

TECHNICAL REPORT

RAPPORT TECHNIQUE

**IEC
CEI**

TR 62036

First edition
Première édition
2007-04

**Mineral insulating oils –
Oxidation stability test method based on
differential scanning calorimetry (DSC)**

**Huiles minérales isolantes –
Méthode d'essai pour évaluer la stabilité
d'oxydation fondée sur l'analyse calorimétrique
différentielle par balayage**



Reference number
Numéro de référence
IEC/CEI/TR 62036:2007



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2007 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 Varembe
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 It also gives information on projects, withdrawn and replaced publications.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.

- 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.

- 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

TECHNICAL REPORT

RAPPORT TECHNIQUE

**IEC
CEI**

TR 62036

First edition
Première édition
2007-04

**Mineral insulating oils –
Oxidation stability test method based on
differential scanning calorimetry (DSC)**

**Huiles minérales isolantes –
Méthode d'essai pour évaluer la stabilité
d'oxydation fondée sur l'analyse calorimétrique
différentielle par balayage**



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

PRICE CODE
CODE PRIX

M

*For price, see current catalogue
Pour prix, voir catalogue en vigueur*

CONTENTS

FOREWORD.....	3
INTRODUCTION.....	5
1 Scope.....	6
2 General remarks.....	6
3 Effect of temperature on oxidation induction time	6
3.1 Isothermal	6
3.2 Temperature-programmed runs	7
4 Effect of sample size on oxidation induction time.....	7
4.1 Inhibited oil	7
4.2 Uninhibited oil	7
5 Other factors effecting oxidation induction time	8
6 Reliability of method	8
7 Different instruments	8
8 Interpretation of curves.....	9
9 Conclusion	9
Bibliography.....	13
Table 1 – Oxidation induction time of oil samples at different temperature programmes.....	10
Table 2 – Oxidation induction time of oil samples at different sample weight.....	10
Table 3 – Repeatability of oxidation induction time by PDSC	10
Table 4 – Reproducibility of oxidation induction time by PDSC.....	11
Table 5a – DSC Results analyzed at different laboratories – Uninhibited oil.....	12
Table 5b – DSC Results analyzed at different laboratories – Inhibited oil.....	12

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**MINERAL INSULATING OILS –
OXIDATION STABILITY TEST METHOD BASED ON DIFFERENTIAL
SCANNING CALORIMETRY (DSC)**

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.

The main task of IEC technical committees is to prepare International Standards. However, a technical committee may propose the publication of a technical report when it has collected data of a different kind from that which is normally published as an International Standard, for example "state of the art".

IEC 62036, which is a technical report, has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

The text of this technical report is based on the following documents:

Enquiry draft	Report on voting
10/676/DTR	10/690/RVC

Full information on the voting for the approval of this technical report 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.

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.

INTRODUCTION

The existing methods to assess oxidation stability of mineral insulating oil are very time consuming. A faster method is necessary for effective quality control and status monitoring. Differential scanning calorimetry (DSC) as a technique has been used for monitoring grease and lubricants oxidation stability. The use of DSC for evaluation of oil oxidation stability was originally suggested to IEC, TC 10 following publication of a literature review of DSC oxidation tests performed on petroleum products (10/367/INF April 1996). During IEC's TC 10 meeting in Geneva, 1998, it was decided to set up a working group for development of a standard based on DSC for rapid evaluation of mineral insulating oil oxidation stability.

MINERAL INSULATING OILS – OXIDATION STABILITY TEST METHOD BASED ON DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

1 Scope

The purpose of IEC 62036, which is a technical report, is to develop a rapid oxidation stability test method based on differential scanning calorimetry (DSC) to assess the oxidation stability of mineral insulating oils.

2 General remarks

The main function of insulating oil is insulation and cooling. The expected life span of transformer oil is 25 to 40 years, largely depending on operating temperature and electrical load. Specifications are prepared and used to fulfil all criteria required for proper functioning of the oil in service. Life expectancy from insulating oil has a large economic impact on the cost of operation of a unit.

The oxidation stability test is an important test as this will evaluate, to some extent, the life of the oil in service. Resistance of an oil oxidation is very much dependant on the refining process and type of crude oil. Both under-refined and over-refined oils may exhibit poor oxidation stability. The complex process of oxidation of in-service oils occurs slowly at the normal operating temperature of the transformer and is dependant on temperature, oxygen and catalyst. In the first stage of oil oxidation, radicals and peroxides are produced. These compounds are unstable and rapidly convert to volatile and soluble acids and finally producing insoluble material or sludge. All of these products have an adverse effect on electrical and physical properties of oil. The oil may reach a stage where it is not fit for its intended purpose.

To establish a long service life for the oil, an oxidation stability test is performed on the unused oil. There are several standard test methods for evaluation of the oxidation stability of transformer oil. The recommended international test method is IEC 61125. This test involves oxidizing the oil at 120 °C for 164 h and then measuring the acidity, sludge and dielectric dissipation factor (DDF). Other national test methods are based on the same principal and are time consuming. On delivery, it is required to test the oil for compliance with the specification. As this test is very time consuming, results are usually retrospective. Clearly, existing methods are time consuming and not very sensitive. Although there is no direct relation between the oil oxidation stability test and service life of the oil, oils that are very stable and resist oxidation are clearly preferred. Therefore, a fast method of determining the oxidation stability is needed for rapid evaluation of the oil and compliance to the specification.

In order to evaluate high pressure differential scanning calorimetry (PDSC) as a technique for testing oxidation stability of transformer oil and to establish a suitable method, transformer oil samples were analysed under varying conditions.

