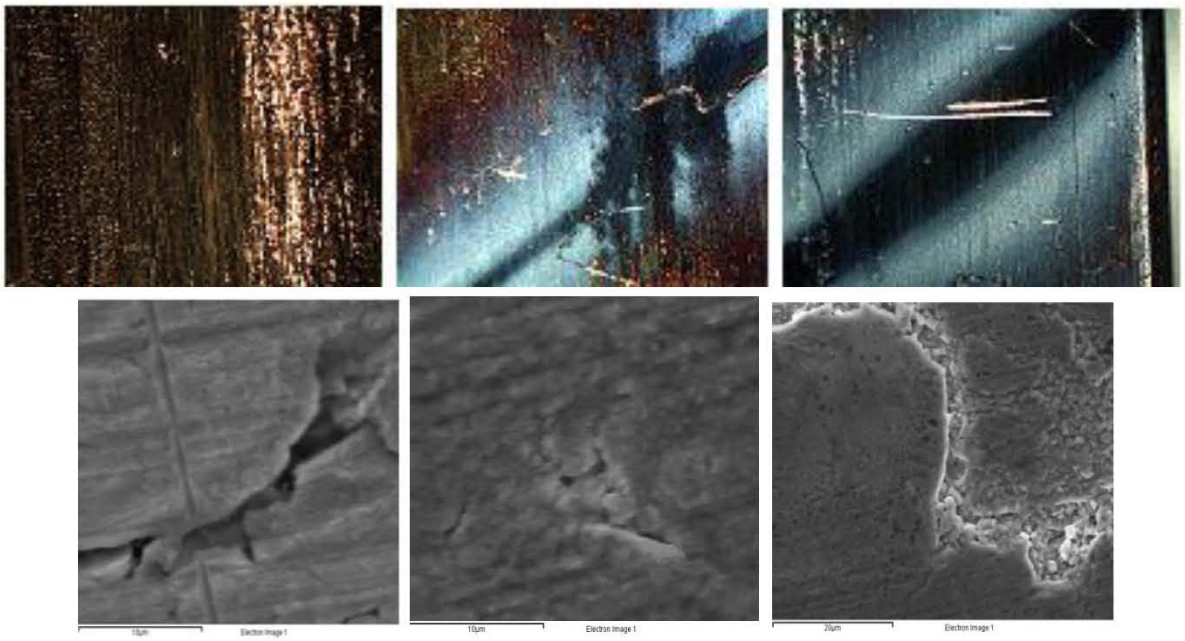
DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE CORROSIÓN SOBRE COBRE PROVOCADA POR AZUFRE CORROSIVO EN ACEITES DIELÉCTRICOS



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER OFICIAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS MATERIALES

PRESENTADO POR

ALBERTO RODRÍGUEZ GÓMEZ

2011

Dña Patricia Aparicio Fernández, Profesora Titular del Área de Cristalografía y Mineralogía y miembro del Grupo de Investigación "Mineralogía Aplicada" (RNM 135), hace constar que el trabajo "Determinación del espesor de corrosión sobre cobre provocada por azufre corrosivo en aceites dieléctricos" realizado por D. Alberto Rodríguez Gómez, y presentado en esta Memoria, se ha realizado bajo su supervisión, y que tras examen detallado de la misma, da el visto bueno preceptivo para su presentación, como Trabajo de Fin de Máster Oficial en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales.

Lo cual firmo en Sevilla, a 21 de noviembre de 2011, para que sirva a los efectos oportunos.

Fdo: Prof. Dra. Patricia Aparicio Fernández

Vº Bº del Tutor

Fdo: Prof. Dr. Julián Martínez Fernández

Profesor del Máster Oficial en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales

Índice

Capítulo 1. Introducción 5

1.1.Estado del arte 6

Capítulo 2. Objetivos e hipótesis 8

2.1. Objetivos 8

2.2. Hipótesis 8

Capítulo 3. Metodología 9

3.1 Análisis mediante WDRX/FRX 10

3.2 Determinación de espesores mediante fluorescencia de rayos x con la fuente y el detector al mismo lado de la muestra 11

