MÁSTER EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS NUEVOS MATERIALES

DETECCIÓN DE SULFURO DE COBRE DEPOSITADO SOBRE PAPEL DE ARROLLAMIENTO EN TRANSFORMADORES ELÉCTRICOS

Francisco Rodríguez Padial

Dirigido por:
Miguel Ángel Castro Arroyo

AGRADECIMIENTOS

"Para conocer bien un rebaño hace falta ser una oveja"
Albert Einstein

"Para conocer un transformador hay que ser aceite aislante"

Mi mas sincero agradecimiento a mi director Miguel Angel Castro Arroyo por ser un gran apoyo en la finalización del trabajo, a Manuel Jiménez Melendo y Cristina Vaquero por su inestimable y abnegada ayuda para los análisis de microscopía, a mis compañeros Alberto y Santi porque han estado ahí apoyándome, a Patricia Aparicio por su empeño en que todo esto saliera bien, a Agustin Cota por ser un gran apoyo moral, a todo el personal del laboratorio de LUSEND sin los que no se podría haber hecho este trabajo, al personal del CITIUS por su colaboración y a todo aquel que me tendió una mano cuando me estaba hundiendo.

Francisco Rodríguez Padial

1. TABLA DE CONTENIDOS

1. TABLA DE CONTENIDOS..... 1
2. RESUMEN..... 2
3. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS..... 3
4. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA..... 7
5. EXPERIMENTAL..... 9
   - MATERIALES..... 9
   - DESARROLLO EXPERIMENTAL.....11
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 13
7. CONCLUSIONES.....26
8. BIBLIOGRAFÍA..... 27

2. RESUMEN DEL TRABAJO

En el presente trabajo se ha examinado la validez del método propuesto por la Comisión Electrotécnica Internacional para la detección de azufre corrosivo, o potencialmente corrosivo, en aceites dieléctricos de transformadores, a partir de la identificación de partículas de sulfuro de cobre depositadas sobre los papeles de arrollamiento que cubren las láminas metálicas de cobre. Para ello, se ha realizado un estudio sistemático mediante el empleo del procedimiento descrito por la citada Comisión, basado en medidas de microscopía electrónica de barrido, y se ha comparado con medidas adicionales obtenidas mediante esta técnica y mediante microfluorescencia de rayos X. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la dificultad del procedimiento, que responsabiliza el resultado del análisis a la inspección de una zona muy restringida de su superficie, del orden de centenas de micras cuadradas. Se concluye la necesidad de revisar el mismo y se indica la ventaja adicional que presentan medidas complementarias de microfluorescencia de rayos X para este fin.

3. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El trabajo expuesto en este Memoria se encuadra dentro del Proyecto de Investigación titulado "diagnóstico y erradicación de azufre corrosivo en aceites dieléctricos", el cual se desarrolla en colaboración entre el Laboratorio conjunto LUSEND (Universidad de Sevilla - ENDESA INGENIERÍA) y cinco Grupos de Investigación de la Universidad de Sevilla, de referencias PAIDI FQM-102, FQM-134, FQM-212, FQM-294 y FQM-342[1]. El objetivo general del proyecto consiste en la determinación del mecanismo de reacción asociado el proceso conocido como reacción del azufre corrosivo. Se incluye, a continuación, una breve descripción de los antecedentes necesarios para una adecuada comprensión de este trabajo y una correcta ubicación del mismo, dentro del Proyecto general.

La mayoría de los transformadores instalados en los sistemas de suministro y distribución de energía eléctrica en el mundo se hallan rellenos de aceites minerales dieléctricos, los cuales actúan como medio aislante a la conductividad eléctrica del medio, de una parte, y como disipadores eficaces de calor, de otra.

Estos aceites, cuya producción anual, sólo en los Estados Unidos, supera los 400 millones de litros, se obtienen a partir del refinado de una fracción de hidrocarburos durante el proceso de destilación de los crudos del petróleo, siendo actualmente preparados por una gran variedad de compañías y a través de diferentes tecnologías, lo cual confiere una enorme variedad a la composición de estos aceites[2]. Dada la imposibilidad práctica de analizar, de modo sistemático, la gran variedad de especies presentes en cada tipo de aceite, se han elaborado unas especificaciones estándares que deben cumplir los aceites minerales aislantes (ASTM D3487-88).

Junto a los componentes mencionados, los aceites minerales presentan contaminantes en diferentes proporciones, los cuales pueden clasificarse, de acuerdo con su composición, en cuatro grandes grupos: olefinas, que reaccionan con el ambiente produciendo compuestos no deseados; compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno o azufre, que suministran inestabilidad oxidativa; sulfuros, disulfuros y mercaptanos que reaccionan con el cobre; ácidos orgánicos, que reaccionan con componentes de los transformadores y reducen la tensión interfacial; y moléculas polares – alcoholes, aldehídos y cetonas – que se oxidan a ácidos orgánicos[3].

Entre los efectos adversos que la presencia de contaminantes pueden provocar, la presencia de azufre corrosivo ha recibido una especial atención en los últimos años, debido a la aparición, desde el año 2000, de un conjunto de accidentes en transformadores localizados principalmente en Brasil y Sudáfrica. De acuerdo con los datos presentados en la reunión del "IEEE/PES Transformers Committee", celebrada en otoño de 2005, se han detectado más de 25 accidentes en transformadores de alta potencia, la mayoría de los cuales se produjeron en unidades con un tiempo de uso inferior a los 7 años y no presentaron signos indicadores del problema hasta la aparición de los efectos irreversibles[4].

Se define, de acuerdo con el documento ASTM D2864, el azufre corrosivo como la presencia de compuestos de azufre y/o azufre elemental en aceites minerales aislantes que pueden causar corrosión de ciertos metales, tales como el cobre y la plata. Se observa, en estos casos, la deposición de compuestos de sulfuro de cobre tanto sobre el papel de arrollamiento aislante como sobre las láminas

metálicas de cobre, lo cual conduce a una reducción de las propiedades dieléctricas del medio. Los accidentes examinados ponen de manifiesto que se produce una reacción con el cobre, la cual no requiere para su desarrollo altas temperaturas, aunque el calor produce efectos más pronunciados. Asimismo, la reacción se ha observado, de modo más pronunciado, en sistemas cerrados[5].

Las conclusiones adoptadas en la citada reunión pueden resumirse en los siguientes tres puntos:

- En todos los accidentes detectados se encontraron compuestos de azufre, aunque el/los compuesto/s responsables de esta reacción aún no han sido identificados y se considera que cantidades tan baja como 1 ppm de azufre elemental puede ser suficiente para producir corrosión sobre el cobre.
- Los signos observados más evidentes del desarrollo del proceso corrosivo incluyen cambio en el color de las láminas de cobre y del papel de arrollamiento y la identificación de sulfuro de cobre (I) depositado sobre ambas superficies. Se considera un tema abierto el desarrollo de métodos de diagnóstico que evalúen tanto el grado de contaminación como la reducción ocasionada en las propiedades aislantes.
- Aunque se están estudiando la acción de diferentes inhibidores y pasivadores de la reacción, no existe en la actualidad una formulación óptima que garantice la eliminación del problema.

