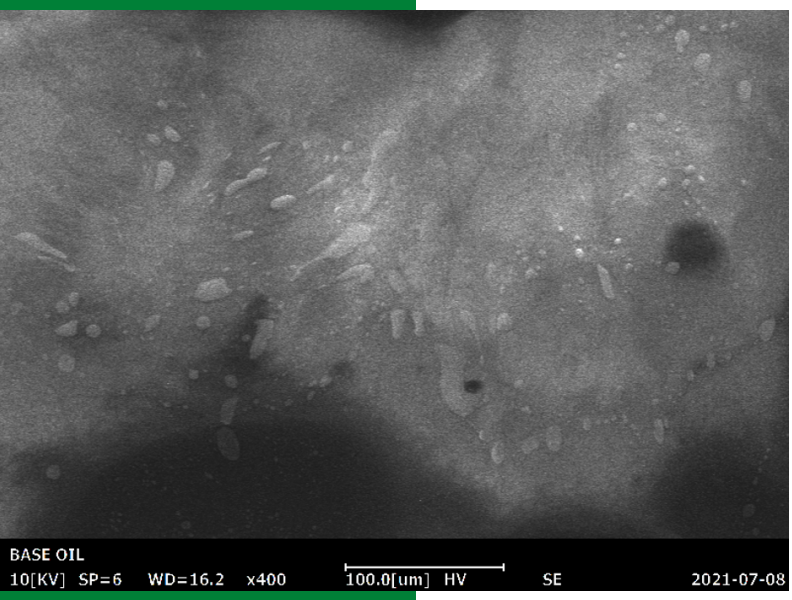
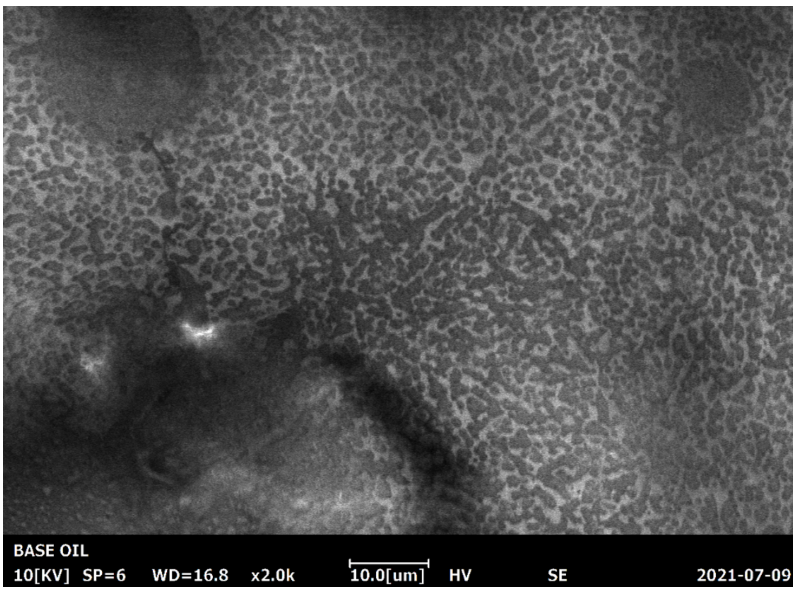
MEDIA System Lab
- Scientific & Analytical Equipment -

Application Note

Osservazione al SEM della cristallizzazione delle cere paraffiniche negli oli alle basse temperature





Figg.1 -2 - Cristallizzazione delle paraffine all'interno di un olio lubrificante avente Pour Point -12°C. Osservazione al SEM del campione a 400x e 2000x ingrandimenti, alla temperatura di -20°C.

Introduzione

La formulazione di un lubrificante consiste in una miscela bilanciata di diversi componenti, tra cui compaiono gli oli base e gli additivi che insieme concorrono a determinarne il comportamento in esercizio, sia in termini di prestazioni, sia in termini di durata.
I principali requisiti che un lubrificante per autoveicoli o per macchinari industriali deve possedere sono: la riduzione dell'attrito e dell'usura negli accoppiamenti meccanici; l'asportazione del calore prodotto per attrito; una sufficiente stabilità in tutte le condizioni di carico e temperatura.