3.3 Análisis mediante DRX 12

3.4 Análisis mediante EDX/SEM 14

Capítulo 4. Resultados y discusión 15

4.1 Caracterización microestructural y composicional del sulfuro de cobre sobre las láminas de cobre 15

4.1.1 Estudio por DRX 15

4.1.2 Estudio por microscopía electrónica de barrido 18

4.3 Evaluación de la composición química de las láminas de Cu por FRX, para realizar el análisis sistemático de los espesores 23

4.4 Acotación de los límites de aplicación del procedimiento propuesto para la evaluación del grado de corrosión debido al aceite corrosivo en transformadores eléctricos 25

Capítulo 5. Conclusiones 28

Capítulo 6. Bibliografía 29

CAPÍTULO 1

Introducción

La disponibilidad de energía eléctrica segura y estable se encuentra entre los factores más críticos en la actividad tanto civil como industrial, y esto convierte al desarrollo tecnológico en este área una fuerza impulsora para las empresas de suministro hacia fines económicos.

La producción anual de aceites dieléctricos superaba en 2007 los 400 millones de litros solo en EEUU[1]. Esto se debe a que las redes de suministro de energía eléctrica utilizan transformadores que requieren a éstos para su funcionamiento. La función principal del aceite dieléctrico es la de aislar al transformador de la conductividad eléctrica del medio, lo que depende en su totalidad de la ausencia de impurezas producidas durante el proceso de producción, tales como suciedad, materias extrañas y agua, las cuales aún en pequeñas cantidades pueden disminuir la rigidez dieléctrica. Otra función no de menor importancia es la de disipar el calor producido durante su funcionamiento evitando un sobrecalentamiento que lo inutilizaría.

Cuando el aceite se degrada, se reducen los márgenes de seguridad y aumenta el riesgo a un fallo prematuro. La degradación del aceite por la presencia de contaminantes conlleva el estudio sistemático de éstos para lograr erradicar las causas directas del fallo en el transformador. Sin embargo, este estudio tiene algunas cortapisas como la impracticabilidad de conseguir la identificación de todos éstos de forma sistemática y mucho menos de obtener concentraciones individuales. Así pues, las cantidades aceptables de cada uno de ellos no se suelen especificar en la mayoría de los casos, pero si se ajustan unos límites de diferentes propiedades que reflejan de un modo indirecto la presencia de estos contaminantes. Entre estas propiedades se encuentran el factor de disipación, la tensión superficial, el color, y una especial para nuestra experimentación como es la presencia de azufre corrosivo.

Según el documento ASTM D2864-10, se define "azufre corrosivo" como aquel compuesto de azufre y/o azufre elemental en aceites minerales aislantes que puede causar corrosión en ciertos metales como el cobre o la plata[2]. Esta corrosión propicia una reducción de las propiedades dieléctricas del medio.

De acuerdo con los datos presentados en la reunión del "IEEE/PES Transformers Committee", celebrada en otoño de 2005, se habían 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. En la mayoría de estos accidentes se pudieron observar evidencias de que el cobre procedente de las láminas de los transformadores había reaccionado[3].

1.1.ESTADO DEL ARTE

Recientemente se ha ejecutado un proyecto de investigación denominado "Diagnóstico y erradicación de azufre corrosivo en aceites dieléctricos" (proyecto AZCO)[3], coordinado por ENDESA INGENIERÍA S.L. Este proyecto se ha desarrollado en su totalidad en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación, liderado por su Director y elaborado en los Servicios Generales de Investigación de Microscopía. Rayos X, Microanálisis, Espectrometría de Masas y Resonancia Magnética Nuclear. El objetivo de este proyecto fue determinar el mecanismo de reacción del azufre corrosivo sobre las láminas de cobre de los transformadores y la elaboración de un mapa de impacto de los transformadores de ENDESA España. Para ello se elaboró un procedimiento analítico que permitiera, a través de un estudio multidisciplinar, la identificación tanto de las especies reactivas en los aceites minerales tratados, como la deposición incipiente de especies sulfuros sobre las superficies sólidas de los conductores y aislantes sólidos.

