IEC 62535

Edition 1.0 2008-10

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

Insulating liquids – Test method for detection of potentially corrosive sulphur in used and unused insulating oil

Liquides isolants – Méthode d'essai pour la détection du soufre potentiellement corrosif dans les huiles usagées et neuves

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2008 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.
If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.
Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembé
CH-1211 Geneva 20
Switzerland
Email: inmail@iec.ch
Web: www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

- Catalogue of IEC publications: www.iec.ch/searchpub
The IEC on-line Catalogue enables you to search by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,…). It also gives information on projects, withdrawn and replaced publications.
- IEC Just Published: www.iec.ch/online_news/justpub
Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details twice a month all new publications released. Available on-line and also by email.
- Electropedia: www.electropedia.org
The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 20 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary online.
- Customer Service Centre: www.iec.ch/webstore/custserv
If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please visit the Customer Service Centre FAQ or contact us:
Email: csc@iec.ch
Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00

A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

- Catalogue des publications de la CEI: www.iec.ch/searchpub/cur_fut-f.htm
Le Catalogue en-ligne de la CEI vous permet d'effectuer des recherches en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,…). Il donne aussi des informations sur les projets et les publications retirées ou remplacées.
- Just Published CEI: www.iec.ch/online_news/justpub
Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille deux fois par mois les nouvelles publications parues. Disponible en-ligne et aussi par email.
- Electropedia: www.electropedia.org
Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 20 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International en ligne.
- Service Clients: www.iec.ch/webstore/custserv/custserv_entry-f.htm
Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions, visitez le FAQ du Service clients ou contactez-nous:
Email: csc@iec.ch
Tél.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

IEC 62535

Edition 1.0 2008-10

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

Insulating liquids – Test method for detection of potentially corrosive sulphur in used and unused insulating oil

Liquides isolants – Méthode d'essai pour la détection du soufre potentiellement corrosif dans les huiles usagées et neuves

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX P

ICS 29.040.10

ISBN 2-8318-1004-6

® Registered trademark of the International Electrotechnical Commission
Marque déposée de la Commission Electrotechnique Internationale

CONTENTS

FOREWORD 3
INTRODUCTION 5
1 Scope 6
2 Normative references 6
3 Terms and definitions 6
4 Sampling 7
5 Procedure 7
5.1 Principle 7
5.2 Apparatus and materials 7
5.3 Method 8
6 Inspection and interpretation 8
6.1 General 8
6.2 Copper 9
6.3 Paper 9
6.4 Result 9
7 Repeatability and reproducibility 9
8 Report 10
Annex A (informative) Copper strip method to detect corrosive and potentially corrosive sulphur in oil 11
Annex B (informative) Analysis for copper sulphide on insulating paper by scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDX) 14
Bibliography 16

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

INSULATING LIQUIDS – TEST METHOD FOR DETECTION OF POTENTIALLY CORROSIVE SULPHUR IN USED AND UNUSED INSULATING OIL

FOREWORD

1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.

2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.

3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.

4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.

5) IEC provides no marking procedure to indicate its approval and cannot be rendered responsible for any equipment declared to be in conformity with an IEC Publication.

6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.

7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.

8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.

9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62535 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
10/746/FDIS	10/749/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the maintenance result date indicated on the IEC web site under "http://webstore.iec.ch" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed;
- withdrawn;
- replaced by a revised edition; or
- amended.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

INTRODUCTION

In recent years, several failures of transformers and reactors due to copper sulphide formation in/on the cellulose insulation have been reported worldwide. The tendency of transformer oils to form copper sulphide in the presence of copper is seen as one of the major contributing factors.

The most common reason for such failures is arcing between adjacent disks or conductors of a winding, due to the formation of deposits of copper sulphide on the cellulosic insulating paper.

It has been demonstrated that existing test methods for corrosive sulphur, ASTM D1275 method A and DIN 51353, are unable to detect oils having potentially corrosive behaviour.

For this reason, IEC technical committee 10 has prepared this International Standard for the detection of potentially corrosive sulphur in mineral insulating oils. The wrapped conductor test method is suitable for used and unused mineral oils.

This test method is based on a study performed by Conseil International des Grands Réseaux Electriques (CIGRE) working group A2.32 [1][1].

Health and safety

This International Standard does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of the standard to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The mineral oils which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with eyes may cause slight irritation. In the case of eye contact, irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought.

Some of the tests specified in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

Environment

This standard involves mineral oils, chemicals and used sample containers. The disposal of these items should be carried out in accordance with current national legislation with regard to the impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent the release into the environment of mineral oil.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

[1] Figures in square brackets refer to the bibliography.

INSULATING LIQUIDS – TEST METHOD FOR DETECTION OF POTENTIALLY CORROSIVE SULPHUR IN USED AND UNUSED INSULATING OIL

1 Scope

This International Standard specifies a test method for detection of potentially corrosive sulphur in used and unused mineral insulating oil.

Most recent failures due to corrosive sulphur are related to the formation of copper sulphide deposits in and on the surface of winding cellulosic paper.

The test method uses a copper conductor, wrapped with one layer of paper, immersed in the oil and heated to evaluate the capability of the oil to yield copper sulphide and transfer it to paper layers.

The growth of copper sulphide on bare copper may cause the presence of conductive particulates in the oil, which can act as nuclei for electrical discharge and may lead to a fault. Other test methods exist using a bare copper strip immersed in oil and heated to detect the corrosive behaviour of oil against copper. ASTM D1275 Method B is also used for this test and a modified procedure using low oil volumes is included in Annex A.

Tests with and without paper are considered as complementary and may lead to different results.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60475, *Method of sampling liquid dielectrics*

IEC 60554-3-1, *Specification for cellulosic papers for electrical purposes – Part 3: Specifications for individual materials – Sheet 1: General purpose electrical paper*

ASTM D1275, *Methods A and B: Standard test method for corrosive sulfur in electrical insulating oils*

ASTM D130, *Standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test*

DIN 51353, *Testing of insulating oils; detection of corrosive sulfur; silver strip test*

EN 13601, *Copper and copper alloys. Copper rod, bar and wire for general electrical purposes*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

3.1
potentially corrosive sulphur
organo-sulphur compounds present in transformer oils that may cause copper sulphide formation.