La **viscosità** è una delle principali proprietà di un olio lubrificante, ed è la resistenza che il fluido oppone allo scorrimento reciproco delle proprie particelle. La viscosità determina lo spessore del velo d'olio tra le superfici metalliche in movimento reciproco (maggiore è la viscosità, maggiore sarà lo spessore del velo), e risente delle variazioni di temperatura.
In particolare, la viscosità aumenta con il diminuire della temperatura e in certi casi una viscosità eccessiva porta ad un irrigidimento che può avere effetti catastrofici per l'ingranaggio. Allo scendere della temperatura, infatti, gli oli lubrificanti iniziano a solidificare a causa della cristallizzazione delle cere paraffiniche di cui sono costituiti. Il grado di variazione della viscosità in funzione della temperatura (**indice di viscosità**) dipende dal tipo di olio di base e dalla presenza o meno di particolari additivi.

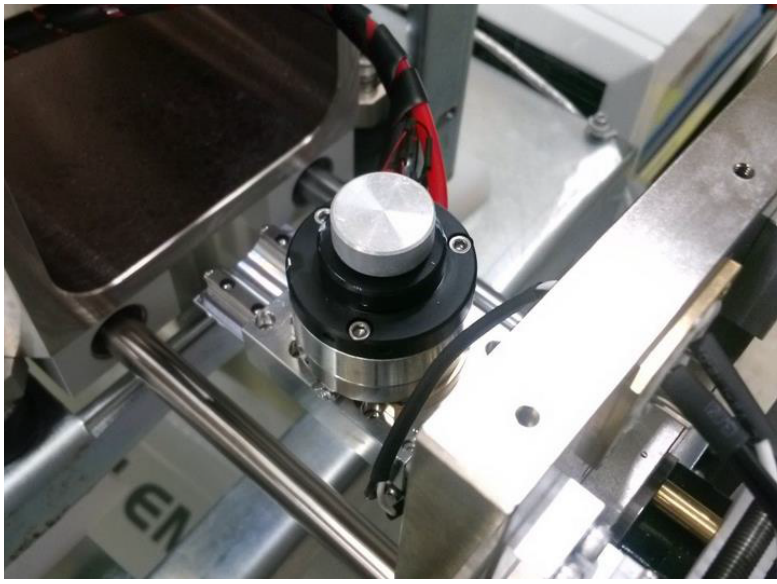
Il **punto di scorrimento (Pour Point)** è la temperatura minima alla quale l'olio lubrificante rimane fluido quando viene raffreddato. Nello specifico, è definito come 3°C al di sopra della temperatura alla quale l'olio non riesce più a fluire all'interno di un contenitore inclinato e poi mantenuto orizzontale per 5 secondi, come descritto nei metodi di prova previsti dalle norme ISO 3016, ASTM D97 e ASTM D6892-03.
Si tratta di un indice qualitativo della temperatura più bassa a cui l'olio è utilizzabile. Al di sotto del punto di scorrimento l'olio passa dalla fase liquida a quella semisolida e perde scorrevolezza poiché iniziano ad aggregarsi i piccoli cristalli di cera in esso sospesi.

Condizioni sperimentali per l'osservazione al Microscopio Elettronico

L'osservazione al microscopio elettronico SEM di un olio lubrificante sottoposto a raffreddamento fino al suo punto di scorrimento, risulta molto utile per lo studio e l'ottimizzazione di una formulazione, oltre che per la valutazione del comportamento dell'olio in particolari applicazioni a bassa temperatura.

Utilizzando la "**modalità Life**" di Coxem, una piccola goccia di olio da osservare al SEM viene posta all'interno di un particolare holder collegato ad un circuito di raffreddamento in grado di raffreddare il campione fino alla temperatura di -30°C. Diventa così possibile osservare il campione al SEM in tempo reale e studiarne il comportamento allo scorrere del tempo o all'abbassarsi della temperatura impostata.

Il campione viene inizialmente portato alla temperatura di -5°C in aria. Successivamente si chiude la camera e viene fatto il vuoto. Si continua poi a raffreddare l'holder fino alla temperatura desiderata e si inizia ad osservare il campione mantenendo una bassa tensione di accelerazione (10-15 kV) per non alterare con il fascio elettronico la struttura dell'olio.