Dentro del proyecto general, se han identificado tres objetivos específicos. Este trabajo se halla englobado dentro de las tareas propuestas para satisfacer el primero de éstos. Este objetivo consiste en la "elaboración de un mapa de impacto de los transformadores de ENDESA en España". Se plantea desarrollar un procedimiento analítico que permita, a través de un trabajo multidisciplinar, la identificación tanto de la presencia de especies reactivas en los aceites minerales tratados como la deposición incipiente de especies sulfuros sobre las superficies sólidas de los conductores y aislantes sólidos. Ello producirá la detección precoz de los transformadores en los que se haya iniciado la reacción y su posterior tratamiento antes de la aparición de daños irreversibles.

Dentro de este objetivo, este trabajo se encuadra en la acción titulada "Propuesta de incorporación de ensayos a la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC)

que permitan una detección eficaz de partículas de sulfuro de cobre sobre el cobre metálico y/o el papel de arrollamiento".

Actualmente, existe una propuesta del IEC, proyecto número IEC 62535, titulado "Líquidos aislantes – Método de análisis para la detección de azufre potencialmente corrosivo en aceites dieléctricos nuevos y usados"[6]. En este documento, dentro de su Anexo B, se describe un método de análisis para la detección de sulfuro de cobre sobre el papel de arrollamiento mediante el empleo de microscopía electrónica de barrido – espectrometría de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX) que determinan los objetivos concretos del presente trabajo y que se exponen a continuación:

1) Aplicar la citada norma a un conjunto seleccionado de casos que incluyan análisis de compuestos de referencia bien caracterizados.
2) Comparar el tipo de información obtenida a partir de este procedimiento con los resultados de otra técnica complementaria, como la microfluorescencia de rayos X.
3) Identificar las limitaciones del procedimiento y emitir un informe sobre el mismo para la IEC.

4. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

De acuerdo con los antecedentes presentados y con el propósito de alcanzar los objetivos propuestos se enuncian las dos hipótesis del presente trabajo y se propone una metodología viable que permita validar los mismos.

La **primera hipótesis** considera que el procedimiento propuesto por la IEC para la detección de sulfuro de cobre sobre el papel de arrollamiento mediante el empleo de microscopía electrónica de barrido – espectrometría de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX), basado en el análisis de cinco partículas de elevado contraste, puede suministrar resultados erróneamente negativos, dado que no se realiza una búsqueda exhaustiva de la superficie. La **segunda hipótesis** propone que resultados EDX procedentes de mayores superficies de muestras, como los obtenidos en equipos de microfluorescencia de Rayos X, deben suministrar informaciones más adecuadas para los propósitos últimos del procedimiento.

Para ello, se ha desarrollado una metodología que consta de la realización de las siguientes actividades:

1) Caracterización microestructural y composicional del papel de arrollamiento inicial y tras una contaminación con sulfuro de cobre. Incluye los siguientes apartados:
    a. Obtención y tratamiento de las muestras
    b. Análisis mediante EDX/SEM
    c. Análisis mediante mXRF

2) Análisis sistemáticos, siguiendo el procedimiento propuesto por la IEC, de un extenso número de muestras problemas y estudio complementario a través de mXRF. Se desglosa en los siguientes apartados:
    a. Recepción de muestras desde el laboratorio conjunto LUSEND.
    b. Análisis mediante EDX/SEM
    c. Análisis mediante mXRF

3) Acotación de los límites de aplicación del procedimiento Se divide en:
    a. Identificación de casos ilustrativos con resultados no coincidentes por ambas técnicas.
    b. Estudio complementario de ambas medidas. Ensayos adicionales.
    c. Elaboración del informe para la IEC.

5. EXPERIMENTAL

MATERIALES

La totalidad de los experimentos realizados se ha llevado a cabo sobre papeles de arrollamiento empleados en el aislamiento de las láminas conductoras de cobre en los transformadores eléctricos. Estos papeles se han empleado tal como se recibieron, sin tratamiento alguno, o tras tratamientos de contaminación, bien siguiendo los procedimientos incluidos en las normas internacionales que describen tratamientos de simulación de efectos, bien impregnándose con sulfuro de cobre comercial, siguiendo la descripción de la norma IEC 60554-3-1.

El papel empleado se ha manufacturado a través del proceso Kraft[7] y posee las especificaciones contempladas en la norma IEC 60554-3-1, que incluyen: densidad entre 0.70 y 0.85 gr/cm^3, espesor entre 0.060 y 0,100 mm, permeabilidad al aire tipo M ó H, conductividad eléctrica menor de 4 mS/m y ausencia total de nitrógeno libre.

Sulfuro de cobre (I) (Cu_2S, CAS: 22205-45-4) se ha adquirido a través de Sigma-Aldrich, 99% de pureza, y fue empleado sin posterior tratamiento.

El aceite dieléctrico y las láminas de cobre metálicas empleados en los tratamientos de envejecimiento han sido suministrado por el Laboratorio LUSEND y seleccionado dentro de los actualmente contenidos en los transformadores de la red eléctrica española.

La preparación de cada tipo de muestra se realizó a través de una de las siguientes tres actuaciones:

1) Un conjunto de medidas se realizaron sobre las muestras de papel entregadas por el suministrador, tal como fueron recibidas. Estos ensayos corresponden a la sección "Caracterización microestructural y composicional del papel comercial", del apartado "Resultados y Discusión".

2) Una segunda batería de medidas se realizaron sobre muestras de papel tratadas mediante un proceso de contaminación basado en la deposición física de sulfuro de cobre pulverulento con la ayuda de una espátula, tal como se describe en la norma IEC 60554-3-1. Estos ensayos corresponden a la sección "Caracterización microestructural y composicional del papel contaminado con sulfuro de cobre", del aparatado "Resultados y Discusión".

3) Finalmente, el tercer conjunto de medidas se realizó sobre un total de más de cien muestras problemas. Estas muestras se dispusieron en viales de vidrio para cromatografía, dispuestas de manera envolvente sobre láminas de cobre metálico y sumergidas en el aceite dieléctrico, de acuerdo con lo establecido en la norma IEC 60554-3-1. Los sistemas se calentaron en un horno a 150º C, durante 72 horas.
   En la sección "Caracterización microestructural y composicional de muestras problemas: un caso ilustrativo", del apartado "Resultados y Discusión", se incluyen resultados correspondiente a una muestra que, de una parte, permite alcanzar las conclusiones principales de este trabajo y,

de otra, suministra una extensión de esta Memoria acorde a los créditos establecidos en la normativa actual.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las medidas SEM se realizaron en el equipo JEOL 6460 LV, del Servicio General de Investigación de Microscopía de CITIUS (Universidad de Sevilla), equipado con detector de electrones retrodispersados y sistema de microanálisis EDX INCAx (Oxford Instruments)

La obtención de medidas (imágenes y análisis composicionales) se realizó a través de dos procedimientos diferentes:

1) En primer lugar, todas las muestras problemas analizadas fueron estudiadas siguiendo el procedimiento descrito en la norma IEC 60554-3-1. Para ello, las muestras se montaron sobre porta de nylon aislante y se pegaron con cinta adhesiva de doble cara de carbón. El equipo se configuró con detector de electrones retrodispersados; condiciones de bajo vacío (30 Pa), que evita metalizar las muestras, de una parte, e impide que se queme el papel al incidir el haz de electrones, de otra; distancia de trabajo de 10-12 mm; tamaño de spot de 58-62 µm; y tiempo de medida EDX 80 s.