NOTE Some of these compounds may be initially corrosive, or become corrosive under certain operating conditions

4 Sampling

Samples shall be taken, following the procedure given in IEC 60475. Ensure that the test portion is representative by thoroughly mixing.

5 Procedure

5.1 Principle

A piece of copper conductor wrapped with Kraft paper is immersed in the oil and subjected to heating for 72 h at 150 °C in a sealed glass headspace vial.

The copper is examined for indications of discolouration and the paper is examined for the presence of copper sulphide deposits.

5.2 Apparatus and materials

The following apparatus and materials shall be used:

- Glass headspace vial as used for chromatography, capacity approximately 20 ml, with a nominal diameter of 22,5 mm to 23 mm.

NOTE 1 Vials are commonly available from suppliers of chromatography consumables and from instrument manufacturers.

- PTFE-faced silicone septum and aluminium cap for sealing the vial.
- Crimping tool.
- Heating chamber or oven capable of being maintained at 150 °C ± 2 °C.
- Flat, unvarnished, paper-wrapped copper conductor obtained from a transformer manufacturer or winding supplier. Dimension of the flat copper: approximately 7,5 mm x 1,5 mm (or with a surface area corresponding to these dimensions). Wrapping paper width 10 mm to 14 mm. The most suitable have proven to be flat conductors having four layers of wrapped paper. The paper adjacent to copper should be wound gap to gap (the gap should be in the tolerance $^{+1,00}_{-0,2}$ mm, the negative value means overlapping). This is the layer used with the copper conductor for the test itself. The rest of the paper layers have only a mechanical and protective function during transport and storage.

NOTE 2 Possible sources of supply are :

- Asta Elektrodraht GmbH & Co. (Austria)
- Essex Nexans L+K GmbH, (Germany)
- Siemens AG, Trafowerk Nuremberg (Germany).2

- Kraft paper according to IEC 60554-3-1:
  - Density: 0,70 to 0,85 g/cm^3
  - Thickness: 0,060 mm to 0,100 mm

2 This information is given for the convenience of the users of this International Standard and does not constitute an endorsement by the IEC.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

  - Air permeability M or H
  - Conductivity: < 4 mS/m
  - Free nitrogen content: 0 %
- Cu-ETP according to EN 13601, (old material code: E-Cu58):
  - Material code: CW 004A
  - Oxygen content: < 0,04 % (w/w)
  - Cu: 99,90 %
- Solvent for rinsing:
  - Cyclohexane or heptane, analytical grade.

5.3 Method

Pour 50 ml of oil into a beaker of 100 ml and leave in the open air for 60 min (protected from sunlight).

Transfer 15 ml of this oil into the headspace vial. The precision given by a measuring cylinder is adequate, as is use of a headspace vial pre-marked at 15 ml.

Cut the conductor in 30 mm ± 3 mm lengths. Unwrap the outer layers of the copper conductor and leave only one layer in contact with the copper. Do not touch paper or copper with fingers during this and subsequent operations and ensure that all tools are pre-cleaned with solvent.

Place the wrapped flat conductor inside the headspace vial and close it with the septum (PTFE face towards the oil) and close the cap using a crimping tool. The crimped cap should be sufficiently tight such that hand rotating of the cap on the vial is not possible.

NOTE It is essential that, if a butyl rubber septum is used, the PTFE face seals correctly to the glass vial. The hot oil must have no access to the butyl rubber, which contains sulphur.

Place in a heating chamber for 72 h ± 30 min at 150 °C ± 2 °C.

After the vial has cooled, remove the cap and take out the wrapped conductor. Tweezers should always used to handle the conductor and the paper.

Unwrap the paper for evaluation of the copper surface.

Rinse the copper conductor with cyclohexane or heptane, and allow to dry for 2 min in air.

Prior to evaluation, degrease the paper by immersion in 50 ml of solvent in a beaker for 1 min. Repeat the degreasing twice in fresh solvent and allow the paper to dry for at least 5 min until all solvent is evaporated.

Carry out the test in duplicate.

Carry out a blank test, in order to ensure that all materials used are sulphur free. The blank test should be carried out with a white oil or other oil containing less than 5 mg/kg sulphur. Such a test will also assist in detecting changes to the copper.

6 Inspection and interpretation

6.1 General

All inspections should be carried out under very good light conditions. Bright daylight or strong fluorescent lighting has been proven to be satisfactory. It is important to view objects with light from different angles.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Both the copper and the paper shall be inspected for signs of sulphide formation. The results from the duplicate tests must show the same discolouration.

6.2 Copper

Examine all surfaces of the copper for discolouration and note the appearance and colour. The result is positive if the copper strip has one of the following colours: graphite grey, dark brown or black. All other colours are considered a negative result.

6.3 Paper

Examine both the inside and outside surfaces of the paper strip. A magnifying glass (approx. 5 × magnification) can be helpful.

Copper sulphide deposition on the paper appears metallic, from clearly shiny to almost lustreless, often with a lead- or tin-like appearance. It can also have the appearance of silver, brass or bronze. The metal-like surface of sulphide can have an overlay of blue and/or purple due to interference phenomena. Other discolourations (i.e. by-products of paper ageing and oil deterioration) shall not to be taken as copper sulphide formation.

Copper sulphide may be formed both on the outside as well as the inside of the paper. Even though sulphide may be formed anywhere, particular attention should be paid to edges and inside bends. Note that deposits localized at some edges may come from copper mechanically transferred to the paper while cutting the conductor. Sometimes the paper surface is smoothed at the edges by the cutting tool. If any shiny appearance of the paper is limited to such edges, it shall not be considered a positive result unless confirmed to be sulphide.

Although copper sulphide formation is often clearly evident even when the paper is discoloured, it may possibly be obscured by strong discoloration. SEM-EDX, or alternative methods to determine total copper and sulphur content of the paper may be used to assist the interpretation. An example of a method using SEM-EDX to evaluate the presence of copper sulphide deposits on paper is described in Annex B.