Figg.3-4 - Modalità Life su SEM tabletop Coxem.

Acquisizione immagini SEM in time lapse

Utilizzando un'elevata velocità di scansione è possibile acquisire più immagini consecutive per ricostruire il comportamento del campione di olio base al passare del tempo ad una temperatura fissata, oppure, come nell'esempio riportato, abbassando la temperatura con una rampa di 0.2˚C al secondo.

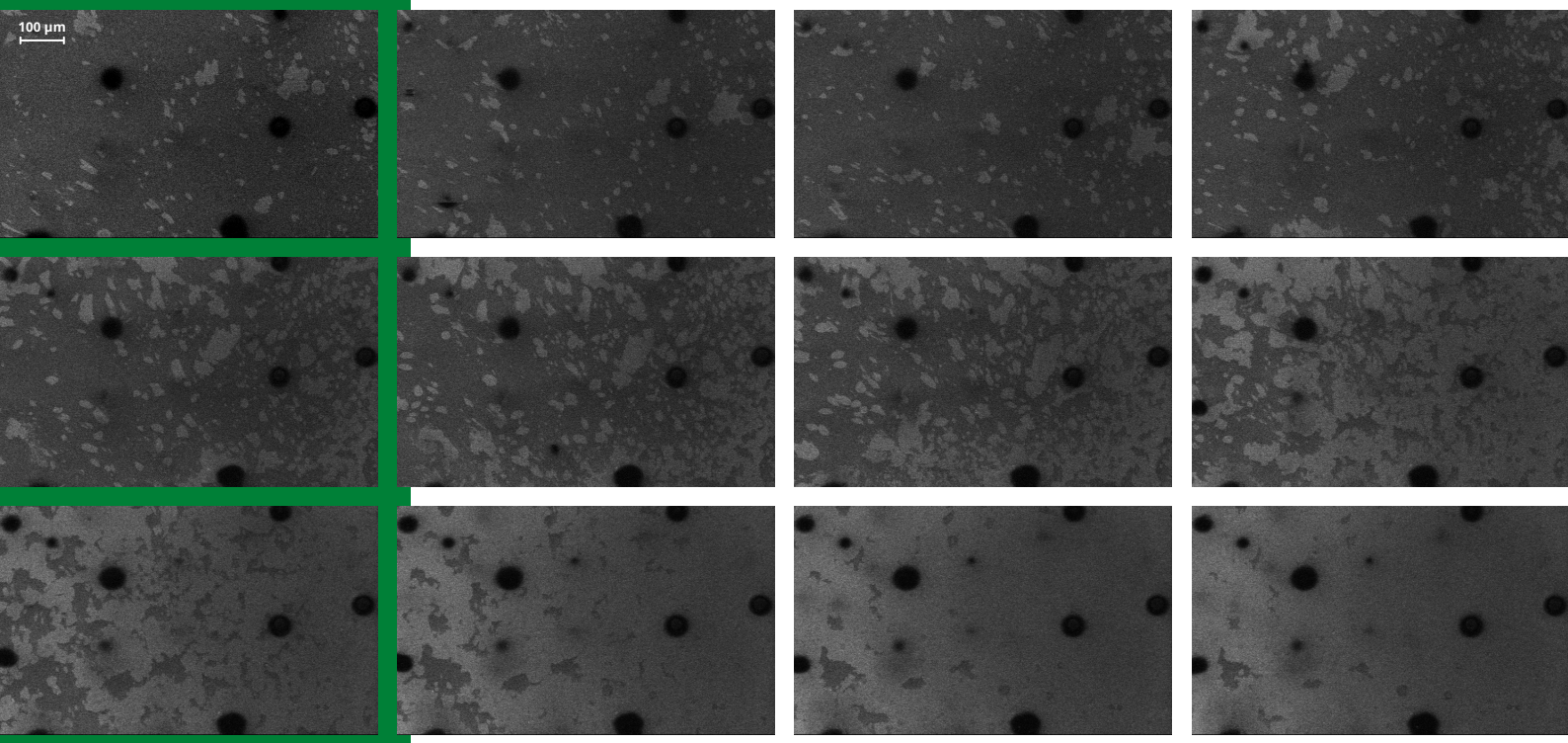


Fig.5 - Immagini SE acquisite ad intervalli di 2.5 secondi sul campione di olio base (avente Pour Point = -12°C), portando il campione da -10°C a -15°C (15 kV, 200x ingrandimenti). Si osserva la crescita e la successiva aggregazione dei cristalli di paraffina, visibili in grigio chiaro.