   Se realiza, a continuación, un calibrado con una muestra de cobre puro y, tras éste, se procede a validar la calibración mediante el empleo de muestras patrón de papel impregnado de Cu_2S, donde las proporciones de cada elemento deben de ser las estequiométricas (nº átomo Cu/nº de átomo S= 2).

   Finalmente, se procede al análisis de las muestras problemas. Se selecciona, para ello, áreas cuadradas de unos 420 µm de lado y se identifican partículas brillantes de la imagen asociadas a elementos más pesados. Se procede a magnificar entre tres y cinco de estas zonas y a proceder a su análisis composicional mediante el empleo de EDX.

   De acuerdo con la norma, un análisis positivo debe suministrar señales inequívocas de cobre y azufre en un cociente estequiométrico entre 1,5:1 y

2,5:1 y con cantidades mínimas de 2 átomos por ciento de azufre y 4 átomos por ciento de cobre en un número suficientemente claro de casos. Para ello, resultados de 5 positivos y de 4 positivos y 1 negativo se consideraron positivos, resultados de 5 negativos y de 4 negativos y 1 positivo se consideraron negativos. Resultados 3 positivos y 2 negativos, o 3 negativos y 2 positivos, fueron tomados como inciertos y el análisis fue repetido.

2) En segundo lugar, las muestras comerciales y las contaminadas con sulfuro de cobre pulverulento fueron analizadas mediante procedimientos convencionales de caracterización microestructural y composicional y se valoró tanto la forma y disposición de las diferentes partículas del material como su composición por área y de manera puntual.

MICROFLUORESCENCIA DE RAYOS X (mXRF)

Las medidas mXRF se obtuvieron en el equipo EAGLE III (EDAX) del Servicio General de Investigación de Rayos X de CITIUS (Universidad de Sevilla), dotado de un tubo de rayos X de rodio, óptica monocapilar de 300 micras, cámara CCD con posibilidad de 10/100 aumentos y un detector Si(Li) de 80 mm^2.

El procedimiento de obtención de medidas consta de dos apartados: en primer lugar, se procede a la colocación de las muestras, las cuales se ajustan a la mesa portamuestras con papel adhesivo y, una vez realizado el vacío sobre la cámara de muestras, se procede al enfoque de las mismas con la ayuda de la cámara CCD (100 aumentos). En segundo lugar, se procede a la obtención de los resultados. Para ello, se acondiciona el tubo (40 kV y "autocps" -intensidad para un tiempo muerto del 25 %-) y se definen los elementos a analizar (S, Cu y Ca). Finalmente, a través de función "montage" se seleccionan las áreas a analizar (de aproximadamente 0,5 cm^2), se elige la resolución de mapa, de 30 X 25 puntos , y se obtienen los correspondientes resultados, empleando análisis automatizados mediante el uso de la rutina de cuantificación de parámetros fundamentales.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL DEL PAPEL COMERCIAL

La Figura 1 muestra una micrografía representativa del papel comercial kraft sin tratamiento alguno. Con la magnificación mostrada, la microestructura del material se halla compuesta por una disposición irregular de fibras, asociadas a las estructuras celulósicas propias del papel, de diferente tamaño y grosor, la cual está en consonancia con descripciones previas de la bibliografía[8]. Mientras el conjunto de fibras mencionado muestra un grado de brillo razonablemente homogéneo, pueden apreciarse partículas de mayor brillo, distribuidos por toda la micrografía, posiblemente asociadas a composiciones con elementos más pesados que los propios de la red celulósica.

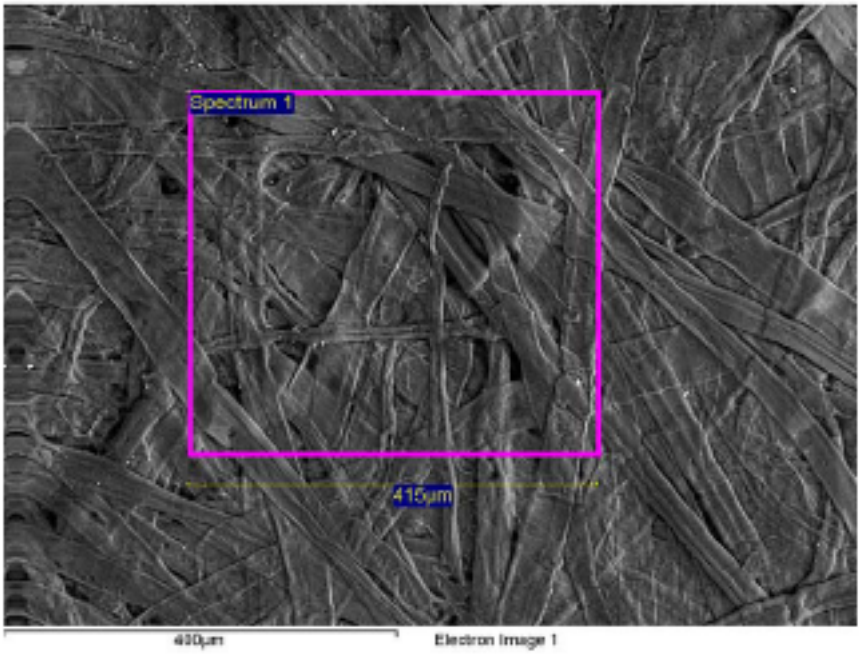

Fig. 1. Micrografía SEM obtenida a partir de una muestra de papel kraft comercial sin tratamiento previo. El cuadrilátero seleccionado se empleó para la obtención de un análisis composicional mediante EDX (Figura 2)

Se incluye en la Figura 2 el espectro obtenido correspondiente al análisis composicional del área marcado en la Figura 1. Puede observarse la identificación de picos característicos de los elementos carbono, oxígeno y calcio. Mientras que la presencia de carbono y oxígeno está directamente ligada a la composición química del precursor celulósico, la presencia de calcio se asocia al tratamiento industrial correspondiente a su manufactura. En el caso de que existan elementos más pesados, el tipo de análisis empleado, de área, debe ser responsable de la disminución de la concentración de los mismos por debajo del límite de detección del método.