Se partió de la hipótesis de que la presencia de compuestos con puentes disulfuro en su estructura, en el seno de los aceites minerales empleados como aislantes en los transformadores, serían los responsables en primera instancia de la aparición de azufre corrosivo según la siguiente reacción elemental:

$$\text{R-S-S-R} \rightarrow \text{R-S-R} + \text{S}$$

$$\text{R-S-S-R} \rightarrow 2\text{R-S-H} \rightarrow 2\text{R-H} + 2\text{S}$$

Es este azufre elemental intermedio el iniciador del proceso de corrosión. Se comprobó además que el compuesto precursor del azufre corrosivo era el dibencildisulfuro (DBDS), compuesto provisto de un enlace S-S. Este DBDS formaría un complejo con el cobre metálico que posteriormente se descompondría generando Cu_2S, y formando depósitos en el papel aislante, y radicales bencilo y bencilsulfenilo, que reaccionarían para generar en el medio dibencilsulfuro (DBS) y dibencilo (DB) de la siguiente manera:

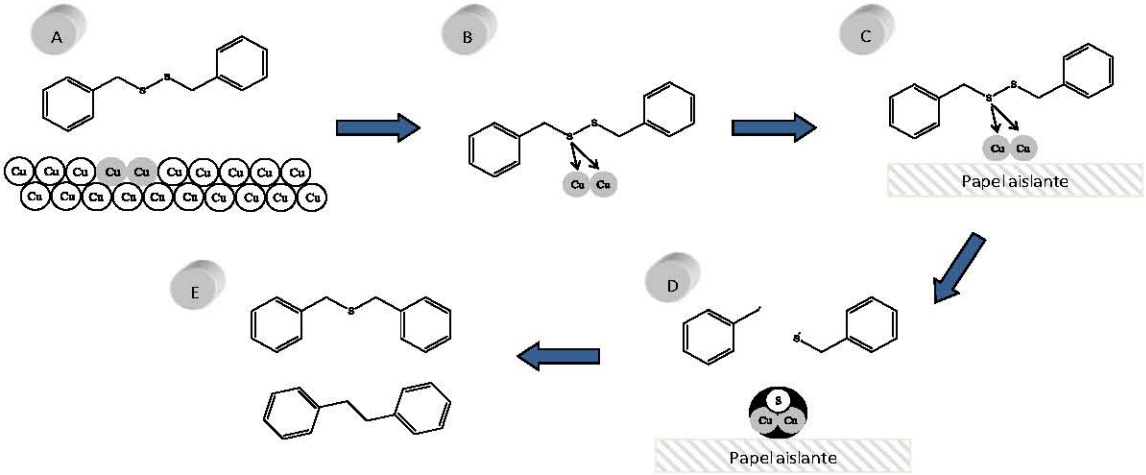


Figura 1. Mecanismo de reacción en el proceso de corrosión sobre láminas de cobre, en presencia de DBDS.

Como principal conclusión del proyecto AZCO se indica que la metodología utilizada según la norma IEC 62535[4] (titulada "Líquidos aislantes – Método de análisis para la detección de azufre potencial-mente corrosivo en aceites dieléctricos nuevos y usados") para la detección de la corrosión de las láminas de Cu no es adecuada, ya que los resultados obtenidos por SEM/EDS mostraban una alta aleatoriedad. Se propone como metodología alternativa el estudio de las láminas de Cu a través de un equipo de microfluorescencia de rayos X y, concretamente, el análisis de la razón S/Cu en láminas de Cu que, constituye una alternativa rápida y eficaz a la norma para evaluar la corrosión producida por compuestos de azufre en el aceite de transformadores eléctricos. Se vio que por el contrario el análisis del papel por esta técnica daba resultados aleatorios, por lo que no era recomendable. Otra conclusión del proyecto fue que la relación entre los parámetros determinados en el aceite y los positivos en corrosión no son correlativos. Tampoco existe una correlación entre ninguno de los parámetros determinados en el aceite con la inspección visual positiva o el resultado positivo por SEM/EDX aplicando la norma.