Il campione di olio base sottoposto ad analisi presenta un punto di scorrimento di -12˚C. Raffreddando il campione da **-10°C** a **-15°C** è possibile osservare al SEM la formazione di piccoli cristalli di cera sospesi nell'olio, che via via tendono a crescere e ad aggregarsi tra loro, creando un network che di fatto impedisce all'olio di scorrere.

Osservando il campione a più alti ingrandimenti (2000x) alla temperatura di **-20°C** è possibile apprezzare la struttura "a macchia di leopardo" formata dai cristalli di paraffina.

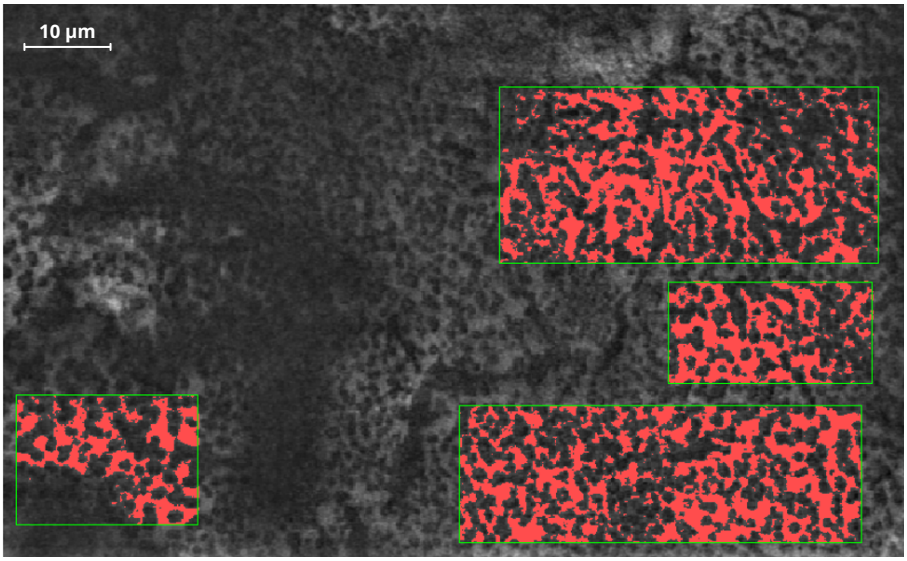


Fig.6 - Immagine SE acquisita sull'olio base alla temperatura di -20°C (10 kV, 2000x ingrandimenti). Si osserva il network formato dai cristalli di paraffina aggregatisi in una struttura rigida che limita lo scorrimento dell'olio.

Valutazione dell'efficacia degli additivi PPD

I Pour Point Depressant (PPD) sono additivi che vengono aggiunti alla formulazione di un olio lubrificante per abbassarne il punto di scorrimento, rendendo così l'olio utilizzabile anche a temperature molto basse.
I PPD non abbassano la temperatura alla quale iniziano a formarsi i cristalli di cera (punto di intorbidimento, o cloud point), né la quantità di cera che cristallizza: i PPD agiscono alterando la forma e le dimensioni dei cristalli, andando così ad inibire la crescita laterale dei cristalli stessi.