3 Effect of temperature on oxidation induction time

3.1 Isothermal

Six samples of transformer oil (A-F) were analysed using PDSC at different temperature programmes. Samples B and D were inhibited transformer oil, the remainder were uninhibited and sample F was a used oil. Oxygen at 300 psi was applied in each case and the sample weight was kept constant at 4 mg. The results are shown in Table 1. It was found that below 165 °C, no phase transition occurred in any of the six samples. Temperatures higher than expected, of up to 260 °C were required to give peaks in a reasonable time. At the lower

temperature, only sample D gave a peak at around 45 min. When this sample was run at 170 °C, the peak become sharper and clear and occurred at an onset of around 40 min. At 175 °C, the peak occurred at around 30 min and was sharper still. The same trend was observed in sample B, showing decreasing induction time with increasing temperature, but oxidation occurred after a slightly longer time. Sample B and D were inhibited oils, which showed a clear and sharp peak following the rapid oxidation and depletion of the inhibitor.

3.2 Temperature-programmed runs

The uninhibited oils, A, C, E and F showed no clearly defined peak in the thermograms of isothermal runs. Oxidation did not occur when the samples were run at a heating rate of 50 °C/min or 25 °C/min, or the curves were poorly defined. The samples were then run at a heating rate of 10 °C/min (TP 2) and more clearly defined exotherms were obtained. As with the inhibited oil samples, the uninhibited oils showed a broader, shallower peak with increasing heating rate, but the area under the peak remained the same. As the heating rate was increased from 2 °C to 5 °C, the oxidation induction time (OIT) decreased, but there was little change in the OIT between the heating rates of 5 °C and 10 °C. At a heating rate of 10 °C/min, all of the samples showed oxidation induction times between 16 min and 19 min and therefore could not be distinguished from one another. When the samples were run using a heating rate of 5 °C/min up to 180 °C, then 2 °C/min up to 210 °C (TP 3), there was a wider spread in the OITs obtained. This temperature programme was used because it was found that a slow heating rate was required to give clearly defined peaks for uninhibited oils, and oxidation usually occurred in the 180 °C – 210 °C range.

Oxidation of the inhibited oils B and D occurred at approximately the same time as it had done at 10 °C/min, but the uninhibited oils oxidized more rapidly. Samples E and C could not be distinguished, as they both had OITs of around 11 min and samples B and D were also very similar. The samples overall showed approximately the same ranking with the different temperature programmes. However, when the samples were run at 2 °C/min up to 180 °C, then 1 °C/min up to 210 °C (TP 4), the samples could be distinguished by their oxidation induction times. Again, the ranking was similar as with the other temperature programmes. This very slow rate of heating also clarified the peak obtained in the thermogram of sample F, which was a used oil and showed the most broad peak due to the complicated oxidation process in used oil. The used oil did not, however show the poorest oxidation stability.

4 Effect of sample size on oxidation induction time

Sample B (inhibited oil) and sample A (uninhibited oil) were analyzed by PDSC under 300 psi of oxygen, as above, using a temperature programme of 130 °C – 180 °C at 2 °C/min, 180 °C – 210 °C at 1 °C/min. Each sample was analyzed at weights of 1 mg, 4 mg and 10 mg. The oxidation induction time at the various sample sizes is given in Table 2.

4.1 Inhibited oil

The results showed that oxidation induction time increases with increasing sample size, in inhibited oil. This may be due to limited oxygen diffusion through the larger samples. The repeatability between triplicate determinations is good and is unaffected by sample weight.

4.2 Uninhibited oil

With uninhibited oil, however, there is little difference in oxidation induction time with sample size. The 10 mg sample showed slightly longer oxidation induction time, but this was within the margin of error for repeatability. Repeatability is also slightly poorer with the larger sample size and the peak is larger and more spread out, giving poorer resolution. If the sample size is very large, the accuracy is reduced, because the heat flow may be variable within the sample. Smaller sample sizes produce smaller peaks, better resolution and better accuracy. Therefore, the sample size should be as small as possible. A suitable sample size is normally 10 mg to 15 mg, however, much smaller sample sizes should be used with volatile products to minimize any decontamination of the DSC cell. A sensible sample size of 4 mg was chosen in this case, so as not to introduce sample handling difficulties.

5 Other factors effecting oxidation induction time

As well as heating rate and sample size, there are many other factors which may effect the results, such as purge gas, sample pan type, sample homogeneity, particle size (if applicable) and computational effects. Sample pans used were aluminium, which were found to give repeatable results. The purge gas used was nitrogen, in a pure, dry form. This is suitable for temperature ranges between -100 °C and 400 °C. The rate of flow of 30 ml/min was found to be a little slow, since decomposition products would condense on the DSC cell, so this was increased to 60 ml/min; however, a flow rate above 60 ml/min produced turbulence and a noisy baseline. It was also found necessary to use a flow-through cover to allow the removal of decomposition products from the DSC cell; in addition, it was decided that local exhaust ventilation was required to remove the vaporized oil from the atmosphere.

6 Reliability of method

The high pressure DSC method for analyzing oxidation stability of transformer oils was found to show good repeatability between triplicate runs, however, some difficulty was encountered with the reproducibility of the technique. Results are shown in Table 3.

As can be seen from the results, the repeatability between triplicate determinations is good. When samples were run on the same day by the same operator, the standard deviation between OIT determinations was less than 0,5 min for the unused oils and only slightly higher for the used oil sample.