CAPÍTULO 2

Objetivos e Hipótesis

2.1 OBJETIVOS

Los objetivos de este Proyecto de Fin de Máster han sido evaluar las posibilidades de la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) para la determinación del grado de corrosión provocada por el aceite en los transformadores eléctricos. Para ello se ha planteado una propuesta metodológica basada en la determinación del "espesor" de la capa de corrosión.

Lo que se pretende en este trabajo es establecer un nuevo método cuantitativo alternativo a la norma IEC 62535 más coherente con los resultados obtenidos por inspección visual.

2.2 HIPÓTESIS

La primera hipótesis considera que el procedimiento propuesto por la IEC para la detección de sulfuro de cobre sobre el papel de arrollamiento[5] puede suministrar resultados erróneamente negativos, ya que los resultados obtenidos por SEM/EDS en el proyecto AZCO mostraron una alta aleatoriedad.

La segunda hipótesis propone que la medida de espesores de las capas de corrosión sobre las láminas de cobre a través de la técnica de WDRX mediante un equipo de fluorescencia de rayos X puede dar resultados coherentes con la inspección visual realizada por LUSEND para la detección de azufre corrosivo sobre las láminas de cobre en los transformadores.

La tercera hipótesis considera que el único producto de cobre en la reacción de corrosión es el sulfuro de cobre (I).

CAPÍTULO 3

Metodología

Para el desarrollo de este proyecto se han estudiado de forma rutinaria cobres procedentes de distintos transformadores de diversas áreas y condiciones de trabajo, así como cobres tratados mediante ensayos de contaminación. Estos ensayos consistieron en la introducción en viales de vidrio para cromatografía láminas de cobre metálico envueltas con papel de arrollamiento. El papel empleado se manufacturó a través del proceso Kraft[6] y posee las especificaciones contempladas en la norma IEC 62535, 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.

Estos viales eran llenados de aceite dieléctrico exento de azufre, además de una cantidad dada de DBDS, para posteriormente calentarlos en una estufa a 150º C, durante 72 horas[3].

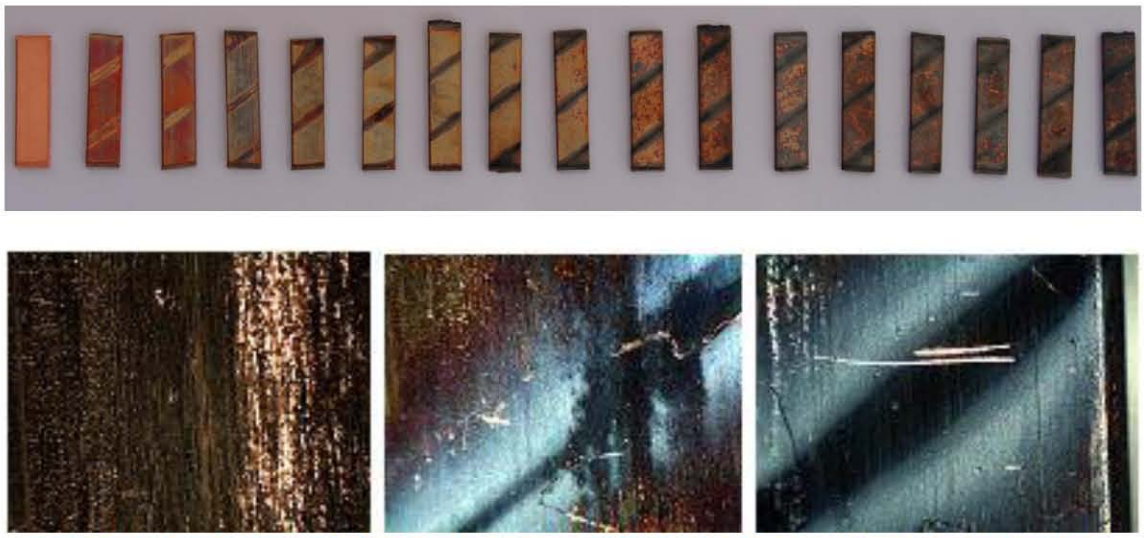


Figura 2. Lámina de cobre en distintos niveles de corrosión (abajo). Láminas de cobre tratadas, ordenadas de menor a mayor estado de corrosión (arriba).