In case of doubt concerning the composition of the precipitate, the result cannot be considered as corrosive unless the precipitate is positively identified as copper sulphide.

X-ray diffraction or determination of copper and sulphur content of the paper may also give guidance. It is also highly recommended in those cases to analyse for both copper and sulphur on paper from an unused test specimen.

6.4 Result

If, for both of the duplicate samples, a positive result is found for copper, or paper, or both, the oil shall be reported as potentially corrosive. If, for both samples, a negative result is obtained for both copper and paper, the oil shall be reported as non-corrosive.

If the results for the duplicate sample are different, the test shall be repeated.

NOTE If there are any doubts in the interpretation of the results of inspection of paper, the composition of precipitate should be analysed by other methods (for example by SEM-EDX). If the precipitate is identified as copper sulphide, the oil must be reported as potentially corrosive.

7 Repeatability and reproducibility

Repeatability: according to inter-laboratory tests carried out by CIGRE WG A2.32, duplicate results had 100 % agreement.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Reproducibility: according to inter-laboratory tests carried out by CIGRE WG A2.32, 2 laboratories out of 16 had different results. In these cases the oils differed from the original delivered batches.

8 Report

The test report shall contain at least the following information:

- testing laboratory;
- the type and identification of the product tested;
- a reference to this International Standard;
- the result of the test (see 6.4);
- any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified;
- the date of the test.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Annex A
(informative)

Copper strip method to detect corrosive and potentially corrosive sulphur in oil

A.0 Introduction

This procedure describes a downsized corrosion test for which only a 15 ml oil sample is needed, based on ASTM D1275 method B.

A.1 Principle

A cleaned strip of copper is immersed in a degassed portion of oil under investigation and subjected to heating for 48 h at 150 °C in a sealed container.

The test is carried out by immersing the copper strip in 15 ml of oil into a sealed glass headspace vial, under the same heating regime as in method B of ASTM D1275. The copper is examined for indications of corrosion and interpretation of the results is the same as for method B of that standard.

A.2 Reagents, apparatus and materials

A.2.1 Reagents

Acetone, analytical grade, sulphur-free.

Nitrogen gas or argon gas, oxygen free.

A.2.2 Apparatus and materials

The following apparatus and materials shall be used.

Bath

Heating chamber or oven capable of being maintained at 150 °C ± 2 °C.

Copper foil

>99,9 % pure, and 0,127 mm to 0,254 mm in thickness.

Polishing material

240-grit silicon carbide paper or cloth, and also 230-mesh silicon carbide grains and pharmaceutical absorbent cotton.

Copper strips

Cut a strip of copper foil 6 mm by 25 mm and remove blemishes from surfaces with the 240-grit silicon carbide paper. Strips may be stored in acetone at this point for future use.

Carry out final polishing of the strip by removing it from the acetone, holding it in the fingers protected with ashless filter paper or nitrile gloves, and rubbing with 230-mesh silicon carbide grains picked up from a glass plate with a pad of absorbent cotton moistened with a drop of acetone. Wipe the strip with fresh pads of cotton and subsequently handle only with stainless

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

steel forceps (do not touch with the fingers). Rub in the direction of the long axis of the strip. Clean all metal dust and abrasive from the strip, using successive clean cotton pads until a fresh pad remains unsoiled.

Bend the clean strip in a V-shape at approximately a 30° angle and wash successively in acetone, distilled water, and again in acetone. Dry in an oven for 3 min to 5 min at a temperature of betweeen 80 °C and 100 °C and immediately immerse the copper strip in the prepared test specimen of oil.

Do not use compressed air or an inert gas to dry the copper strip.

Glass headspace vial

A 20 ml glass headspace vial (as used for chromatography), with a nominal diameter of 22,5 mm or 23 mm and a height of 75,5 mm, fitted with a crimp cap and a butyl rubber/PTFE septum.

NOTE 1 Vials are commonly available from suppliers of chromatography consumables and from instrument manufacturers.

NOTE 2 A butyl rubber septum with a PTFE layer facing the oil is preferred since it ensures a better seal to prevent ingress of oxygen. Although it contains corrosive sulphur, it has not been found to interfere with this test.

A.3 Procedure

A.3.1 General

Tests should be run in duplicate.

Carry out a blank test in order to ensure that materials have no influence on the test. The blank test should be carried out with a white oil or other oil containing less than 5 mg/kg sulphur.

A.3.2 Sample preparation

Place the bent copper strip into a headspace vial. Bubble nitrogen or argon through the oil in the vial, by means of a glass tube connected to a reduction or needle valve of gas supply (rubber tubes connection must be sulphur free) for 10 min. Take about 20 ml of this oxygen free oil in a glass gas-tight syringe using stainless steel needle.

NOTE 1 Syringes described in IEC 60567[2] for DGA sampling are suitable.

Using a glove box or other suitable apparatus with an inert atmosphere (nitrogen or argon), add 15 ml ± 0,1 ml of oil to the vial. Seal with a butyl rubber septum and a cap, using a crimping tool. The crimp cap should be sufficiently tight that hand rotating of the cap on the vial is not possible.

NOTE 2 The revolving table, described in IEC 60567, is suitable for sample preparation under inert gas.

A.3.3 Analysis

Place the crimped vial in an oven set at 150 °C.

Remove the vial after heating for 48 h ± 30 min at 150 °C ± 2 °C and allow to cool.

Using clean tweezers, take the copper strip from the vial and wash with acetone or other suitable solvent to remove all of the oil and allow it to air dry. Do not use pressurized air to dry the copper strip.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

NOTE If the oil visibly darkens during testing then most likely oxygen has entered the vial and oxidized the oil. In this case, the test procedure is compromised and must be repeated.

A.4 Interpretation of results

Classification of corrosive or non-corrosive shall be made using ASTM copper strip corrosion standards as referred to in test method ASTM D130.

To inspect, hold the test strip in such a manner that light reflected from it at an angle of approximately 45° will be observed.