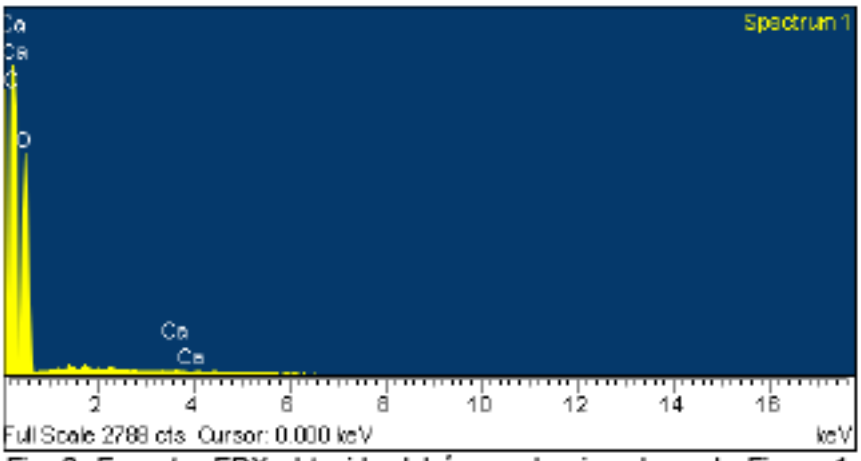

Fig. 2. Espectro EDX obtenido del área seleccionado en la Figura 1, correspondiente a una muestra comercial de papel kraft no tratada.

Con el propósito de examinar la composición química de las partículas más brillantes observadas en la Figura 1, se incluye en la Figura 3 una micrografía de una zona ampliada de la misma, junto a los espectros EDX puntuales correspondientes a tres partículas.

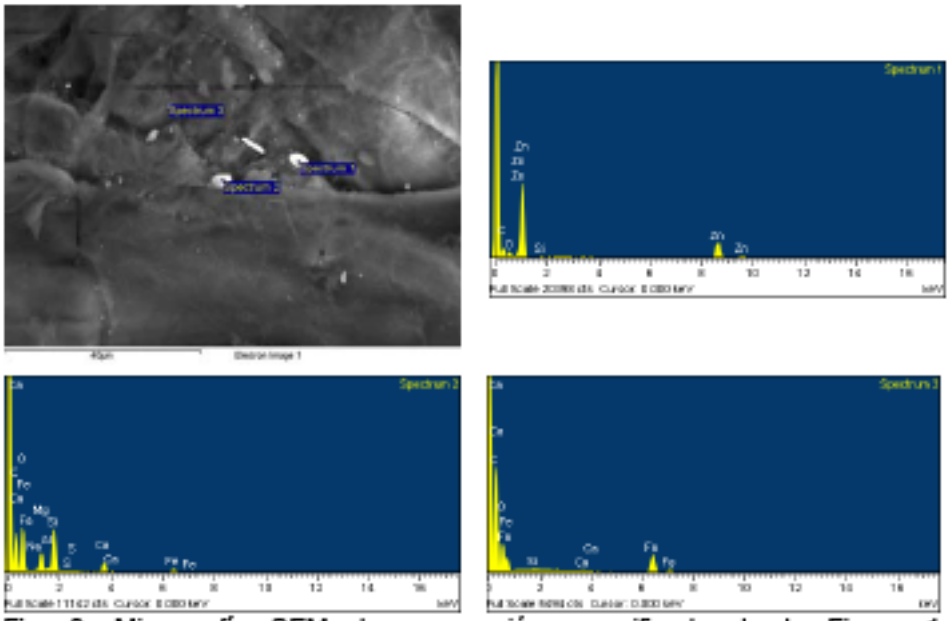

Fig. 3. Micrografía SEM de una región magnificada de la Figura 1, correspondiente a un papel comercial kraft no tratado previamente, y espectros obtenidos de los análisis EDX puntuales realizados sobre las posiciones indicadas en la micrografía SEM.

Puede observarse, de los datos composionales mostrados en la Tabla 1 y extraídos de los espectros incluidos en la Figura 3, que la composición de estas partículas es muy diversa y su presencia puede ser debida, bien al proceso de obtención industrial del papel, bien a contaminaciones posteriores durante el proceso de manipulación del mismo.

Tabla 1. Composiciones atómicas y en peso obtenidas para los tres análisis puntuales de la Figura 3

Átomo	Punto #1		Punto #2		Punto #3	
	% peso	% atom.	% peso	% atom.	% peso	% atom.
C	36,80	66,29	39,73	50,00	58,00	69,26
O	12,47	16,86	44,36	41,91	31,08	27,86
Si	0,14	0,11			0,19	0,10
Zn	50,58	16,74				
Na			0,52	0,34		
Mg			3,73	2,32		
Al			0,51	0,28		
Si			7,02	3,78		
S			0,09	0,04		
Ca			2,19	0,82	0,22	0,08
Fe			1,86	0,50	10,50	2,70

En resumen, la caracterización SEM/EDX del papel comercial kraft no tratado muestra una estructura fundamentalmente formada de fibras celulósicas, compuestas de materia orgánica y calcio, y un conjunto heterógeneo de pequeñas partículas que poseen elementos más pesados de muy diversa naturaleza.

La Figura 4 muestra la imagen capturada con la cámara CCD instalada en el equipo de mXRF. La imagen suministra una observación visual de la apariencia de los papeles comerciales empleados. No es apreciable en esta imagen ni la microestructura fibrosa observada a partir de SEM, ni la existencia de las pequeñas partículas de heterogénea composición identificadas.

Fig. 4. Fotografía obtenida con la cámara CCD del equipo mXRF correspondiente a un papel comercial kraft no tratado previamente.

El espectro EDX obtenido a partir del análisis de una superficie aleatoria de la muestra, de una superficie de unos 0,5 cm², se muestra en la Figura 5. Puede observarse el buen acuerdo existente entre este resultado y el adquirido mediante SEM/EDX, a partir un análisis de área (Figura 2).

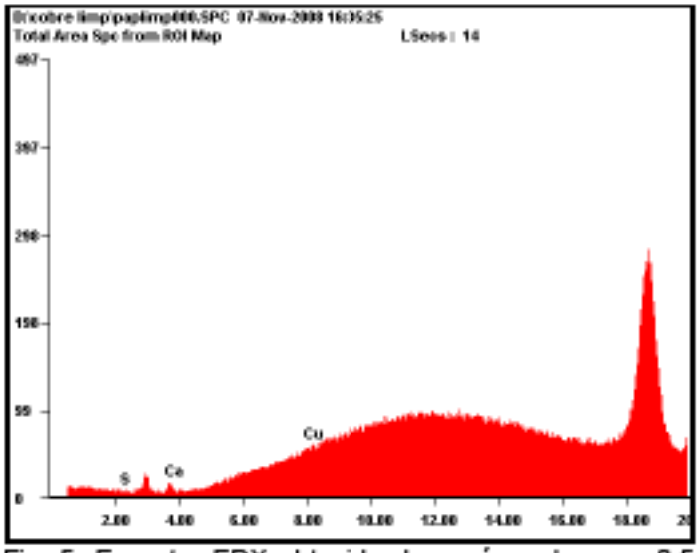

Fig. 5. Espectro EDX obtenido de un área de unos 0,5 cm², correspondiente a la muestra comercial de papel kraft no tratada mostrada en la Figura 4