The results in Table 4 show that repeatability is generally good between samples run on the same instrument by the same operator but on different days. At TP3 (5 °C/min) this was true for all the samples except sample F, the used oil, which showed a larger discrepancy. At the slower temperature programme, this variation was slightly higher, up to 2 min, and 2,5 mins for the used oil. Isothermal runs of the inhibited samples, B and D showed variation of 0,6 min and 1,1 min, respectively, between runs on different days, ignoring the results on Day 1. On this particular day, the results of oxidation induction time were markedly different from the results on the other two days, and this was counted as an anomaly, which may have been due to deterioration of the samples themselves, which were left in laboratory light for some time. There were thought to be numerous reasons for the remaining variation. The main reason may have been the calculation of oxidation induction time, which was found to account for variation of up to 2 min. In the Pyris software, tangents to the onset curve and baseline are drawn with the mouse and extrapolated to the point at which the lines intersect. This depends on where the tangent to the curve is taken from and any changes in baseline heat flow or in the shape of the curve may result in a relatively large difference in calculated onset time. This is exacerbated by noisy baselines, which were common with the technique and may be due to changes in gas flow rate or pressure, the volatility of the samples, or interference from the glass wool plugs in the DSC cell cover. Generally, differential scanning calorimetry is a sensitive technique and variables such as gas flow rate and pressure, equilibration time and temperature and humidity of the room, should be kept constant.

7 Different instruments

Thirty-one samples of unused insulating oil consisting of 13 inhibited oils and 18 uninhibited oils were analyzed by PDSC by three different laboratories. Laboratory 1 used Perkin-Elmer DSC 7. Samples were analyzed at a heating rate of 130 °C to 260 °C at 5 °C/min, under 300 psi of oxygen. The second laboratory used TA Instruments heat flux type. Air was applied at 300 psi at a flow rate of 60 ml/min and the samples were analyzed from 100 °C to 350 °C at 20 °C/min. The samples were run in duplicate and the mean oxidation onset temperature calculated. At the third laboratory, samples were analyzed on a TA instrument, at a heating rate of 2 °C/min from 130 °C to 210 °C for the uninhibited oils and isothermally at 180 °C for the inhibited oils, under oxygen at 300 psi. Results are shown in Tables 5a and 5b.

Results from both Table 5a and 5b clearly indicate that the DSC results obtained at the three different laboratories show basically the same trend when the samples were analyzed under different conditions and using different instruments. Better correlation was obtained for laboratory 1 and 3. This correlation is better for uninhibited oils than for inhibited oils.

8 Interpretation of curves

Characterization of thermal events in the DSC trace is not easy. In many cases it was found that the particular shape of curves obtained was not reproducible. This may be due to changes in the sample itself, or operating variables such as heating rate, pan type or instrument used. For example, all of the thermograms obtained with the TA Instrument showed multiple peaks, compared to single peaks obtained with the Perkin Elmer instrument, for the same set of samples. This may have been due to impurities or reaction of different parts of molecules, but was more likely due to instrumental factors such as degree of thermal contact. It has so far been assumed that the exothermic peak obtained in the thermograms of the oils is representative of oxidation. This may not be the case and it may be due to some other exothermic reaction when the oil is subject to extreme conditions of heat and oxygen. Generally, melting, crystal transitions, vaporization and sublimation are observed as endothermic reactions, whereas curing, crystallization and decomposition are exothermic reactions.

9 Conclusion

High temperature differential scanning calorimetry (PDSC) provides an alternative method which is fast, simple and reliable. It was found that PDSC could be applied to the oxidation stability of uninhibited mineral insulating oil by measuring the onset time of the oxidation exotherm under high pressure and temperature when applying a slow thermal ramp. The sample size and heating rate effect the onset time and the technique was found to be sensitive to any change in cooling rate, gas flow rate or calibration variables. The method is capable of distinguishing inhibited oils from uninhibited oils. Repeatability of method is acceptable and if care is taken, reproducible results may be obtained and the onset time found to correlate to the induction period measured in the existing IEC 61125. However, the relationship between thermal onset time and other physical characteristics of the oil was poor. The type and manufacture of the DSC equipment has an influence on the results.

Table 1 – Oxidation induction time of oil samples at different temperature programmes

Temperature program	Oxidation induction time (OIT) in minutes					
	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F
TP1 165 °C	ND	ND	ND	46,88	ND	ND
TP1 170 °C	ND	ND	ND	41,76	ND	ND
TP1 175 °C	ND	33,96	ND	30,52	ND	ND
TP1 180 °C	ND	22,37	ND	21,12	ND	ND
TP2	17,78	19,35	16,73	19,03	17,95	17,20
TP3	12,21	19,36	10,78	18,18	14,55	11,17
TP4	23,13	37,06	19,82	33,22	30,15	26,81
TP1 = isothermal at 165 °C, 170 °C, 175 °C and 180 °C TP2 = 25 °C – 260 °C at 10 °C/min, hold for 10 min at 260 °C TP3 = 130 °C – 180 °C at 5 °C/min, 180 °C -210 °C at 2 °C/min TP4 = 130 °C – 180 °C at 2 °C/min, 180 °C -210 °C at 1 °C/min ND = onset of peak is not clearly detectable in thermogram OIT is given as an average of triplicate runs.						

Table 2 – Oxidation induction time of oil samples at different sample weight

Sample weight mg	Oxidation induction time (OIT) in minutes					
	Sample A			Sample B		
1	24,32	24,11	24,16	30,95	31,58	30,63
4	24,21	24,11	24,12	35,00	35,74	35,07
10	24,18	25,77	26,93	40,61	40,31	40,44

Table 3 – Repeatability of oxidation induction time by PDSC

	Oxidation induction time (OIT) in minutes					
	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F
Run 1	12,51	19,45	10,76	18,16	14,43	10,72
Run 2	12,44	19,34	10,68	18,24	14,74	11,92
Run 3	11,67	19,29	10,89	18,14	14,49	10,86
Average	12,21	19,36	10,78	18,18	14,55	11,17
Standard deviation	0,5	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,7