If the results for the duplicate samples are different, the test shall be repeated. Classify the oil as corrosive if the strip classification is ≥ 4a.

A.5 Report

The test report shall contain at least the following information:

- testing laboratory;
- the type and identification of the product tested;
- a reference to this International Standard and to the method used;
- the result of the test (see A.4) as: *Corrosive* or *Non corrosive*;
- *tarnish level* according to test method ASTM D130;
- any deviation, by agreement or otherwise, from this procedure;
- the date of the test.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Annex B
(informative)

Analysis for copper sulphide on insulating paper by scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDX)

B.1 Field of application

This method gives guidance to analyse deposits on insulating papers following tests for potentially corrosive sulphur.

Due to different test equipment, these guidelines may need to be adapted for individual equipment.

B.2 Principle

A paper is analysed by SEM-EDX. If copper sulphide is present in a significant amount it is easily detected.

B.3 Apparatus and materials (examples)

An example of parameters used in a typical, commercially available SEM-EDX instrument is:

- Working distance (WD) = 19 mm
- Variable pressure mode, chamber pressure at 30 Pa
- 20 kV accelerating voltage
- 1 nA probe current
- Standard element cobalt
- Backscattered electron detector

Other equipment may have different settings according to manufacturer's recommendations.

The correction method used for calculation of the percentage of atoms may also influence what choice of settings shall be used.

32 mm aluminium stubs.

Double-sided conducting adhesive pad.

B.4 Sampling

Samples are made up from the papers obtained after performing the "wrapped-conductor corrosion test", and prepared for visual inspection as described in 6.3.

B.5 Procedure

Fix the paper with a double-sided conducting adhesive pad on a stub. The parameters of the SEM-EDX are set using manufacturer's recommendations as described in B.3.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

To control the apparatus, run a standard element (usually cobalt) under a stable beam in the conditions in which the analysis is to be carried out.

Move the paper to find bright deposits on it, in backscattered detector mode. The paper areas overhanging the stubs are not analysed. Zoom in on some of these deposits and analyse them. After analysis of at least 3 and a maximum of 5 of the deposits, finalise the analysis.

If the result is not clear enough, analyse further deposits until confidence is achieved. This may differ form paper to paper and is related to the number and kind of deposits.

It is strongly recommended to analyse reference materials, including unused papers and papers tested with oil types that failed in the field. A reference can be prepared by rubbing some Cu_2S into the same kind of paper as used in the test.

B.6 Interpretation and report of results

With SEM-EDX, the presence of significant amounts of copper sulphide should give clearly visible x-ray fluorescence signals of copper and sulphur (e.g. at 0,94 keV and 2,3 keV, respectively) in a ratio of 1,5:1 to 2,5:1 together with a minimum of 2 atom % sulphur and 4 atom % copper. The atomic percentage is usually calculated by the software of the SEM-EDX.

Even on unused paper, traces of sulphur and some copper is detectable; for this reason a minimum atomic percentage of sulphur and copper is required. Determination of atomic percentage is influenced by various parameters, such as correction method, analysis depth, etc.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Bibliography

[1] CIGRE Progress report WG A2.32:2006, *Copper sulphide in transformer insulation* (only available in English)

[2] IEC 60567, *Oil filled electrical equipment – Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases – Guidance*

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS 19
INTRODUCTION 21
1 Domaine d'application 22
2 Références normatives 22
3 Termes et définitions 23
4 Échantillonnage 23
5 Mode opératoire 23
5.1 Principe 23
5.2 Appareillage et matériaux 23
5.3 Méthode 24
6 Examen et interprétation 25
6.1 Généralités 25
6.2 Cuivre 25
6.3 Papier 25
6.4 Résultats 26
7 Répétabilité et reproductibilité 26
8 Rapport 26
Annexe A (informative) Méthode de la bande de cuivre pour détecter le soufre corrosif et potentiellement corrosif dans l'huile 27
Annexe B (informative) Analyse du sulfure de cuivre sur du papier isolant par microscope à balayage électronique-spectrométrie X à dispersion d'énergie (SEM/EDX) 30
Bibliographie 32

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

LIQUIDES ISOLANTS – MÉTHODE D'ESSAI POUR LA DÉTECTION DU SOUFRE POTENTIELLEMENT CORROSIF DANS LES HUILES USAGÉES ET NEUVES

AVANT-PROPOS

1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.

2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.

3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.

4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.

5) La CEI n'a prévu aucune procédure de marquage valant indication d'approbation et n'engage pas sa responsabilité pour les équipements déclarés conformes à une de ses Publications.

6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.

7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.

8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.

9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 62535 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/746/FDIS	10/749/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de maintenance indiquée sur le site web de la CEI sous «http://webstore.iec.ch» dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite ;
- supprimée ;
- remplacée par une édition révisée ; ou
- amendée.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, plusieurs défaillances de transformateurs et de bobines d'inductance ont été signalées à travers le monde, en raison de la formation de sulfure de cuivre dans/sur l'isolation en cellulose. La tendance des huiles de transformateur à la formation de sulfure de cuivre en présence de cuivre est perçue comme un des facteurs majeurs en cause.

La raison la plus courante de telles défaillances est l'apparition d'un arc (électrique) entre les disques ou les conducteurs adjacents d'un enroulement en raison de la formation de dépôts de sulfure de cuivre sur le papier isolant cellulosique.

Il a été démontré que les méthodes d'essai existantes relatives au soufre corrosif, ASTM D1275 méthode A et DIN 51353, sont incapables de détecter des huiles dont le comportement est potentiellement corrosif.

C'est pourquoi, le comité d'études 10 de la CEI a élaboré la présente Norme internationale relative à la détection du soufre potentiellement corrosif dans les huiles minérales isolantes. La méthode d'essai du conducteur guipé convient pour les huiles minérales usagées et neuves.

Cette méthode d'essai est fondée sur une étude réalisée par le groupe de travail A2.32 du Conseil International des Grands Réseaux Electriques (CIGRE) [1][1].

Santé et sécurité

La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la norme d'établir les pratiques sanitaires et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des limites réglementaires avant utilisation.