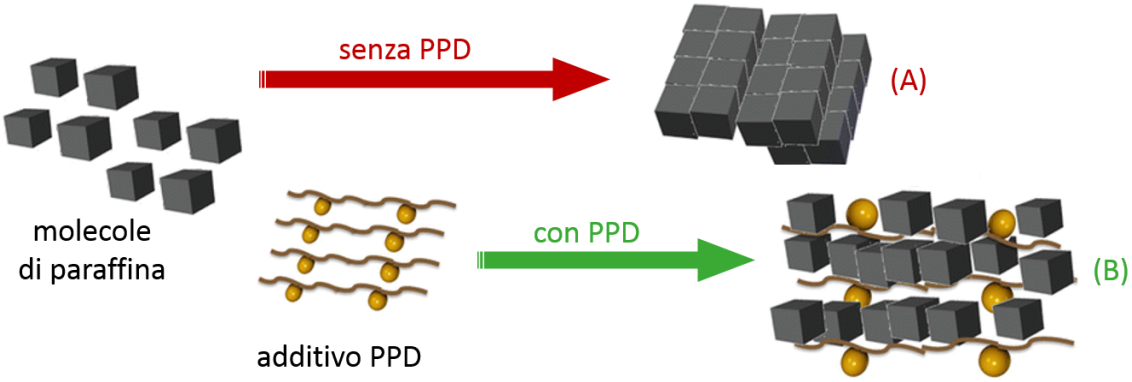
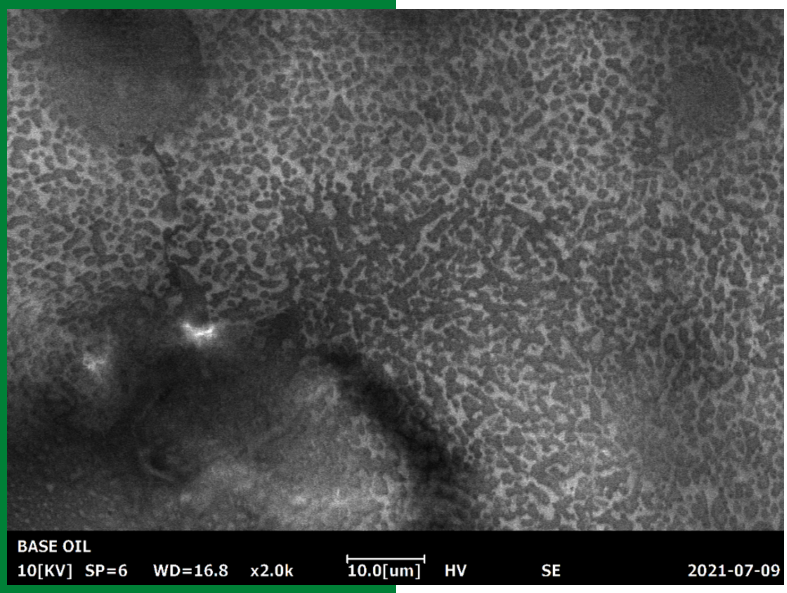
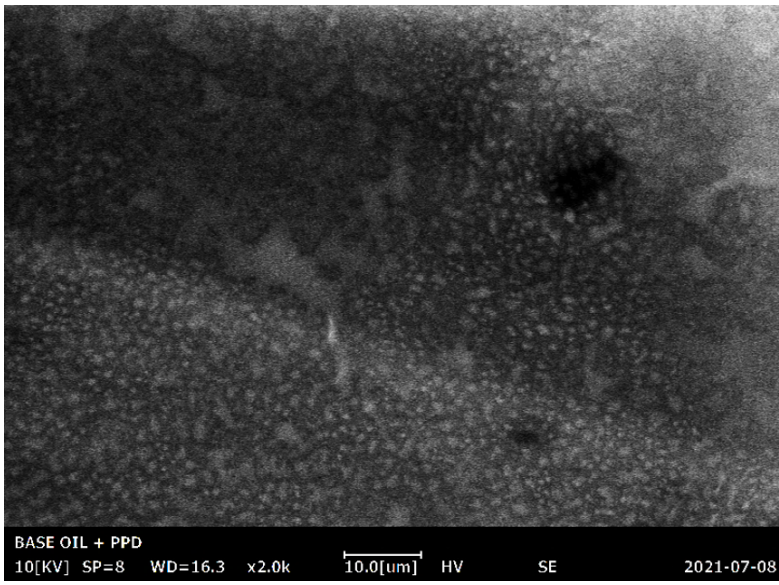


Fig.7 - Meccanismo di funzionamento degli additivi PPD.
(A) Cristallizzazione della paraffina e formazione di network rigidi: l'olio non riesce più a scorrere.
(B) L'aggregazione dei cristalli di paraffina viene impedita, portando ad una struttura random: l'olio continua a scorrere.