La cantidad de DBDS añadida osciló entre 0 y 1500 mg/kg, con objeto de tener un amplio rango composicional de la corrosión. Los análisis efectuados fueron los siguientes:

1. Caracterización microestructural y composicional del sulfuro de cobre sobre las láminas de cobre:
   a. Análisis mediante DRX.
   b. Análisis mediante EDX/SEM.

2. Evaluación de la composición química de las láminas de Cu por FRX, para realizar el análisis sistemático de los espesores:
   a. Análisis mediante FRX por dispersión de longitud de ondas.
   b. Aplicación de la Ley de Lambert-Beer para el cálculo de espesores.

3. Acotación de los límites de aplicación del procedimiento:
   a. Identificación de resultados coincidentes con la inspección visual.
   b. Comparación con los resultados obtenidos para el informe AZCO.

3.1. ANÁLISIS MEDIANTE WDRX/FRX

Todas las medidas se realizaron en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X, modelo Axios (marca PANalytical), en el Laboratorio de rayos X del CITIUS (Universidad de Sevilla). Se trata de un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda, dotado de un tubo de Rh para el análisis elemental de muestras sólidas y líquidas, además de juego de filtros, máscaras, colimadores y cristales analizadores. Presenta dos detectores, uno de centelleo y otro de flujo de gas, que permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el O al U, en un amplio rango de concentraciones desde componentes

Figura 3. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, modelo AXIOS.

mayoritarios a trazas.

Se realizaron medidas para Cu y S en canales específicos para cada uno. Las condiciones de medida para cada elemento se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de medida para los canales de S y Cu.

	Cristal analizador	Colimador	Detector	Filtro	Ángulo de comienzo	Ángulo final	Paso	Tiempo por paso	Voltaje	Intensidad
Canal de Cu	LiF 200	300 micras	De flujo	No	43°	47°	0,004°	4s	60kV	66mA
Canal de S	Ge 111	300 micras	De flujo	No	108°	113°	0,005°	4s	32kV	125mA

3.2 DETERMINACIÓN DE ESPESORES MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X CON LA FUENTE Y EL DETECTOR AL MISMO LADO DE LA MUESTRA[5]

Las aplicaciones por esta técnica son la medida de recubrimientos electrolíticos, de metales sobre otros metales, de engomados, y la medida de concentraciones en disoluciones de dos componentes.

En la retrodifusión de rayos X la cuantía de la radiación difundida por el material depende de la composición química, la densidad, y la compactación de éste. La radiación retrodifundida está formada básicamente por fotones Compton, de menor energía que la radiación incidente, siendo una función del ángulo de difusión, debiendo usarse un detector capaz de distinguir los fotones retrodifundidos en función del ángulo.
En ciertas condiciones, la radiación incidente puede excitar la fluorescencia de los átomos del material ofreciendo un espectro discontinuo característico de éste, que sirve para averiguar la composición de la muestra, así como para la determinación de espesores de recubrimientos.

Para la medida de espesores de recubrimientos existen dos técnicas: la de emisión, que se basa en la medida de la radiación característica emitida por el recubrimiento, y la de absorción, que se basa en la medida de la absorción por parte del recubrimiento de la radiación característica emitida por el substrato. En el primer caso, una vez determinada experimentalmente la intensidad de la radiación de fluorescencia de una línea del espectro del

recubrimiento (Kα o Lα nomalmente) para un espesor "infinito" (I_∞) con una incidencia de excitación de 90º, podemos usar la expresión:

$$I_X = I_\infty\left(1 - e^{-(\mu_1 + \mu_2 \cos\Psi)x}\right)$$

donde "x" es el espesor, "μ_1" y "μ_2" son los coeficientes lineales de absorción correspondientes a las energías de la radiación incidente y de fluorescencia, respectivamente, y "Ψ" es el ángulo de emergencia de éstas última. A "$(\mu_1 + \mu_2 \cos\Psi)$" lo llamaremos k, ya que es constante, con lo que la expresión queda como:

$$I_X = I_\infty(1 - e^{-kx})$$

En el método de absorción, el espesor se determina por la atenuación que el recubrimiento produce en la radiación de fluorescencia excitada en el substrato. En este caso la expresión queda de este modo:

$$I_X = I_0\left(e^{(-\mu_1 \operatorname{cosec}\Phi + \mu_2 \operatorname{cosec}\Psi)x}\right)$$

donde "Φ" y "Ψ" son los ángulos de incidencia de la radiación de excitación y de la radiación de fluorescencia incidente en el detector. Llamando k´ a "$\left(-\mu_1 \operatorname{cosec}\Phi + \mu_2 \operatorname{cosec}\Psi\right)$", la expresión queda de la siguiente manera:

$$I_X = I_0 e^{k'x}$$

3.3 ANÁLISIS MEDIANTE DRX

Para el estudio sistemático por DRX se utilizó un difractómetro de polvo θ:θ marca Bruker (modelo D8 Advance A25) situado en el Laboratorio de rayos X del CITIUS (Universidad de Sevilla). Posee anticátodo de Cu, juego de rendijas incidentes variable o fijas, rendijas Soller, filtro de Ni en el haz difractado, detector lineal, opción de giro de la muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones, que permite el análisis de las distintas fases cristalinas presentes en muestras sólidas de forma cualitativa y cuantitativa, así como la realización de estudios estructurales. El análisis cualitativo de las

fases se realizó con la aplicación DIFFRACC EVA del paquete DIFFRACC PLUS, suministrado por Bruker.

Las condiciones de medida se resumen en la siguiente tabla (Tabla 2):

Tabla 2. Condiciones de medida para difracción.

Tubo de rayos X	• Cu, Kα1 = 1,5406 Å; Kα2 = 1,5444 Å. • Excitación a 40 kV y 30 mA.
Óptica y rendijas	• Bragg Bentano en configuración θ:θ. • Haz incidente: rendija de 0.5º, Filtro de Niquel.
Detector	• Linxeye.
Método	• Rietveld. • Ángulo inicial 3º • Ángulo final 120º • Tiempo de medida 0,5s • Paso 0,015º

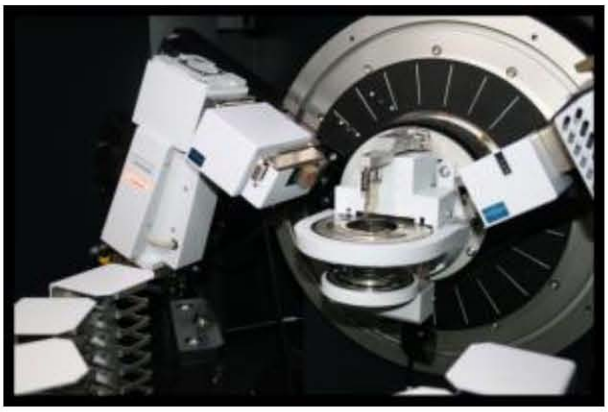


Figura 4. Difractómetro de rayos X D8I-90 Advance presente en los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

También se ha realizado el análisis de algunas de las muestras por microdifracción en un difractómetro Bruker D8-Discover en las instalaciones de Bruker en Karlsruhe (Alemania) utilizando un goniómetro de cuatro círculos, dotado de detector de área. Mediante este análisis se pretende corroborar el resultado obtenido de forma convencional, así como determinar que la única fase del azufre que se forma es el Cu_2S.

3.4. ANÁLISIS MEDIANTE EDX/SEM

Las medidas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6460LV, ubicado en el Servicio General de Microscopía del CITIUS (Universidad de Sevilla). Posee tres detectores: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados para obtener imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de energía dispersiva EDS (modelo Oxford Instruments INCA x-sight) que permite recolectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en áreas. Posee un cañón termoiónico con filamento de wolframio, y dos cámaras de vacío, una de alto vacío (10^{-5}Pa) y otra de bajo vacío (10 a 270 Pa).

En la Tabla 3 se presentan las condiciones de trabajo durante la medición de las láminas de cobre:

Tabla 3. Condiciones de medida para EDX/SEM.