De una parte, el procedimiento de obtención de las señales EDX sólo permiten mostrar picos característicos de elementos con $Z \geq 11$. Por ello, no se observan las señales correspondientes al material celulósico. De otra parte, es observable, al igual que en la Figura 2, la señal correspondiente al calcio. Finalmente, se ha incluido en la Figura las posiciones en las que aparecen las señales de azufre y cobre, con el propósito de poner de manifiesto la carencia de estos elementos en el papel comercial no tratado.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL DEL PAPEL CONTAMINADO CON SULFURO DE COBRE

La Figura 6 muestra una micrografía SEM de una muestra de papel kraft contaminada con sulfuro de cobre, con una magnificación igual a la mostrada, en la Figura 1, para la muestra de papel kraft no tratado. A la microestructura descrita en el caso anterior, compuesta de un entramado irregular de fibras celulósicas, aparecen una cantidad muy considerable de partículas brillantes, posiblemente debido a la contaminación de sulfuro de cobre.

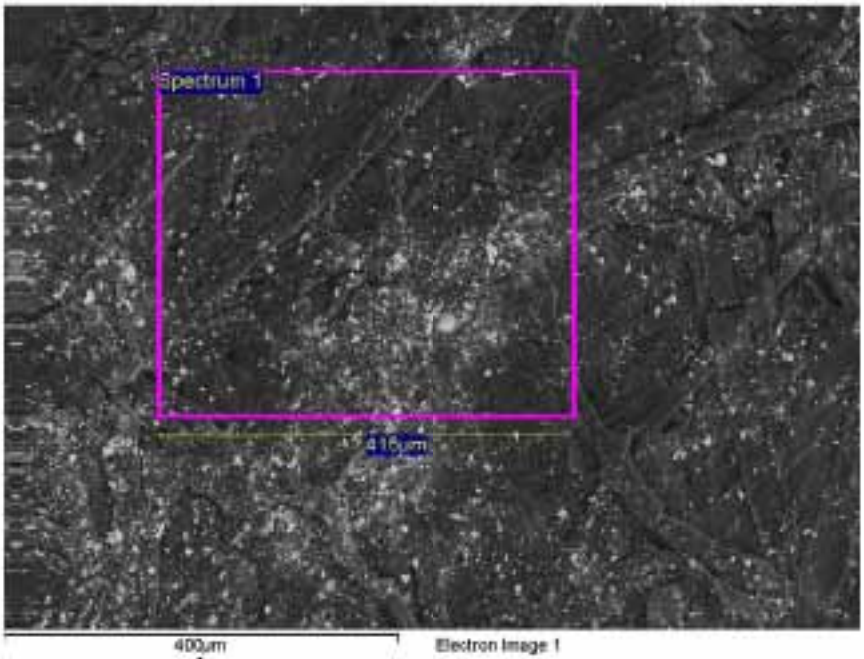

Fig. 6. Micrografía SEM obtenida a partir de una muestra de papel kraft comercial contaminado con sulfuro de cobre. El cuadrilátero seleccionado se empleó para la obtención de un análisis composicional mediante EDX (Figura 7)

La Figura 7 muestra el espectro obtenido correspondiente al análisis composicional del área marcado en la Figura 6. En este caso, junto a la identificación de los picos característicos de la materia celulósica, elementos carbono y oxígeno, y a la presencia de picos característicos del elemento calcio, procedente del procedimiento de fabricación, se pueden observar nítidamente picos característicos de los elementos azufre y cobre, procedentes del proceso de contaminación. En este caso, por tanto, el número de partículas brillantes y la homogeneidad composicional de las mismas, formadas por sulfuro de cobre, causan la aparición de las señales características de los componentes de estas partículas.

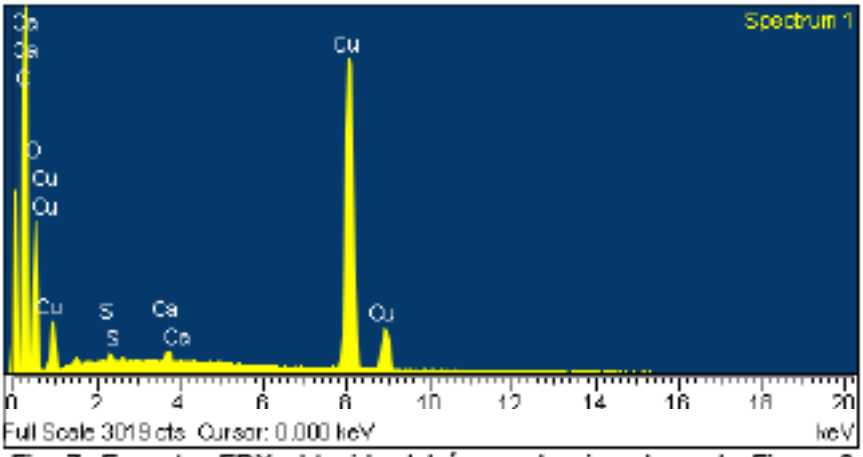

Fig. 7. Espectro EDX obtenido del área seleccionada en la Figura 6, correspondiente a una muestra comercial de papel kraft contaminada con sulfuro de cobre

Una cuantificación del espectro mostrado se incluye en la Tabla 2. Los datos mostrados están de acuerdo con la interpretación cualitativa mencionada.

Tabla 2. Composiciones atómicas y en peso obtenidas a partir del espectro de la Figura 7

Átomo	% peso	% atom.
C	24,65	36,19
O	8,35	9,21
S	10,02	13,97
Ca	1,33	1,48
Cu	55,65	39,15

Siguiendo la misma metodología empleada para la muestra comercial no tratada, se procede, a continuación, a examinar la composición de las partículas brillantes de la Figura 6. La Figura 8 presenta una micrografía de una zona ampliada de la Figura 6 y los espectros composicionales puntuales EDX obtenidos a partir de tres partículas.