Il est recommandé de manipuler les huiles minérales qui font l'objet de la présente norme dans le respect de l'hygiène des personnes. Un contact direct avec les yeux peut provoquer une légère irritation. Dans le cas d'un contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin.

Certains des essais spécifiés dans la présente norme impliquent des opérations pouvant conduire à une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la norme applicable à des fins de guide.

Environnement

La présente norme inclut les huiles minérales, les produits chimiques et les récipients d'échantillons usagés. Il convient d'éliminer ces éléments conformément à la législation nationale en vigueur pour ce qui concerne l'impact sur l'environnement. Il convient de prendre toutes les précautions pour éviter de rejeter ces huiles minérales dans l'environnement.

[1] Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

LIQUIDES ISOLANTS – MÉTHODE D'ESSAI POUR LA DÉTECTION DU SOUFRE POTENTIELLEMENT CORROSIF DANS LES HUILES USAGÉES ET NEUVES

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'essai relative à la détection du soufre potentiellement corrosif dans les huiles minérales isolantes usagées et neuves.

La plupart des défaillances récentes du fait du soufre corrosif sont liées à la formation de dépôts de sulfure de cuivre dans et à la surface du papier cellulosique de l'enroulement.

La méthode d'essai utilise un conducteur en cuivre, recouvert d'une couche de papier, immergé dans l'huile et chauffé pour évaluer la capacité de l'huile à produire du sulfure de cuivre et le transférer sur les couches de papier.

La croissance du sulfure de cuivre sur le cuivre nu peut provoquer la présence de particules conductrices dans l'huile, qui peuvent agir comme des noyaux pour la décharge électrique et peuvent conduire à un défaut. D'autres méthodes d'essai qui utilisent une bande de cuivre nu immergée dans l'huile et chauffée existent pour détecter le comportement corrosif de l'huile par rapport au cuivre. La norme ASTM D1275, méthode B est également utilisée pour cet essai et une procédure modifiée utilisant de faibles volumes d'huile est incluse dans l'Annexe A.

Des essais avec et sans papier sont considérés comme complémentaires et peuvent conduire à des résultats différents.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 60475, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

CEI 60554-3-1, *Spécification pour papiers cellulosiques à usages électriques – Troisième partie: Spécifications pour matériaux particuliers – Feuille 1: Papier pour usage électrique général*

ASTM D1275, *Méthode A and B: Standard test method for corrosive sulfur in electrical insulating oils* (titre disponible seulement en anglais)

ASTM D130, *Standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test* (titre disponible seulement en anglais)

DIN 51353, *Testing of insulating oils; detection of corrosive sulfur; silver strip test* (titre disponible seulement en allemand et anglais)

EN 13601, *Cuivre et alliages de cuivre. Barres et fils en cuivre pour usages électriques généraux*

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1
soufre potentiellement corrosif
composés organosulfurés présents dans les huiles de transformateur susceptibles de provoquer la formation de sulfure de cuivre

NOTE Certains de ces composés peuvent être initialement corrosifs, ou le devenir dans certaines conditions de fonctionnement

4 Échantillonnage

Les échantillons doivent être prélevés en suivant la procédure de la CEI 60475. S'assurer que la prise d'essai est représentative en agitant minutieusement.

5 Mode opératoire

5.1 Principe

Un segment de conducteur en cuivre guipé de papier Kraft est immergé dans l'huile et soumis à un échauffement pendant 72 h à 150 °C dans une fiole à «espace de tête» en verre étanche.

Le cuivre est examiné pour rechercher des indications de décoloration et le papier est examiné pour vérifier la présence de dépôts de sulfure de cuivre.

5.2 Appareillage et matériaux

L'appareillage et matériaux suivants doivent être utilisés:

– Fiole à espace de tête en verre telle qu'utilisée pour la chromatographie, capacité approximativement 20 ml, d'un diamètre nominal de 22,5 mm à 23 mm.

NOTE 1 Les fioles sont couramment disponibles auprès de fournisseurs de consommables pour chromatographie et auprès de fabricants d'instruments de mesure.

– Septum en silicone à face PTFE et bouchon en aluminium pour sceller la fiole.
– Outil de sertissage.
– Enceinte de chauffage ou étuve capable d'être maintenue à 150 °C ± 2 °C.
– Conducteur en cuivre méplat, non vernis, guipé avec du papier et obtenu auprès d'un fabricant de transformateurs ou d'un fournisseur d'enroulements. Section du cuivre méplat: approximativement 7,5 mm × 1,5 mm (ou dont la surface correspond à ces dimensions). Largeur du papier de guipage comprise entre 10 mm et 14 mm. Les conducteurs méplats comportant quatre couches de papier guipé se sont avérés être ceux qui convenaient le mieux. La couche de papier en contact avec le cuivre doit être enroulée bord à bord (il convient que l'espace se situe dans la tolérance de $^{+1,00}_{-0,2}$ mm, la valeur négative signifie chevauchement). Il s'agit de la couche utilisée avec le conducteur en cuivre pour l'essai lui-même. Le reste des couches de papier comporte uniquement une fonction mécanique et de protection au cours du transport et du stockage.

NOTE 2 Des sources possibles d'alimentation sont

– Asta Elektrodraht GmbH & Co. (Autriche)
– Essex Nexans L+K GmbH, (Allemagne)

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

- Siemens AG, Trafowerk Nuremberg (Allemagne). [2]
- Papier Kraft conforme à la CEI 60554-3-1:
  - Densité: 0,70 à 0,85 g/cm^3
  - Epaisseur: 0,060 mm à 0,100 mm
  - Perméabilité à l'air M ou H
  - Conductivité: < 4 mS/m
  - Teneur en azote libre: 0 %
- Cu-ETP selon la EN 13601, (ancien code de matériaux: E-Cu58):
  - Code de matériau: CW 004A
  - Teneur en oxygène: < 0,04 % (w/w)
  - Cu: 99,90 %
- Solvant pour rinçage:
  - Cyclohexane ou heptane, qualité analytique.