Distancia de trabajo	• 11mm
Modo de presión	• Variable. Cámara de compresión a 30Pa
Tensión de aceleración	• 20kV
Corriente del filamento	• 1nA
Detector	• De electrones retrodispersados

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL DEL SULFURO DE COBRE SOBRE LAS LÁMINAS DE COBRE

4.1.1 Estudio por DRX.

Se ha realizado el estudio por DRX en una lámina de Cu sin alterar y en otra de Cu tratada con alto grado de corrosión ("Cobre 1500", preparada con 1500 mg/kg de DBDS), con objeto de poder determinar las distintas fases presentes en la capa de corrosión. En la Figura 2 se comparan los diagramas obtenidos, y se llega a la conclusión de que la única fase de S presente es la Chalcocite-M (00-033-0490), es decir, sulfuro de cobre (I). Además, se ha llevado a cabo un estudio por microdifracción para observar cómo va emergiendo esta nueva fase.

En la Figura 5 se presentan los difractogramas para ambas muestras, interpuestos para poder discriminar los picos pertenecientes a otra fase diferente a la del cobre. El difractograma azul corresponde a la muestra "Cobre 1500" y el negro a "Cobre Limpio". Para mostrar con claridad la concordancia entre los patrones encontrados para los perfiles en cuestión, se ha realizado un "zoom" de la zona señalada por el rectángulo discontinuo. Se puede observar como el patrón de cobre (00-004-0836, color rojo) se ajusta muy bien a los picos del difractograma correspondiente a la muestra "Cobre Limpio" (color negro). El patrón de sulfuro de cobre (I) (00-033-0490, color naranja) se ajusta al resto de reflexiones que aparecen en la muestra "cobre 1500".

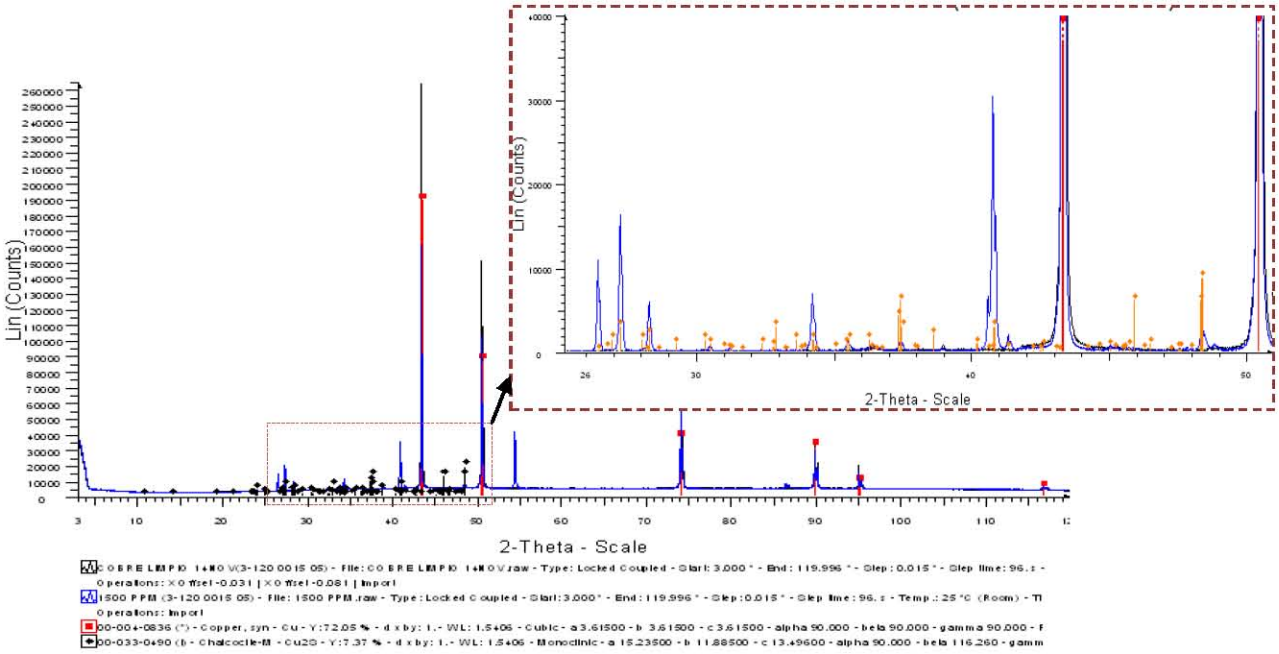


Figura 5. Difractogramas correspondientes a las muestras "Cobre Limpio" y "Cobre 1500".