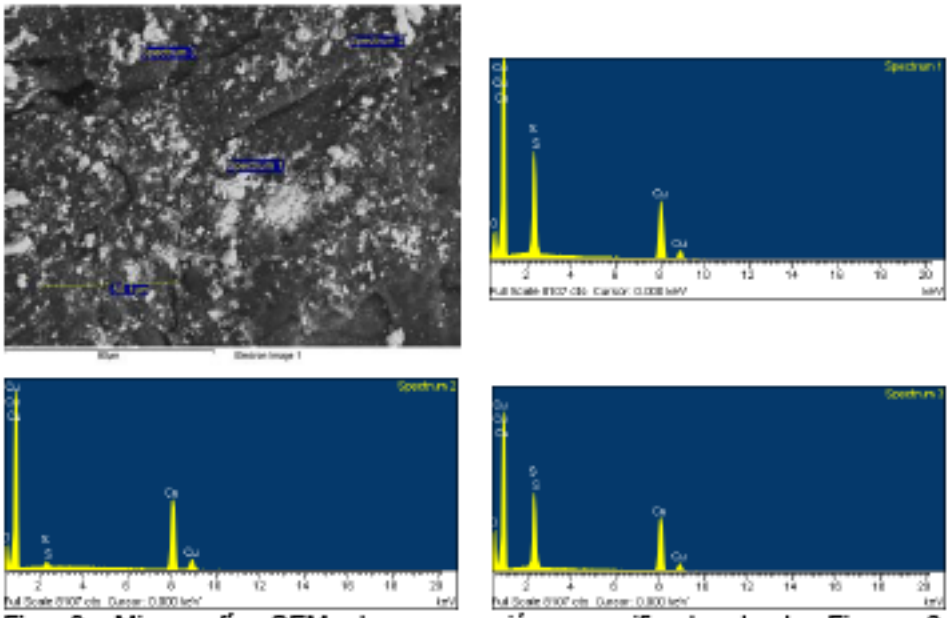

Fig. 8. Micrografía SEM de una región magnificada de la Figura 6, correspondiente a un papel comercial kraft contaminado con sulfuro de cobre, y espectros obtenidos de los análisis EDX puntuales realizados sobre las posiciones indicadas en la micrografía SEM.

Puede observarse la identificación principal de los picos característicos de carbono, oxígeno, azufre y cobre, de una parte, y una heteregoneidad en la relación de intensidades de los picos procedentes de cada análisis puntual, de otra. Se incluye, en la Tabla 3, los análisis cuantitativos obtenidos a partir de estos espectros.

Tabla 3. Composiciones atómicas y en peso obtenidas para los tres análisis puntuales de la Figura 8

	Punto #1		Punto #2		Punto #3	
Átomo	% peso	% atom.	% peso	% atom.	% peso	% atom.
C	31,58	57,66	23,78	51,81	25,93	47,96
O	14,13	19,37	13,44	21,99	21,93	30,45
S	12,47	8,53	0,84	0,69	9,76	6,77
Cu	41,82	14,43	61,93	25,51	42,38	14,82

La Figura 9 muestra una imagen captada con la cámara CCD del equipo mXRF, a partir de la muestra de papel kraft contaminada con sulfuro de cobre. Puede observarse una coloración más oscura que la correspondiente al papel no tratado y la aparición de numerosas motas de color marrón muy oscuro.

Fig. 9. Fotografía obtenida con la cámara CCD del equipo mXRF correspondiente a un papel comercial kraft contaminado con sulfuro de cobre.

El espectro EDX obtenido a partir del análisis puntual de la muestra, de la zona marcada en con una circunferencia roja, se muestra en la Figura 10. Puede observarse, de nuevo, el buen acuerdo existente entre este resultado y el adquirido mediante SEM/EDX.

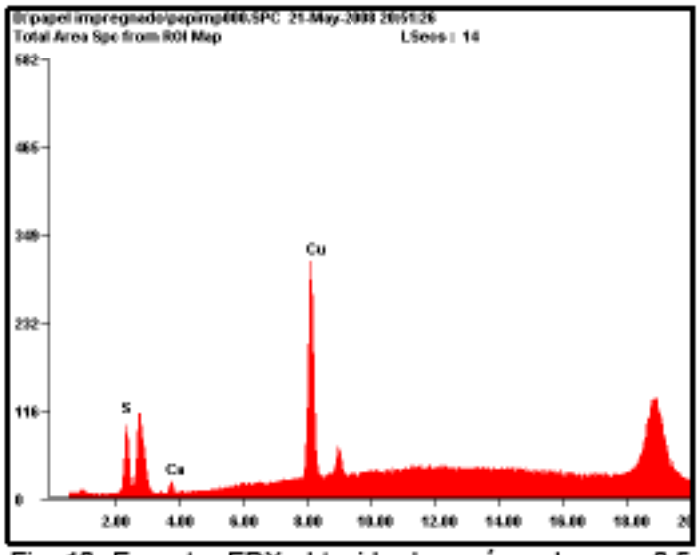

Fig. 10. Espectro EDX obtenido de un área de unos 0,5 cm^2, correspondiente a la muestra comercial de papel kraft contaminado con sulfuro de cobre de la Figura 9.

Se incluye, en la Tabla 4, los resultados cuantitativos de la composición procedente del espectro anterior:

Tabla 4. Composiciones atómicas y en peso obtenidas a partir del espectro de la Figura 10

Átomo	% peso	% atom.
S	40,47	55,51
Ca	8,14	8,93
Cu	51,39	35,56

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL DE MUESTRAS PROBLEMAS: UN CASO ILUSTRATIVO

Tal como ha quedado expresado en la sección "Experimental", se ha procedido al análisis sistemático de numerosas muestras procedentes de transformadores ubicados a lo largo de la red eléctrica española, siguiendo el procedimiento