5.3 Méthode

Verser 50 ml d'huile dans un bécher de 100 ml et le laisser à l'air libre pendant 60 min (protégé de la lumière solaire).

Transférer 15 ml de cette huile dans la fiole à espace de tête. La précision fournie par une éprouvette graduée est appropriée, tout comme l'utilisation d'une fiole à espace de tête marquée préalablement à 15 ml.

Découper le conducteur en longueurs de 30 mm ± 3 mm. «Déguiper» les couches extérieures de papier du conducteur en cuivre et laisser une seule couche en contact avec le cuivre. Ne pas toucher le papier ou le cuivre avec les doigts durant cette opération et celles qui suivent et s'assurer que tous les outils sont au préalable nettoyés avec du solvant.

Placer le conducteur méplat guipé à l'intérieur de la fiole à espace de tête et la fermer avec le septum (face PTFE vers l'huile) et fermer le bouchon à l'aide d'un outil de sertissage. Il convient que le bouchon serti soit suffisamment serré de sorte qu'une rotation manuelle du bouchon sur la fiole ne soit pas possible.

NOTE Il est essentiel que, si un septum en caoutchouc butyle est utilisé, la face PTFE ferme hermétiquement la fiole en verre. Il faut que l'huile chaude ne puisse pas être en contact avec le caoutchouc butyle, qui contient du soufre.

Placer dans une enceinte de chauffage pendant 72 h ± 30 min à 150 °C ± 2 °C.

Après refroidissement de la fiole, enlever le bouchon et extraire le conducteur enroulé. Il convient de toujours utiliser des pincettes pour manipuler le conducteur et le papier.

«Dérouler» le papier en vue de l'évaluation de la surface du cuivre.

Rincer le conducteur en cuivre avec le cyclohexane ou l'heptane, et laisser sécher pendant 2 min à l'air.

Avant l'évaluation, dégraisser le papier en l'immergeant dans 50 ml de solvant contenu dans un bécher pendant 1 min. Répéter le dégraissage deux fois dans un solvant neuf et laisser sécher le papier pendant au moins 5 min jusqu'à évaporation totale du solvant.

---

[2] Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que la CEI approuve ou recommande ces entreprises.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Effectuer l'essai deux fois.

Effectuer un essai à blanc, afin de s'assurer que tous les matériaux utilisés sont exempts de soufre. Il convient d'effectuer l'essai à blanc avec une huile blanche ou toute autre huile contenant une teneur en soufre inférieure à 5 mg/kg. Un tel essai permettra également de détecter des variations au niveau du cuivre.

6 Examen et interprétation

6.1 Généralités

Il convient d'effectuer tout examen dans de très bonnes conditions lumineuses. Une lumière du jour vive ou un fort éclairage fluorescent se sont avérés être satisfaisants. Il est important de visualiser les objets avec une lumière sous différents angles.

Tant le cuivre que le papier doivent être examinés pour vérifier s'ils présentent des signes de formation de sulfure. Les résultats des contre-essais doivent présenter la même décoloration.

6.2 Cuivre

Examiner toutes les surfaces du cuivre pour vérifier si elles présentent une décoloration et noter l'aspect et la couleur. Le résultat est positif si la bande de cuivre comporte une des couleurs suivantes: gris graphite, brun foncé ou noir. Toutes les autres couleurs sont considérées comme un résultat négatif.

6.3 Papier

Examiner la surface tant intérieure qu'extérieure de la bande de papier. Une loupe (grossissement approx. 5 ×) peut être utile.

Le dépôt de sulfure de cuivre sur le papier apparaît métallique, allant d'un aspect visiblement brillant à presque mat, et souvent doté d'une apparence de type plomb ou étain. Il peut également revêtir l'aspect de l'argent, du laiton ou du bronze. L'aspect métallique des dépôts (surfaciques) de sulfures peut tendre vers le bleu et/ou de violet en raison de phénomènes d'interférence. D'autres décolorations (par exemple sous-produits du vieillissement du papier et de la détérioration de l'huile) ne doivent pas être considérées comme révélatrices de la présence de sulfure de cuivre.

Le sulfure de cuivre peut se former tant en face interne qu'en face externe du papier. Même si le sulfure peut se former n'importe où, il convient d'accorder une attention particulière aux bords et à l'intérieur de pliures. Il est à noter que les dépôts localisés sur certains bords peuvent provenir du cuivre transféré mécaniquement sur le papier lors de la découpe du conducteur. Parfois les bords (de la surface) du papier sont lustrés par l'outil de coupe. Si les zones brillantes du papier sont limitées à sa périphérie, il ne doit pas être considéré comme un résultat positif, à moins que l'on ne confirme qu'il s'agit de sulfure.

Bien que la formation de sulfure de cuivre soit souvent tout à fait évidente même lorsque le papier est décoloré, elle peut être masquée par une forte décoloration. La méthode SEM-EDX ou d'autres méthodes destinées à déterminer la teneur totale en cuivre et en soufre du papier peuvent être utilisées pour aider l'interprétation. L'exemple d'une méthode utilisant SEM-EDX pour évaluer la présence de dépôts de sulfure de cuivre sur le papier est décrit à l'Annexe B.

En cas de doute sur la composition du précipité, le résultat ne peut pas être considéré comme corrosif à moins que le précipité ne soit positivement identifié comme étant du sulfure de cuivre.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

La diffraction des rayons X ou la détermination de la teneur en cuivre et soufre du papier peut également fournir une orientation. Il est également vivement recommandé dans ces cas d'analyser tant le cuivre que le soufre sur le papier d'une éprouvette d'essai neuve.

6.4 Résultats

Si, pour les deux échantillons en double, on trouve un résultat positif pour le cuivre ou le papier ou les deux, l'huile doit être signalée comme étant potentiellement corrosive. Si, pour les deux échantillons, on obtient un résultat négatif à la fois pour le cuivre et le papier, l'huile doit être signalée comme étant non non-corrosive.

Si les résultats pour l'échantillon doublé sont différents, l'essai doit être répété.