Table 4 – Reproducibility of oxidation induction time by PDSC

Temperature programme	Oxidation induction time (OIT) in minutes					
	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F
Day 1 / TP3	12,21	19,36	10,78	18,18	14,55	11,17
Day 2 / TP3	12,10	19,66	9,89	18,31	14,26	14,82
Average	12,16	19,51	10,34	18,25	14,41	13,00
Standard deviation	<0,1	0,2	0,6	0,1	0,2	2,6
Day 1 / TP4	23,13	37,06	19,82	33,22	30,15	26,81
Day 2 / TP4	24,15	35,27	20,67	32,88	27,63	23,21
Average	23,64	36,17	20,25	33,05	28,89	25,01
Standard deviation	0,7	1,3	0,6	0,2	1,8	2,5
Day 1 / TP1 (175 °C)	ND	14,82	ND	6,66	ND	ND
Day 2 / TP1 (175 °C)	ND	33,15	ND	30,52	ND	ND
Day 3 / TP1 (175 °C)	—	33,96	—	28,99	—	—
Average	—	33,56	—	29,76	—	—
Standard deviation	—	0,6	—	1,1	—	—

Table 5a – DSC Results analyzed at different laboratories – Uninhibited oil

Sample reference	OIT, min. Lab 1	OIT, min. Lab 2	OIT, min. Lab3
9503.023U	12,53	219,3	31,92
9503.476U	12,55	210,7	33,65
9503.479U	14,53	218,3	37,39
9503.484U	11,02	203,5	29,13
9503.491U	12,28	205,4	33,29
9504.121U	11,34	204,7	29,80
9504.123U	13,88	229,6	36,06
9504.133U	10,25	204,5	28,09
9505.081U	12,84	212,0	35,87
9505.082U	15,44	233,4	38,55
9505.170U	14,50	284,7	41,60
9505.182U	12,70	210,5	33,97
9505.304U	13,66	216,2	36,98
9505.305U	11,01	202,7	29,50
9505.306U	11,98	208,9	32,05
9506.115U	11,46	208,3	30,30
9511.122U	10,13	205,3	26,85
9511.125U	10,68	213,1	26,40

Table 5b – DSC Results analyzed at different laboratories – Inhibited oil

Sample reference	OIT, min. Lab1	OIT, min. Lab2	OIT, min. Lab3
9503.4891	15,10	231,8	21,27
9504.1201	15,39	229,7	25,86
9504.1241	14,82	230,3	20,03
9505.0801	15,92	225,8	40,99
9505.0841	15,49	236,8	22,22
9505.3071	14,75	232,5	20,56
9505.3091	14,85	232,5	16,63
9507.1811	14,27	229,9	17,80
9510.2031	15,61	228,6	37,36
9511.1241	14,83	232,5	22,32

Bibliography

IEC 61165:1992, *Unused hydrocarbon-based insulating liquids – Test methods for evaluating the oxidation stability*

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	15
INTRODUCTION.....	17
1 Domaine d'application	18
2 Remarques générales	18
3 Effet de la température sur le temps d'induction de l'oxydation.....	19
3.1 Isothermique	19
3.2 Cycles à températures programmées	19
4 Effet de la taille de l'échantillon sur le temps d'induction de l'oxydation.....	20
4.1 Huile inhibée	20
4.2 Huile non inhibée	20
5 Autres facteurs ayant un impact sur le temps d'induction de l'oxydation	20
6 Fiabilité de la méthode	20
7 Différents instruments	21
8 Interprétation des courbes.....	21
9 Conclusion	22
Bibliographie.....	26
Tableau 1 – Temps d'induction de l'oxydation des échantillons d'huile à différents programmes de températures	23
Tableau 2 – Temps d'induction de l'oxydation des échantillons d'huile pour différentes masses d'échantillons.....	23
Tableau 3 – Répétabilité du temps d'induction de l'oxydation par PDSC	23
Tableau 4 – Reproductibilité du temps d'induction de l'oxydation par PDSC	24
Tableau 5a – Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage analysés dans différents laboratoires – Huile non inhibée.....	24
Tableau 5b – Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage analysés dans différents laboratoires – Huile inhibée	25

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**HUILES MINÉRALES ISOLANTES –
MÉTHODE D'ESSAI POUR ÉVALUER LA STABILITÉ D'OXYDATION
FONDÉE SUR L'ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE
PAR BALAYAGE**

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 tâche principale des comités d'études de la CEI est l'élaboration des Normes internationales. Toutefois, un comité d'études peut proposer la publication d'un rapport technique lorsqu'il a réuni des données de nature différente de celles qui sont normalement publiées comme Normes internationales, cela pouvant comprendre, par exemple, des informations sur l'état de la technique.

La CEI 62036, qui est un rapport technique, a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de ce rapport technique est issu des documents suivants:

Projet d'enquête	Rapport de vote
10/676/DTR	10/690/RVC

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

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

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.

INTRODUCTION

Les méthodes existantes d'évaluation de la stabilité à l'oxydation des huiles minérales isolantes prennent énormément de temps. Une méthode plus rapide est nécessaire pour un contrôle de la qualité et une surveillance de l'état efficaces. La technique de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage (DSC; en anglais *Differential scanning calorimetry*) a été utilisée pour contrôler la stabilité à l'oxydation des graisses et des lubrifiants. L'utilisation de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage pour l'évaluation de la stabilité à l'oxydation des huiles a été suggérée à l'origine au CE 10 de la CEI après la publication d'une analyse documentaire sur les essais d'oxydation de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage réalisés sur des produits pétroliers (10/367/INF Avril 1996). Lors de la réunion du CE 10 de la CEI à Genève, en 1998, il a été décidé de constituer un groupe de travail pour l'élaboration d'une norme fondée sur l'analyse calorimétrique différentielle par balayage pour une évaluation rapide de la stabilité à l'oxydation des huiles minérales isolantes.