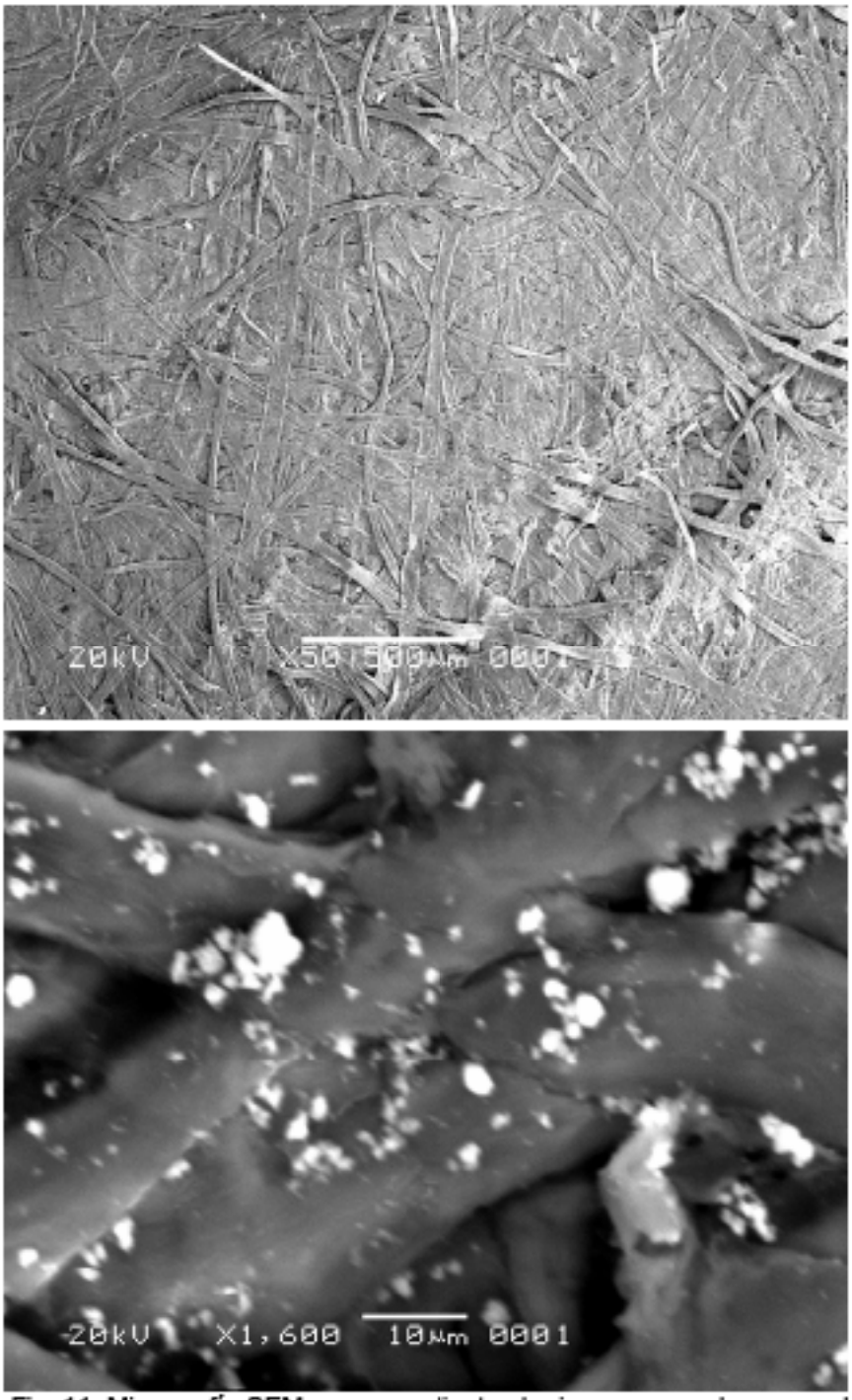

Fig. 11. Micrografía SEM correspondiente al primer ensayo de un papel comercial kraft envejecido problema (arriba) y micrografía SEM amplificada donde se han seleccionado cinco partículas para los análisis EDX puntuales (abajo).

descrito en la norma IEC 60554-3-1. Se presentan, a continuación, los resultados obtenidos a partir de una muestra, de referencia 200805200, que se considera un caso ilustrativo para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo.

La Figura 11 muestra las micrografías EDX correspondientes al primer ensayo, de acuerdo con la norma IEC 60554-3-1, realizado a la muestra seleccionada. Se presentan en la Tabla 5 los resultados obtenidos tras realizar el análisis de cinco partículas brillantes.

Tabla 5. Resultados del análisis realizado de acuerdo con la norma IEC 60554-3-1 para la muestra de la Figura 11.

Muestra	Espectro	Cu (átomo%)	S (átomo%)	Cu/S	Presencia Cu_2S
200805200	1	0	0,16	0	NEGATIVA
	2	0	0,32	0	NEGATIVA
	3	0	0,23	0	NEGATIVA
	4	0	0,12	0	NEGATIVA
	5	0	0,16	0	NEGATIVA
					NEGATIVA

Puede observarse como el resultado, de acuerdo con la norma, produce un resultado absolutamente negativo.

Se ha procedido a la repetición del análisis, buscando una zona distinta de la superficie. Se incluyen en la Figura 12 y en la Tabla 6 los resultados correspondientes.

Tabla 6. Resultados del análisis realizado de acuerdo con la norma IEC 60554-3-1 para la muestra de la Figura 12.

Muestra	Espectro	Cu (átomo%)	S (átomo%)	Cu/S	Presencia Cu2S
200805200	1	0,37	0,36	1,03	NEGATIVA
	2	3,02	1,15	2,63	NEGATIVA
	3	0	0,29	0	NEGATIVA
	4	0	0,27	0	NEGATIVA
	5	0	0,22	0	NEGATIVA
					NEGATIVA

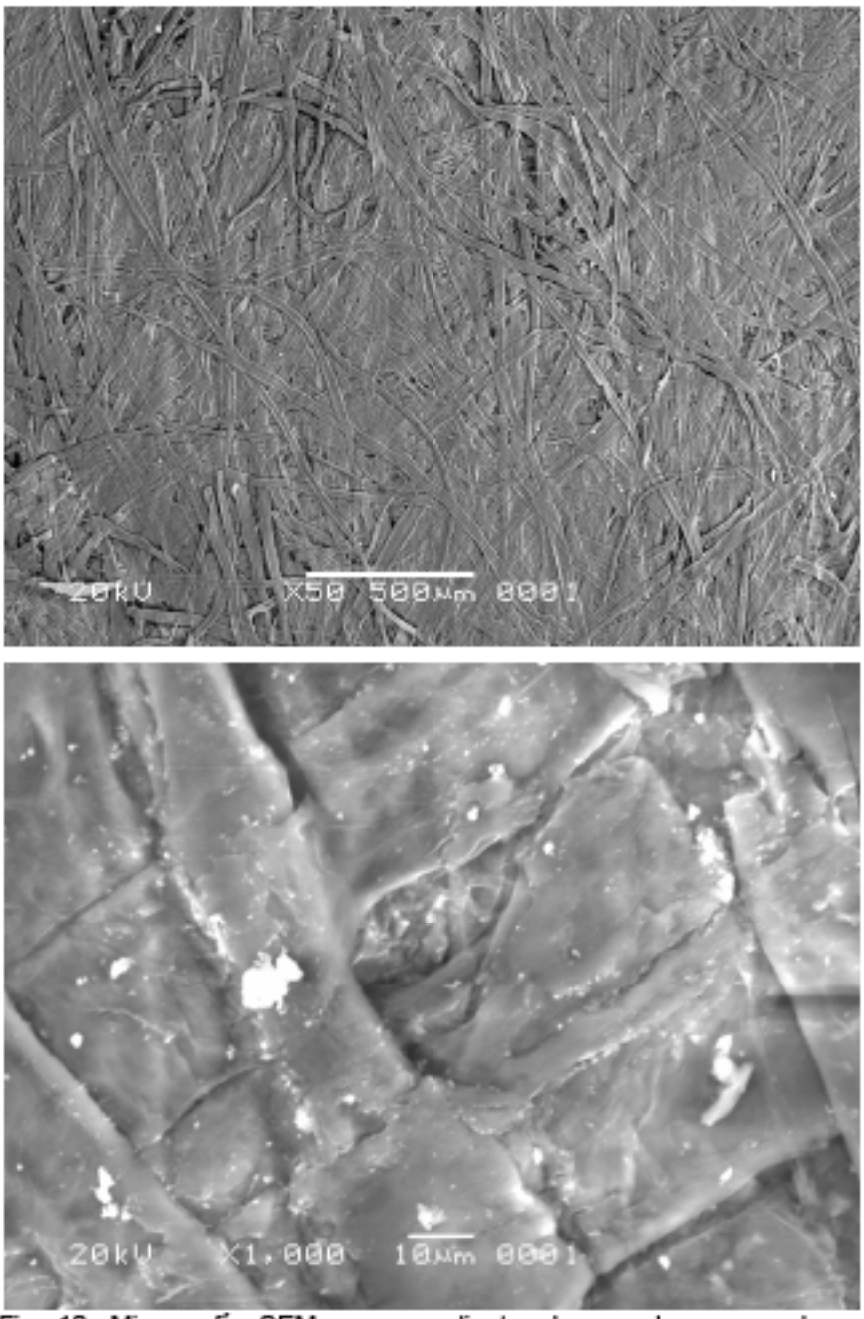

Fig. 12. Micrografía SEM correspondiente al segundo ensayo de un papel comercial kraft envejecido problema (arriba) y micrografía SEM amplificada donde se han seleccionado cinco partículas para los análisis EDX puntuales (abajo)

Una vez más, el resultado es claramente negativo. En consecuencia, la aplicación del ensayo propuesta por la norma produce un resultado negativo tras el análisis de la muestra.

