simple, permite ver diferencias importantes en la capacidad lubricante de las dos emulsiones estudiadas.

CONCLUSIONES

Este trabajo se presenta una metodología simple de evaluar el desempeño tribológico de lubricantes comerciales para formadores de cuerpos utilizando un tribómetro de configuración espiga y bloques en V. La conductividad térmica de cada lubricante y el coeficiente de fricción en el contacto permiten diferenciar el comportamiento tribológico de estas emulsiones y seleccionar la opción más adecuada. Los experimentos realizados indican que los lubricantes que presentan una conductividad térmica más alta, registran rapidez de desgaste menor, aun a concentraciones bajas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a D.A. Stuart Co. por el apoyo para la realización del mismo.

REFERENCIAS

1. Shirizly A. and Lenard J.G., "Emulsions versus neat oils in the cold rolling of carbon steel strips", *Transaction ASME*, 122, pp. 550-556, (2000).
2. Einstein A., "Eine neue bestimmung der molekul-dimensioned", *Ann.Phys.*, 19, pp. 289-306, (1906).
3. Eilers H., "Die Viskositate von emulsionen hochviskoser stoffe als function der Konzentration", *Kolloid Z.*, 97, pp. 313-321, (1941).
4. Sibree J.O., "The viscosity of emulsions part II", *Faraday Soc. Trans.*, 23, pp. 161-176, (1931).
5. Kimura Y. and Okada K., "Film thickness at elasto-hydrodynamic conjunctions lubricated with oil in water emulsions", *Proceedings, Institution of Mechanical Engineer*, C176, pp. 85-90, (1987).
6. Wilson W.R.D., Sakaguchi Y. and Schmid S.R., "A dynamic concentration model for lubrication with oil in water emulsion", *Wear*, 161, pp. 207-212, (1993).
7. Schmid S.R. and Wilson W.R.D. "Lubrication mechanisms for oil in water emulsion", *Lub. Eng.*, 52, pp. 168-175, (1996).
8. Schey, J., *Tribology in metal working*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1983).
9. Schmid S.R. and Wilson W.R.D., "Lubrication of aluminium rolling by oil and water emulsion", *Trib. Trans.*, 36, pp. 452-458, (1995).
10. Dow T.A., "A rheology model for oil-in-water", *Technical paper no. MS77-339*, Soc. of Manufact. Eng., Dearborn, MI, (1977).
11. Kimura Y. and Okada K., "Lubricating properties of oil-in-water emulsions", *Trib. Trans.*, 32, pp. 524-532, (1989).
12. Nakahara T., Shiokawa S. and Kyogoku K., "Phase inversion region in O/W emulsion lubrication", *Japanese journal of tribology*, p. 35., (1991).
13. Wan, G.T.Y., Keenny P. and Spikes H.A., "Elasto-hydrodynamic properties of water based fire resistant hydraulic fluids", *Trib. International*, 17, pp. 309-315, (1984).
14. Sakaguchi Y. and Wilson W.R.D., "EHD analysis of behavior of emulsions at the inlet to roll bites", *Proc. of the 5th Conference on Plastic Working*, Japanese Society of Technology of Plasticity, Tokyo, pp. 457-460, (1984).
15. Penny F.R., "Correlation of emulsion particle size and aluminum tandem hot mill rolling performance", *Lub. Eng.*, 27, pp. 87-90, (1971).
16. Nakahara T., Makino T. and Kyogoku K., "Observation of liquid droplet behavior and oil film formation in O/W type emulsion lubrication", *ASME J. of Tribology*, 110, pp. 348-353, (1988).
17. Kamel M. and Querry M., "Behavior of cold rolling oil-in-water emulsions: a rheological approach", *Trans.*, ASME, 119, pp. 250-258, (1997).
18. Guzman J.L. and John M.S., "Stabilized dispersion technology: a new concept in cold rolling lubrication", *Iron and Steel Engineer*, pp. 54-56, (1998).
19. Kotvis P.V. and Tysoe W.T., "An investigation of film removal in extreme pressure lubrication using chlorinated hydrocarbon additives". *Wear*, 153, pp. 305, (1992).
20. Stachowiak G.W. and Batchelor A.W., *Engineering Tribology*, Ed. Butterworth Heinemann, Elsevier, 3rd edition, (2005).
21. Kotvis P.V. and Tysoe W.T.. "Surface chemistry of chlorinated hydrocarbon lubricant additives-Part I: Extreme-pressure tribology". *Trib. Trans.*, 41, pp. 117, (1998).
22. Lara J., Kotvis P.V., Surerus K. and Tysoe W.T., "The nature of the lubricating films formed by Carbon Tetrachloride under conditions of extreme pressure". *Wear*, 201, pp. 10, (1996).
23. Blunt T.J., Kotvis P.V. and Tysoe W.T.. "Determination of interfacial temperatures under extreme pressure conditions". *Trib. Letts.*, 2, pp. 221-230, (1996).
24. Lara J., Blunt T.J., Kotvis P.V., Riga A. and Tysoe W.T.. "The surface chemistry and extreme pressure lubricant properties of dimethyl disulfide". *J. of physical chemistry B.*, 102, pp. 1703, (1998).
25. Kaltchev M., Kotvis P.V., Blunt T.J., Lara J. and Tysoe W.T.. "A molecular beam study of the tribological chemistry of dialkyl disulfides". *Trib. Letts*, 10, pp. 45, (2001).
26. Kotvis P.V., Huezo L.A., Millman W.S. and Tysoe W.T.. "Surface science investigations in tribology", Y-W Chung, A.M. Homola and G.B. Street (eds.), American Chemical Society, (1992).
27. Kotvis P.V., Huezo L.A. and Tysoe W.T.. "Surface chemistry of methylene chloride on iron: a model for chlorinated hydrocarbon lubricant additives". *Langmuir*, 9, pp. 467, (1993).
28. Rabinowicz E., *Friction and wear of materials*, Ed. John Wiley, 2nd Edition, New York, (1995).
29. Ernst H. and Merchant M.E., *Proc. Special summer conference on friction and surface finishing*, MIT report., 15, pp. 76, (1940).