HUILES MINÉRALES ISOLANTES – MÉTHODE D'ESSAI POUR ÉVALUER LA STABILITÉ D'OXYDATION FONDÉE SUR L'ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE PAR BALAYAGE

1 Domaine d'application

Le but de la CEI 62036, qui est un rapport technique, est d'élaborer une méthode d'essai de la stabilité à l'oxydation rapide fondée sur l'analyse calorimétrique différentielle par balayage (DSC) pour évaluer la stabilité à l'oxydation des huiles minérales isolantes.

2 Remarques générales

La fonction principale de l'huile isolante est l'isolation et le refroidissement. La durée de vie prévue de l'huile d'un transformateur est comprise entre 25 et 40 ans, et dépend en grande partie de la température de fonctionnement et de la charge électrique. Les spécifications sont préparées et utilisées pour satisfaire à tous les critères exigés pour le fonctionnement correct de l'huile en service. La durée de vie espérée de l'huile isolante a un impact économique significatif sur le coût de fonctionnement d'une unité.

L'essai de stabilité à l'oxydation est un essai important, puisqu'il évalue, dans une certaine mesure, la durée de vie de l'huile en service. La résistance à l'oxydation de l'huile dépend très fortement du processus d'affinage et du type d'huile brute. A la fois les huiles sous-raffinées et surraffinées peuvent présenter une mauvaise stabilité à l'oxydation. Le processus complexe de l'oxydation des huiles en service se produit lentement à la température normale de fonctionnement du transformateur et dépend de la température, de l'oxygène et du catalyseur. Lors de la première étape de l'oxydation de l'huile, des radicaux libres et des peroxydes sont produits. Ces composés sont instables et se transforment rapidement en acides volatils et solubles et produisent finalement des matériaux ou des dépôts insolubles. Tous ces produits ont un effet néfaste sur les propriétés électriques et physiques de l'huile. L'huile peut atteindre un stade qui ne correspond pas à l'usage prévu.

Afin d'établir une longue durée de vie en service de l'huile, un essai de stabilité à l'oxydation est effectué sur l'huile neuve. Il existe plusieurs méthodes d'essais normalisées pour l'évaluation de la stabilité à l'oxydation de l'huile d'un transformateur. La méthode d'essai internationale recommandée est celle de la CEI 61125. Cet essai implique une oxydation de l'huile à 120 °C pendant 164 h puis la mesure de l'acidité, des dépôts et du facteur de dissipation diélectrique (DDF; en anglais *dielectric dissipation factor*). D'autres méthodes d'essais nationales sont basées sur le même principe et demandent beaucoup de temps. Lors de la livraison, il est nécessaire de vérifier la conformité de l'huile à la spécification. Dans la mesure où cet essai demande énormément de temps, les résultats sont généralement rétroactifs. En termes clairs, les méthodes existantes demandent beaucoup de temps et ne sont pas très sensibles. Bien qu'il n'y ait pas de relation directe entre l'essai de stabilité à l'oxydation de l'huile et la durée de vie en service de l'huile, les huiles qui sont très stables et qui résistent à l'oxydation sont nettement préférées. Par conséquent, une méthode rapide de détermination de la stabilité à l'oxydation est nécessaire pour une évaluation rapide de l'huile et une conformité à la spécification.

Afin d'évaluer l'analyse calorimétrique différentielle par balayage à haute pression (PDSC; en anglais *high pressure differential scanning calorimetry*) en tant que technique pour soumettre aux essais la stabilité à l'oxydation de l'huile d'un transformateur et pour établir une méthode adaptée, des échantillons d'huile du transformateur ont été analysés dans des conditions diverses.

3 Effet de la température sur le temps d'induction de l'oxydation

3.1 Isothermique

Six échantillons d'huile de transformateur (A-F) ont été analysés à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage à haute pression à différents programmes de températures. Les échantillons B et D provenaient d'une huile de transformateur inhibée, les autres d'une huile non inhibée, et l'échantillon F d'une huile usagée. De l'oxygène à 300 psi a été appliqué dans chaque cas et la masse de l'échantillon a été maintenue constante à 4 mg. Les résultats sont présentés au Tableau 1. On a constaté qu'en dessous de 165 °C aucune transition de phase n'est apparue dans l'ensemble des six échantillons. Des températures supérieures à celles prévues, pouvant atteindre 260 °C, étaient nécessaires pour donner des pics dans un temps raisonnable. A une température plus faible, seul l'échantillon D a donné un pic à environ 45 min. Lorsque cet échantillon a été soumis à une température de 170 °C, le pic est devenu plus prononcé et clair et s'est produit au début d'une période d'environ 40 min. A 175 °C, le pic est apparu à environ 30 min et était encore plus prononcé. La même tendance a été observée pour l'échantillon B, montrant une diminution du temps d'induction et une augmentation de la température, mais l'oxydation s'est produite après une durée légèrement plus longue. Les échantillons B et D provenaient d'huiles inhibées, qui ont montré un pic clair et prononcé après l'oxydation et l'épuisement rapides de l'inhibiteur.

3.2 Cycles à températures programmées

Les huiles non inhibées, A, C, E et F, n'ont présenté aucun pic clairement défini dans les thermogrammes des cycles isothermiques. L'oxydation ne s'est pas produite lorsque les échantillons ont été soumis à un taux d'échauffement de 50 °C/min ou 25 °C/min, ou les courbes ont été mal définies. Les échantillons ont ensuite été soumis à un taux d'échauffement de 10 °C/min (TP 2) et des exothermes définis plus clairement ont été obtenus. Comme avec les échantillons d'huile inhibée, les huiles non inhibées ont présenté un pic plus large, moins profond, avec un taux d'échauffement plus important, mais la zone située sous le pic est restée la même. Etant donné que le taux d'échauffement a été augmenté de 2 °C à 5 °C, le temps d'induction de l'oxydation (OIT; en anglais *oxidation induction time*) a diminué, mais il y a eu peu de variations de ce temps d'induction de l'oxydation entre les taux d'échauffement de 5 °C et 10 °C. A un taux d'échauffement de 10 °C/min, tous les échantillons ont présenté des temps d'induction de l'oxydation compris entre 16 min et 19 min, et n'ont par conséquent pas pu être distingués les uns des autres. Lorsque les échantillons ont été soumis à un taux d'échauffement de 5 °C/min jusqu'à 180 °C, puis de 2 °C/min jusqu'à 210 °C (TP 3), il y a eu une plus grande répartition des temps d'induction de l'oxydation obtenus. Ce programme de température a été utilisé parce qu'il a été démontré qu'un taux d'échauffement lent était nécessaire pour donner des pics clairement définis pour les huiles non inhibées, et que l'oxydation se produisait généralement dans la plage comprise entre 180 °C et 210 °C.