Se presentan, a continuación, los resultados obtenidos para la misma muestra a partir de los ensayos mXRF. La Figura 13 muestra la imagen captada con la cámara CCD del equipo mXRF.

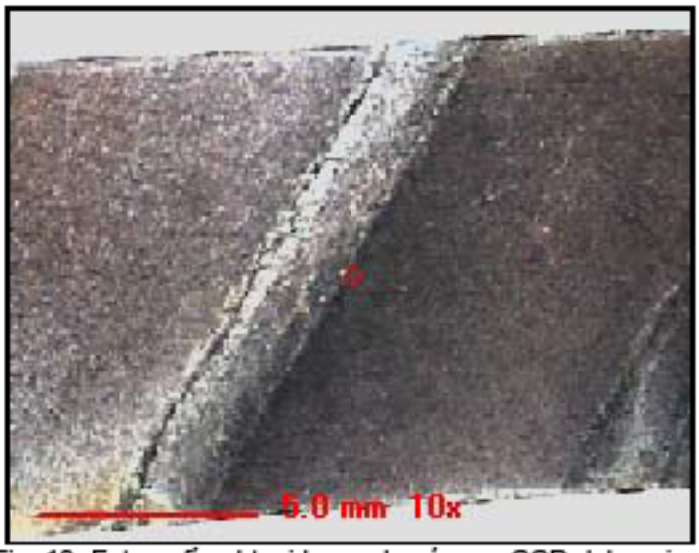

Fig. 13. Fotografía obtenida con la cámara CCD del equipo mXRF correspondiente al papel comercial kraft envejecido problema de las Figuras 11 y 12

La Figura 14 incluye el espectro EDX obtenido, a partir de un área procedente de dicha muestra y la Tabla 7 presenta la composición obtenida a partir de éste.

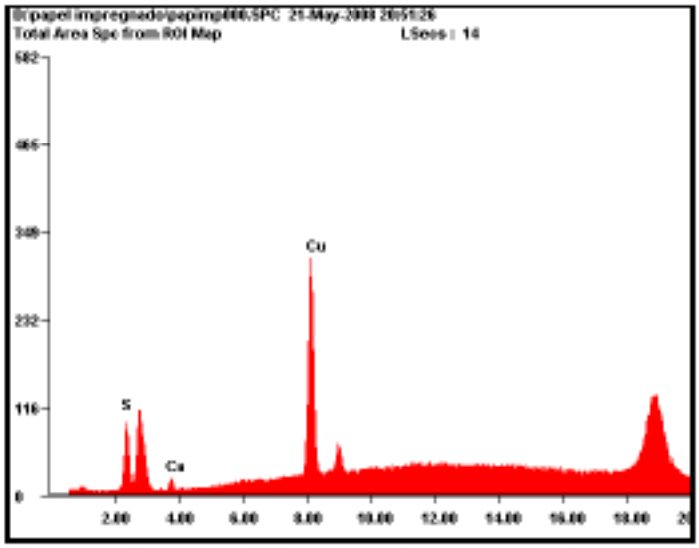

Fig. 14. Espectro EDX obtenido correspondiente a la muestra comercial de papel kraft envejecido problema de la Figura 13.

Tabla 7. Composiciones atómicas y en peso obtenidas a partir del espectro de la Figura 14

Átomo	% peso	% atom.
S	56,28	64,95
Ca	28,12	25,96
Cu	15,60	9,09

Puede observarse claramente como análisis de pequeñas superficies, obtenidos a partir del procedimiento descrito a través de SEM/EDX, puede ser compatible con concentraciones muy considerables de cobre y azufre en la superficie de las muestras.

Un procedimiento basado en el resultado del análisis composicional de cinco partículas brillantes puede suministrar resultados alejados de la composición promedio de la superficie. Se requiere, por tanto, una mejora o acondicionamiento de la norma SEM/EDX actualmente propuesta que omita esta posibilidad o, alternativamente, una nueva propuesta que use técnicas alternativas. La técnica mXRF ha mostrado una potencial utilidad en esta aplicación.

7. CONCLUSIONES

1) La caracterización microestructural y composicional de muestras de papel kraft claramente limpias o contaminadas con sulfuro de cobre, a través de las técnicas de SEM/EDX y mXRF suministran resultados concordantes.
2) Los papeles comerciales kraft no tratados poseen un número detectable de partículas compuestas por composiciones muy heterogéneas, las cuales pueden provenir bien del proceso de producción, bien de contaminación posterior con el medio.
3) El procedimiento normalizado propuesto por la norma IEC 60554-3-1, basado en el estudio composicional de cinco partículas brillantes seleccionadas aleatoriamente entre las detectadas en un área reducida, puede suministrar resultados negativos para muestras con una considerable contaminación de sulfuro de cobre superficial.
4) Se considera aconsejable modificar la norma para reducir la probabilidad de resultados falsamente negativos en los ensayos SEM/EDX o, alternativamente, incorporar otras técnicas complementarias para realiar este ensayo. mXRF ha mostrado una considerable potencialidad en este sentido.

8. BIBLIOGRAFÍA

[1] Convenio Específico de Colaboración suscrito el 9 de Noviembre de 2007 entre la Universidad de Sevilla y ENDESA INGENIERIA S.L. para la realización del Proyecto "diagnóstico y erradicación de azufre corrosivo en aceites dieléctricos"
[2] R.S. Lipshtein, M.I. Shakhnovish, *Transformer Oil*, 2nd Edition, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1970.
[3] T.O. Rouse. IEEE Electrical Insulation Magazine, 11 (1995) 8.
[4] T.V. Oommen, Electrical/Electronics Insulation Conference, Chicago, October 4-7, 2003.
[5] ASTM D2864, Standard Terminology Relating to Electrical Insulating Liquids and Gases.
[6] International Electrotechnical Commission. IEC 10/720/CDV.
[7] Review Of New Source Performance Standards For Kraft Pulp Mills, EPA-450/3-83-017, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, September 1983.
[8] D.R. Rothbard. Microsc. Microanal. 8 (2002) 178.