NOTE S'il existe le moindre doute dans l'interprétation des résultats de l'examen du papier, il convient d'analyser la composition du précipité par d'autres méthodes (par exemple par SEM-EDX). Si le précipité est identifié comme étant du sulfure de cuivre, il faut que l'huile soit signalée comme étant potentiellement corrosive.

7 Répétabilité et reproductibilité

Répétabilité: selon des essais interlaboratoires effectués par le CIGRE WG A2.32, les résultats en double ont bénéficié d'un accord à 100 %.

Reproductibilité: selon des essais interlaboratoires effectués par le CIGRE GT A2.32, 2 laboratoires sur 16 ont eu des résultats différents. Dans ces cas, les huiles différaient par l'origine des lots livrés.

8 Rapport

Le rapport d'essai doit contenir au moins les informations suivantes:

- laboratoire d'essai;
- le type et l'identification du produit essayé;
- une référence à la présente Norme internationale;
- le résultat de l'essai (voir 6.4);
- tout écart, après accord ou d'une autre façon, par rapport à la procédure spécifiée;
- la date de l'essai.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Annexe A
(informative)

Méthode de la bande de cuivre pour détecter le soufre corrosif et potentiellement corrosif dans l'huile

A.0 Introduction

Cette procédure décrit un essai de corrosion restreint pour lequel seul un échantillon d'huile de 15 ml est nécessaire, en se fondant sur la méthode B de l'ASTM D127.

A.1 Principe

Une bande nettoyée de cuivre est immergée dans une portion dégazée de l'huile à l'étude et elle est soumise à un chauffage pendant 48 h à 150 °C dans un récipient étanche.

L'essai est effectué en immergeant la bande de cuivre dans 15 ml d'huile contenus dans une fiole à espace de tête de verre étanche, sous le même régime de chauffage que dans la méthode B de l'ASTM D1275. Le cuivre est examiné pour rechercher des signes de corrosion et l'interprétation des résultats est la même que pour la méthode B de la même norme.

A.2 Réactifs, appareillages et matériaux

A.2.1 Réactifs

Acétone, qualité analytique, exempt de soufre.

Azote gazeux ou argon, exempt d'oxygène.

A.2.2 Appareillage et matériaux

L'appareillage et les matériaux suivants doivent être utilisés:

Bain

Enceinte de chauffage ou étuve capable d'être maintenue à 150 °C ± 2 °C.

Feuille de cuivre

>99,9 % pure, avec un épaisseur de 0,127 mm à 0,254 mm.

Matériau de polissage

Tissu ou papier de grain 240 au carbure de silicium, ainsi que des grains de carbure de silicium 230 mesh et du coton absorbant pharmaceutique.

Bandes de cuivre

Couper une bande de feuille de cuivre de 6 mm par 25 mm et éliminer les imperfections des surfaces, à l'aide du papier de grain 240 au carbure de silicium. Les bandes peuvent être stockées dans l'acétone à ce moment là, en vue d'un usage futur.

Effectuer un polissage final de la bande en la retirant de l'acétone, en la tenant entre les doigts protégés par un papier filtre sans cendres ou par des gants en nitrile, et en frottant avec des grains de carbure de silicium mesh 230 recueillis dans une plaque en verre avec un

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

tampon de coton absorbant humidifié par une goutte d'acétone. Essuyer la bande à l'aide de tampons neufs de coton et par la suite, manipuler uniquement avec des pincettes en acier inoxydable (ne pas toucher avec les doigts). Frotter dans le sens de l'axe longitudinal de la bande. Nettoyer toute la poussière de métal et l'abrasif de la bande, en utilisant plusieurs tampons propres successifs de coton jusqu'à ce qu'un tampon neuf demeure non souillé.

Plier la bande propre en V selon un angle de 30° approximativement et laver successivement dans l'acétone, l'eau distillée et l'acétone de nouveau. Sécher dans une étuve pendant 3 min à 5 min à température comprise entre 80 °C et 100 °C et immerger immédiatement dans l'éprouvette d'essai d'huile préparée.

Ne pas utiliser d'air comprimé ou de gaz inerte pour sécher la bande de cuivre.

Fiole en verre à espace de tête

Une fiole en verre à espace de tête (telle qu'utilisée en chromatographie), de 20 ml, d'un diamètre nominal de 22,5 mm ou 23 mm et d'une hauteur de 75,5 mm, munie d'un bouchon de sertissage et d'un septum en caoutchouc butyle/PTFE.

NOTE 1 Les fioles sont couramment disponibles auprès de fournisseurs de consommables pour chromatographie et auprès de fabricants d'instruments de mesure.

NOTE 2 Un septum en caoutchouc butyle avec une couche PTFE faisant face à l'huile est privilégié, étant donné qu'il assure une meilleure étanchéité pour empêcher la pénétration d'oxygène. Bien qu'il contienne du soufre corrosif, il s'est avéré qu'il ne perturbait pas cet essai.

A.3 Mode opératoire

A.3.1 Généralités

Il convient d'effectuer les essais en double.

Effectuer un essai à blanc, afin de s'assurer que les matériaux n'influent pas sur l'essai. Il convient d'effectuer l'essai à blanc avec une huile blanche ou toute autre huile contenant une quantité de soufre inférieure à 5 mg/kg.

A.3.2 Préparation de l'échantillon

Placer la bande de cuivre pliée dans une fiole à espace de tête. Faire barboter l'azote ou l'argon à travers l'huile dans la fiole, au moyen d'un tube de verre raccordé à une soupape de réduction ou à un pointeau d'une alimentation de gaz pendant 10 min (les raccordements des tubes en caoutchouc doivent être exempts de soufre). Prélever environ 20 ml de cette huile exempte d'oxygène dans une seringue en verre étanche au gaz, à l'aide d'une aiguille en acier inoxydable.

NOTE 1 Les seringues décrites dans la CEI 60567 [2] pour l'échantillonnage AGD conviennent.

Au moyen d'une boîte à gants ou tout autre appareillage adapté avec une atmosphère inerte (azote ou argon), ajouter 15 ml ± 0,1 ml d'huile dans la fiole. Sceller avec un septum en caoutchouc butyle et un bouchon, à l'aide d'un outil de sertissage. Il convient que le bouchon de sertissage soit suffisamment serré de sorte qu'une rotation manuelle du bouchon sur la fiole ne soit pas possible.