L'oxydation des huiles inhibées B et D s'est produite environ au même moment qu'à 10 °C/min, mais les huiles non inhibées se sont oxydées plus rapidement. Les échantillons E et C ne pouvaient pas être distingués, dans la mesure où tous deux avaient des temps d'induction de l'oxydation d'environ 11 min et les échantillons B et D étaient également très semblables. Les échantillons dans leur ensemble ont suivi approximativement le même schéma avec les différents programmes de températures. Cependant, lorsque les échantillons ont été soumis à un taux d'échauffement de 2 °C/min jusqu'à 180 °C, puis de 1 °C/min jusqu'à 210 °C (TP 4), les échantillons pouvaient être distingués par leurs temps d'induction de l'oxydation. De nouveau, le classement était semblable à celui obtenu avec les autres programmes de températures. Ce taux d'échauffement très lent a également permis d'explicitier le pic obtenu dans le thermogramme de l'échantillon F, qui provenait d'une huile usagée, et a montré le pic le plus large dû au processus d'oxydation compliqué dans l'huile usagée. L'huile usagée n'a toutefois pas présenté la stabilité à l'oxydation la plus mauvaise.

4 Effet de la taille de l'échantillon sur le temps d'induction de l'oxydation

L'échantillon B (huile inhibée) et l'échantillon A (huile non inhibée) ont été analysés par l'analyse calorimétrique différentielle par balayage à haute pression sous 300 psi d'oxygène, comme mentionné ci-dessus, à l'aide d'un programme de température de 130 °C – 180 °C à 2 °C/min, 180 °C – 210 °C à 1 °C/min. Chaque échantillon a été analysé à des poids de 1 mg, 4 mg et 10 mg. Le temps d'induction de l'oxydation aux différentes tailles d'échantillons est donné au Tableau 2.

4.1 Huile inhibée

Les résultats ont montré que le temps d'induction de l'oxydation augmente avec l'augmentation de la taille de l'échantillon, dans l'huile inhibée. Cela peut être dû à la diffusion limitée d'oxygène dans les échantillons plus grands. La répétabilité entre les trois déterminations est bonne et n'est pas affectée par la masse de l'échantillon.

4.2 Huile non inhibée

Pour l'huile non inhibée, cependant, il y a peu de différences dans les temps d'induction de l'oxydation en fonction de la taille de l'échantillon. L'échantillon de 10 mg a présenté un temps d'induction de l'oxydation légèrement plus long, mais cela se trouvait dans la marge d'erreur pour la répétabilité. La répétabilité est aussi légèrement plus médiocre avec une taille d'échantillon plus grande, et le pic est plus grand et plus étendu, entraînant une résolution plus mauvaise. Si la taille de l'échantillon est très grande, la précision est réduite, parce que le flux thermique peut être variable à l'intérieur de l'échantillon. Des tailles d'échantillons plus petites produisent des pics plus petits, une meilleure résolution et une meilleure précision. Il convient par conséquent que la taille de l'échantillon soit aussi petite que possible. Une taille d'échantillon convenable est en principe comprise entre 10 mg et 15 mg; il convient toutefois d'utiliser des tailles d'échantillons bien plus petites avec des produits volatils, afin de réduire toute décontamination de la cellule de mesure du calorimètre. Un poids de 4 mg a été choisi comme étant une taille d'échantillon raisonnable dans ce cas, de façon à ne pas introduire de difficultés dans la manipulation des échantillons.

5 Autres facteurs ayant un impact sur le temps d'induction de l'oxydation

De la même manière que le taux d'échauffement et la taille de l'échantillon, de nombreux autres facteurs peuvent influencer les résultats, tels que le gaz de purge, le type de bac d'échantillon, l'homogénéité de l'échantillon, la taille des particules (si applicable) et les effets statistiques. Les bacs d'échantillons utilisés étaient en aluminium, ce qui s'est avéré donner des résultats reproductibles. Le gaz de purge utilisé était de l'azote pur et sec. Cela est adapté à des plages de températures comprises entre -100 °C et 400 °C. Le rythme de débit de 30 ml/min s'est avéré être un peu lent, étant donné que les produits de décomposition se condensent sur la cellule de mesure du calorimètre, et a donc été augmenté à 60 ml/min; néanmoins, un rythme de débit supérieur à 60 ml/min a entraîné des perturbations et une ligne de base bruyante. Il s'est également avéré nécessaire d'utiliser un couvercle d'évacuation pour permettre le retrait des produits de décomposition de la cellule de mesure du calorimètre; de plus, il a été décidé que l'aspiration locale était nécessaire pour retirer l'huile évaporée de l'atmosphère.

6 Fiabilité de la méthode

La méthode de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage à haute pression pour analyser la stabilité à l'oxydation des huiles de transformateurs s'est avérée montrer une bonne répétabilité entre les cycles effectués trois fois; quelques difficultés ont toutefois été rencontrées avec la reproductibilité de la technique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Comme le montrent les résultats, la répétabilité entre les trois déterminations est bonne. Lorsque les échantillons ont été traités le même jour par le même opérateur, l'écart type entre

les déterminations du temps d'induction de l'oxydation était inférieur à 0,5 min pour les huiles neuves et seulement légèrement supérieur pour l'échantillon d'huile usagée.