Lo scopo dello studio è di valutare come varia il comportamento dell'olio lubrificante precedentemente analizzato, dopo l'aggiunta di un additivo PPD che ne abbassa il punto di scorrimento da -12°C a -30°C.

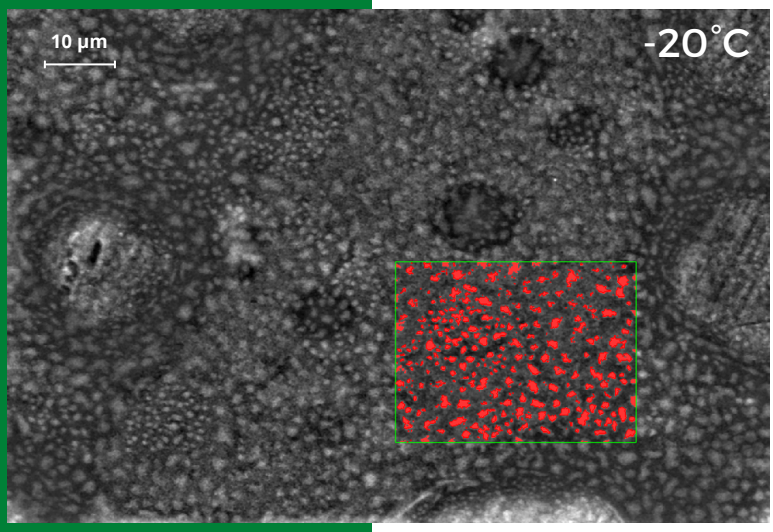
Nelle immagini SEM riportate in Figg.8-9 (10 kV, 2000x ingrandimenti), è possibile notare come, a parità di temperatura raggiunta dall'olio (**-20°C**), la presenza dell'additivo PPD impedisce ai cristalli di cera di aggregarsi tra loro e formare un network rigido, e permette così all'olio di continuare a scorrere.