NOTE 2 La table rotative, décrite dans la CEI 60567, convient pour la préparation de l'échantillon en gaz inerte.

A.3.3 Analyse

Placer la fiole sertie dans une étuve réglée à 150 °C.

Retirer la fiole après chauffage pendant 48 h ± 30 min à 150 °C ± 2 °C et laisser refroidir.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Au moyen de pincettes propres, enlever la bande de cuivre de la fiole et laver à l'acétone ou au moyen d'un autre solvant adapté pour enlever toute l'huile et la laisser sécher à l'air. Ne pas utiliser de l'air sous pression pour sécher la bande de cuivre.

NOTE Si la couleur de l'huile fonce visiblement au cours de l'essai, il est alors très probable que de l'oxygène est entré dans la fiole et a oxydé l'huile. Dans ce cas, la procédure d'essai est compromise et il faut le répéter.

A.4 Interprétation des résultats

La classification en corrosif ou non-corrosif doit être effectué au moyen des lames étalons ASTM relatives à la corrosion des bandes de cuivre, citées dans la méthode d'essai ASTM D130.

Pour l'examen, tenir la bande d'essai de telle manière à observer la lumière réfléchie par celle-ci à un angle d'environ 45°.

Si les résultats pour les échantillons doublés sont différents, l'essai doit être répété. Classer l'huile comme corrosive si le classement de la bande est ≥ 4a.

A.5 Rapport

Le rapport d'essai doit contenir au moins les informations suivantes:

- laboratoire d'essai;
- le type et l'identification du produit testé;
- une référence à la présente Norme internationale et la méthode utilisée;
- le résultat de l'essai (voir A.4) en: *Corrosif* ou *Non corrosif;*
- *niveau de ternissement* selon la méthode d'essai ASTM D130;
- tout écart, après accord ou d'une autre façon, par rapport à la procédure;
- la date de l'essai.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Annexe B
(informative)

Analyse du sulfure de cuivre sur du papier isolant par microscope à balayage électronique-spectrométrie X à dispersion d'énergie (SEM/EDX)

B.1 Champ d'application

La présente méthode fournit des lignes directrices pour l'analyse des dépôts sur les papiers isolants à la suite des essais relatifs au soufre potentiellement corrosif.

Du fait de différents matériels d'essai, ces lignes directrices peuvent nécessiter une adaptation pour un matériel individuel.

B.2 Principe

Un papier est analysé par SEM-EDX. Si du sulfure de cuivre est présent en quantité significative, il est aisément détecté.

B.3 Appareillage et matériaux (exemples)

A titre d'exemple de paramètres utilisés sur un instrument SEM-EDX typique disponible sur le marché, on peut citer:

- Distance de travail (WD) = 19 mm
- Mode de pression variable, chambre de compression à 30 Pa
- Tension d'accélération 20 kV
- courant de filament de 1 nA
- Élément normalisé cobalt
- Détecteur d'électrons rétrodiffusés

Les autres matériels peuvent comporter différents réglages selon les recommandations du fabricant.

La méthode de corrélation utilisée pour le calcul du pourcentage atomique peut également influer sur le choix des réglages devant être utilisés.

Supports en aluminium de 32 mm.

Tampon adhésif conducteur à double face.

B.4 Échantillonnage

Les échantillons sont assemblés à partir des papiers obtenus après avoir réalisé l'«essai de corrosion du conducteur guipé», préparé pour l'examen visuel, tel qu'il est décrit en 6.3.

B.5 Mode opératoire

Fixer le papier avec un tampon adhésif conducteur à double face sur une embase. Les paramètres du SEM-EDX sont réglés en utilisant les recommandations du fabricant tel qu'il est décrit en B.3.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Pour commander l'appareil, passer un élément normalisé (habituellement le cobalt) sous un faisceau stable aux conditions dans lesquelles l'analyse doit être effectuée.

Déplacer le papier afin de trouver des dépôts brillants sur celui-ci, en mode détecteur rétrodiffusé. Les zones de papier surplombant les embases ne sont pas analysées. Zoomer sur certains de ces dépôts et les analyser. Après analyse d'au moins 3 et maximum 5 des dépôts, finaliser l'analyse.

Si le résultat n'est pas assez clair, analyser d'autres dépôts jusqu'à obtenir la confiance. Ceci peut différer selon le papier et est lié au nombre et type de dépôts.

Il est vivement recommandé d'analyser des matériaux de référence, y compris des papiers neufs et des papiers essayés avec des types d'huile qui ont eu une défaillance en service. Un échantillon de référence peut être préparée en frottant du Cu_2S dans le même type de papier que celui utilisé dans l'essai.

B.6 Interprétation et rapport des résultats

Avec le SEM-EDX, il convient que la présence de quantités significatives de sulfure de cuivre fournisse des signaux bien visibles de fluorescence de rayons x du cuivre et du soufre (par exemple à 0,94 keV et 2,3 keV, respectivement) dans un rapport de 1,5:1 à 2,5:1 ainsi qu'un minimum de 2 % d'atome de soufre et 4 % d'atome de cuivre. Le pourcentage atomique est habituellement calculé par le logiciel du SEM-EDX.

Même sur du papier neuf, des traces de soufre et certaines de cuivre sont détectables; c'est pourquoi un pourcentage atomique minimal de soufre et de cuivre est exigé. La détermination du pourcentage d'atomes est influencée par divers paramètres, tels que la méthode de correction, la profondeur d'analyse, etc.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Bibliographie

[1] CIGRE Progress report WG A2.32:2006, *Copper sulphide in transformer insulation* (titre disponible seulement en anglais)

[2] CEI 60567, *Matériels électriques immergés – Echantillonnage de gaz et d'huile pour analyse des gaz libres et dissous – Lignes directrices*

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

3, rue de Varembé
PO Box 131
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel: + 41 22 919 02 11
Fax: + 41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.