Les résultats du Tableau 4 montrent que la répétabilité est généralement bonne entre des échantillons traités sur le même appareil par le même opérateur mais pas le même jour. A TP3 (5 °C/min), cela était vrai pour tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon F, l'huile usagée, qui a montré une divergence plus importante. Au programme de température plus lent, cette variation était légèrement supérieure, jusqu'à 2 min, et 2,5 min pour l'huile usagée. Des cycles isothermiques des échantillons inhibés, B et D, ont montré une variation de 0,6 min et 1,1 min, respectivement, entre des cycles effectués sur différents jours, sans tenir compte des résultats du Jour 1. Ce jour précisément, les résultats du temps d'induction de l'oxydation étaient nettement différents des résultats des deux autres jours, et cela a été répertorié comme une anomalie, qui peut avoir été due à la détérioration des échantillons eux-mêmes, qui sont restés exposés à la lumière de laboratoire pendant un certain temps. On a pensé qu'il y avait de nombreuses raisons expliquant la variation restante. La raison principale peut avoir été le calcul du temps d'induction de l'oxydation, qui s'est avéré prendre en compte des variations allant jusqu'à 2 min. Dans le logiciel Pyris, les tangentes à la courbe de seuil et à la ligne de base sont tracées avec la souris et extrapolées jusqu'au point d'intersection des lignes. Cela dépend de l'endroit où la tangente à la courbe est extraite, et toutes les variations du flux thermique de la ligne de base ou de la forme de la courbe peuvent entraîner une différence relativement importante dans le calcul du temps de seuil. Cela est exacerbé par les lignes de base bruyantes, qui étaient rencontrées avec cette technique, et peut être dû à des variations du débit de gaz ou de la pression, à la volatilité des échantillons, ou à des perturbations provenant des sondes de mesure en fibres de verre dans le couvercle de la cellule de mesure du calorimètre. De façon générale, l'analyse calorimétrique différentielle par balayage est une technique sensible et il est recommandé que les variables telles que le débit de gaz et la pression, le temps d'équilibre et la température et l'humidité de la pièce soient maintenues constantes.

7 Différents instruments

Trente et un échantillons d'huile isolante neuve se composant de 13 huiles inhibées et 18 huiles non inhibées ont été analysés par l'analyse calorimétrique différentielle par balayage à haute pression par trois laboratoires différents. Le premier laboratoire a utilisé la méthode Perkin-Elmer DSC 7. Les échantillons ont été analysés à un taux d'échauffement compris entre 130 °C et 260 °C à 5 °C/min, sous 300 psi d'oxygène. Le deuxième laboratoire a utilisé des instruments d'analyse thermique (TA) de type flux thermique. De l'air a été appliqué à 300 psi à un débit de 60 ml/min et les échantillons ont été analysés de 100 °C à 350 °C à 20 °C/min. Les échantillons ont été traités en double et la température moyenne de début d'oxydation a été calculée. Dans le troisième laboratoire, les échantillons ont été analysés sur un instrument TA, à un taux d'échauffement de 2 °C/min de 130 °C à 210 °C pour les huiles non inhibées et de façon isothermique à 180 °C pour les huiles inhibées, sous 300 psi d'oxygène. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 5a et 5b.

Les résultats des Tableaux 5a et 5b indiquent clairement que les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage obtenus dans les trois laboratoires différents présentent fondamentalement la même tendance lorsque les échantillons ont été analysés dans des conditions différentes et à l'aide d'instruments différents. Une meilleure corrélation a été obtenue pour les laboratoires 1 et 3. Cette corrélation est meilleure pour les huiles non inhibées que pour les huiles inhibées.

8 Interprétation des courbes

La caractérisation des événements thermiques dans le tracé de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage n'est pas simple. Dans de nombreux cas, il a été démontré que la forme particulière des courbes obtenues n'était pas reproductible. Cela peut être dû à des modifications de l'échantillon lui-même, ou à des variables de fonctionnement telles que le taux d'échauffement, le type de bac ou l'instrument utilisé. Par exemple, tous les thermogrammes obtenus avec l'instrument TA ont montré des pics multiples, par rapport aux

pics uniques obtenus avec l'instrument de type Perkin Elmer, pour le même ensemble d'échantillons. Cela peut avoir été dû à des impuretés ou à une réaction des différentes parties de molécules, mais plus vraisemblablement à des facteurs instrumentaux tels que le degré de contact thermique. On a jusqu'à présent estimé que le pic exothermique obtenu dans les thermogrammes des huiles est représentatif de l'oxydation. Cela peut ne pas être le cas et peut être dû à certaines autres réactions exothermiques lorsque l'huile est soumise à des conditions extrêmes de chaleur et d'oxygène. De façon générale, la fusion, les transitions cristallines, la vaporisation et la sublimation sont observées comme des réactions endothermiques, tandis que le durcissement, la cristallisation et la décomposition sont des réactions exothermiques.

9 Conclusion

L'analyse calorimétrique différentielle par balayage à haute température fournit une méthode alternative rapide, simple et fiable. On a constaté que l'analyse calorimétrique différentielle par balayage à haute température pouvait être appliquée à la stabilité à l'oxydation de l'huile minérale isolante non inhibée en mesurant le début de l'exotherme de l'oxydation sous une pression et une température élevées en appliquant une rampe thermique lente. La taille de l'échantillon et le taux d'échauffement ont un impact sur le temps de seuil et on a constaté que la technique était sensible à toute variation du taux de refroidissement, du débit de gaz ou des variables d'étalonnage. La méthode est capable de distinguer les huiles inhibées des huiles non inhibées. La répétabilité de la méthode est acceptable et, si des précautions sont prises, des résultats reproductibles peuvent être obtenus et le temps de seuil s'avérer être en corrélation avec la période d'induction mesurée dans la CEI 61125 existante. Cependant, la relation entre le temps de seuil thermique et les autres caractéristiques physiques de l'huile était médiocre. Le type et la fabrication du matériel de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage ont une influence sur les résultats.