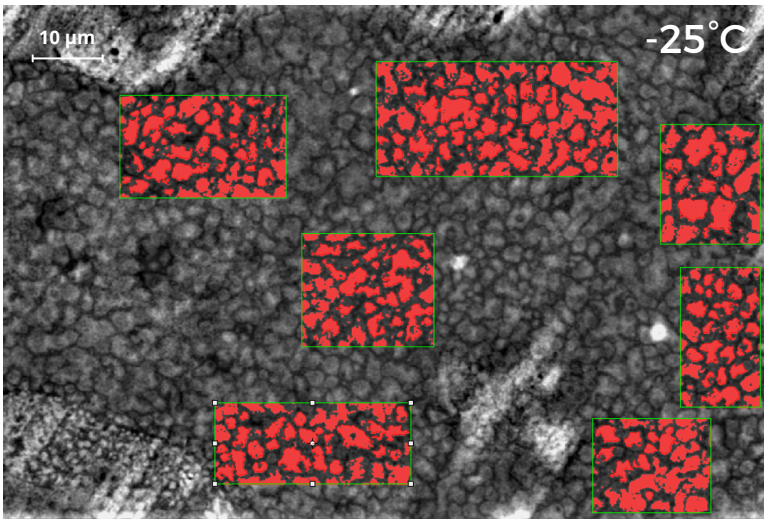


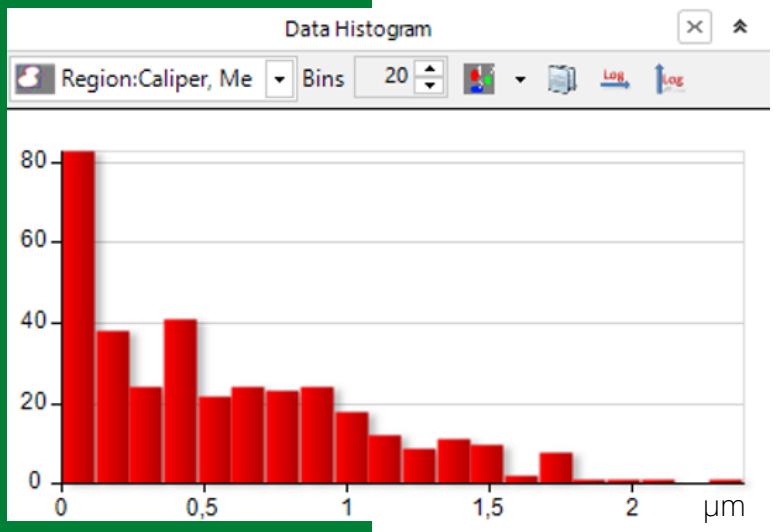


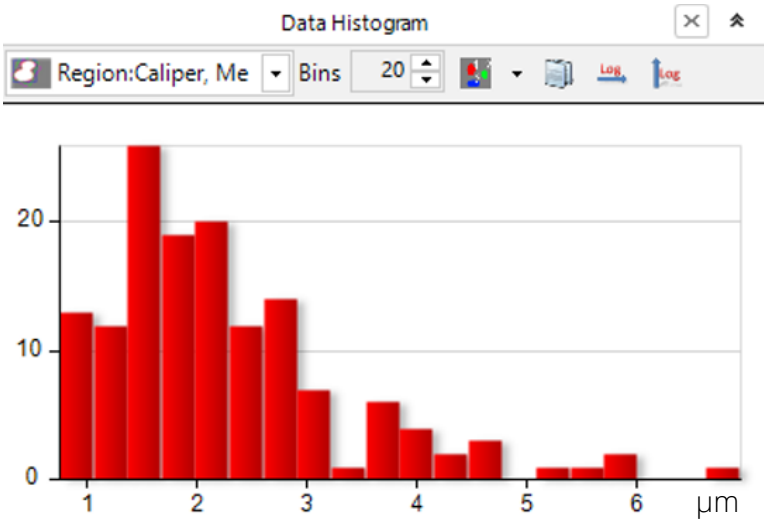
Figg.8-9 - Immagini SE acquisite sull'olio di base tal quale (Pour Point -12°C), a sinistra, e sull'olio con PPD (Pour point -30°C), a destra (10 kV, 2000x, -20°C).

Successivamente l'olio additivato con PPD è stato raffreddato fino a **-25°C**: si osserva un'ulteriore crescita dei cristalli di cera che rimangono comunque isolati e distaccati, confermando l'efficacia dell'additivo nell'abbassare il punto di scorrimento dell'olio.
Tramite l'elaborazione delle immagini SEM con software di Machine Learning è stato possibile misurare le dimensioni dei cristalli alla temperatura di -20°C e -25°C.









Feature Name	Area(µm^2)	Caliper, Mean(µm)
Mean value	0,35	0,56
Standard Deviation	0,43	0,49
Minimum	0,03	0,10
Maximum	2,66	2,39
Range	2,65	2,39
Number of Elements	353	353

Feature Name	Area(µm^2)	Caliper, Mean(µm)
Mean value	3,28	2,27
Standard Deviation	3,09	1,13
Minimum	0,47	0,74
Maximum	20,05	6,94
Range	19,59	6,20
Number of Elements	144	144

Figg.10-13 - Identificazione automatica e misurazione dell'area e del diametro dei cristalli di cera in sospensione nell'olio additivato con PPD, rispetivamente a -20°C (sx) e a -25°C (dx).

La modalità Life di Coxem permette di raffreddare campioni fino alla temperatura di -30˚C. Con un'opportuna preparazione del campione e un'accurata scelta dei parametri per l'analisi al SEM, diventa così possibile osservare una vasta gamma di materiali allo stato liquido e semisolido e studiarne il comportamento in tempo reale al variare della temperatura.

MEDIA System Lab
- Scientific & Analytical Equipment -

MEDIA System Lab srl
Via Visconti di Modrone, 31 - 20846 Macherio (MB)
Via delle Zigherane, 4/A - 38068 Rovereto (TN)
Office: +39.351.5694492 info@m-s.it www.m-s.it