Tableau 1 – Temps d'induction de l'oxydation des échantillons d'huile à différents programmes de températures

Programme de température	Temps d'induction de l'oxydation (OIT) en minutes					
	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D	Echantillon E	Echantillon F
TP1 165 °C	ND	ND	ND	46,88	ND	ND
TP1 170 °C	ND	ND	ND	41,76	ND	ND
TP1 175 °C	ND	33,96	ND	30,52	ND	ND
TP1 180 °C	ND	22,37	ND	21,12	ND	ND
TP2	17,78	19,35	16,73	19,03	17,95	17,20
TP3	12,21	19,36	10,78	18,18	14,55	11,17
TP4	23,13	37,06	19,82	33,22	30,15	26,81
TP1 = isotherme à 165 °C, 170 °C, 175 °C et 180 °C TP2 = 25 °C – 260 °C à 10 °C/min, maintien pendant 10 min à 260 °C TP3 = 130 °C – 180 °C à 5 °C/min, 180 °C – 210 °C à 2 °C/min TP4 = 130 °C – 180 °C à 2 °C/min, 180 °C – 210 °C à 1 °C/min ND = le seuil du pic n'est pas clairement détectable dans le thermogramme Le temps d'induction de l'oxydation est donné comme une moyenne des cycles effectués trois fois.						

Tableau 2 – Temps d'induction de l'oxydation des échantillons d'huile pour différentes masses d'échantillons

Masse de l'échantillon mg	Temps d'induction de l'oxydation (OIT) en minutes					
	Echantillon A			Echantillon B		
1	24,32	24,11	24,16	30,95	31,58	30,63
4	24,21	24,11	24,12	35,00	35,74	35,07
10	24,18	25,77	26,93	40,61	40,31	40,44

Tableau 3 – Répétabilité du temps d'induction de l'oxydation par PDSC

	Temps d'induction de l'oxydation (OIT) en minutes					
	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D	Echantillon E	Echantillon F
Cycle 1	12,51	19,45	10,76	18,16	14,43	10,72
Cycle 2	12,44	19,34	10,68	18,24	14,74	11,92
Cycle 3	11,67	19,29	10,89	18,14	14,49	10,86
Moyenne	12,21	19,36	10,78	18,18	14,55	11,17
Ecart type	0,5	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,7

Tableau 4 – Reproductibilité du temps d'induction de l'oxydation par PDSC

Programme de température	Temps d'induction de l'oxydation (OIT) en minutes					
	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D	Echantillon E	Echantillon F
Jour 1 / TP3	12,21	19,36	10,78	18,18	14,55	11,17
Jour 2 / TP3	12,10	19,66	9,89	18,31	14,26	14,82
Moyenne	12,16	19,51	10,34	18,25	14,41	13,00
Ecart type	<0,1	0,2	0,6	0,1	0,2	2,6
Jour 1 / TP4	23,13	37,06	19,82	33,22	30,15	26,81
Jour 2 / TP4	24,15	35,27	20,67	32,88	27,63	23,21
Moyenne	23,64	36,17	20,25	33,05	28,89	25,01
Ecart type	0,7	1,3	0,6	0,2	1,8	2,5
Jour 1 / TP1 (175 °C)	ND	14,82	ND	6,66	ND	ND
Jour 2 / TP1 (175 °C)	ND	33,15	ND	30,52	ND	ND
Jour 3 / TP1 (175 °C)	—	33,96	—	28,99	—	—
Moyenne	—	33,56	—	29,76	—	—
Ecart type	—	0,6	—	1,1	—	—

Tableau 5a – Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage analysés dans différents laboratoires – Huile non inhibée

Référence de l'échantillon	OIT, min. Lab 1	OIT, min. Lab 2	OIT, min. Lab 3
9503.023U	12,53	219,3	31,92
9503.476U	12,55	210,7	33,65
9503.479U	14,53	218,3	37,39
9503.484U	11,02	203,5	29,13
9503.491U	12,28	205,4	33,29
9504.121U	11,34	204,7	29,80
9504.123U	13,88	229,6	36,06
9504.133U	10,25	204,5	28,09
9505.081U	12,84	212,0	35,87
9505.082U	15,44	233,4	38,55
9505.170U	14,50	284,7	41,60
9505.182U	12,70	210,5	33,97
9505.304U	13,66	216,2	36,98
9505.305U	11,01	202,7	29,50
9505.306U	11,98	208,9	32,05
9506.115U	11,46	208,3	30,30
9511.122U	10,13	205,3	26,85
9511.125U	10,68	213,1	26,40

Tableau 5b – Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle par balayage analysés dans différents laboratoires – Huile inhibée

Référence de l'échantillon	OIT, min. Lab 1	OIT, min. Lab 2	OIT, min. Lab 3
9503.4891	15,10	231,8	21,27
9504.1201	15,39	229,7	25,86
9504.1241	14,82	230,3	20,03
9505.0801	15,92	225,8	40,99
9505.0841	15,49	236,8	22,22
9505.3071	14,75	232,5	20,56
9505.3091	14,85	232,5	16,63
9507.1811	14,27	229,9	17,80
9510.2031	15,61	228,6	37,36
9511.1241	14,83	232,5	22,32

Bibliographie

CEI 61125:1992, *Isolants liquide neufs à base d'hydrocarbures – Méthodes d'essai pour évaluer la stabilité à l'oxydation*

ISBN 2-8318-9103-5



9 782831 891033

ICS 29.040.10