Para obtener una información más completa y aclaratoria, algunas muestras seleccionadas se han estudiado por microdifracción en un difractómetro Bruker D8-Discover. Se tomaron láminas de cobre que presentaban medio y alto grado de corrosión y se consiguieron detectar todas las reflexiones del Cu_2S con mayor exactitud que en el difractómetro convencional (Figuras 6 y 7). En rojo se observan las reflexiones del patrón 00-033-0490 de sulfuro de cobre (I), y en azul las del 00-004-0836, de cobre.

En la figura 8, se compara el contenido en Cu_2S en láminas de Cu que presentan intermedia y alta corrosión

Por otro lado, no se vieron indicios de ninguna otra fase a parte del cobre puro. Esto demuestra que la difracción de rayos X es, por tanto, una técnica idónea para determinar la presencia de compuestos de azufre sobre láminas de Cu tras el ataque de corrosión.

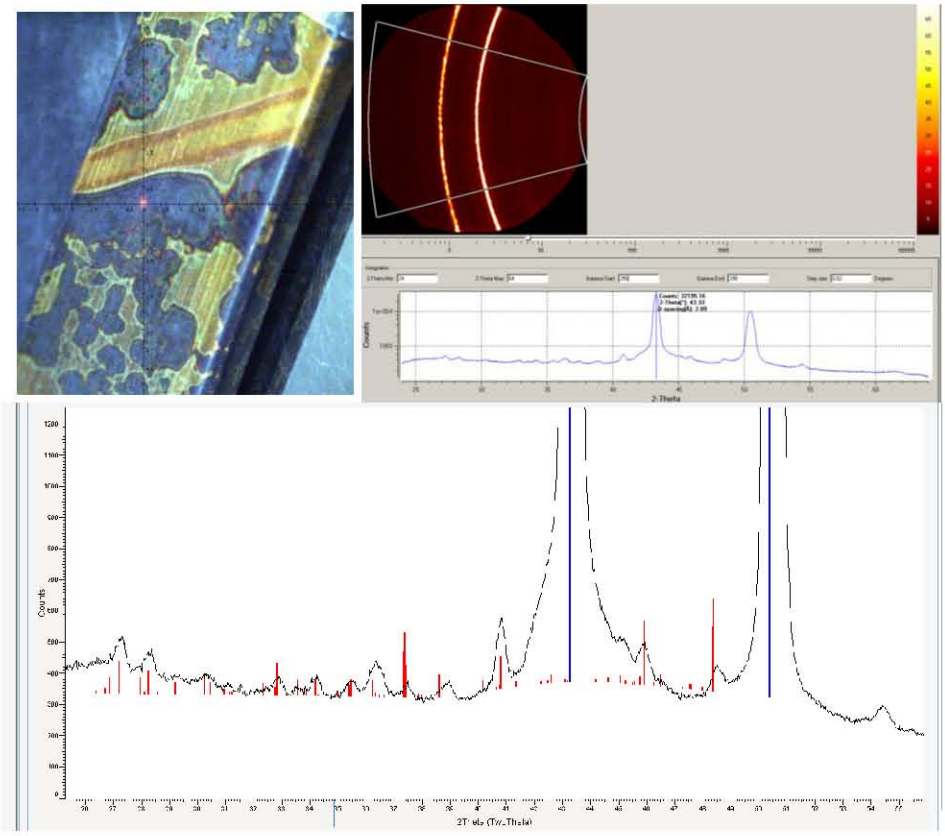


Figura 6. Difractograma de microdifracción para la muestra "20105169-T", de corrosión media.

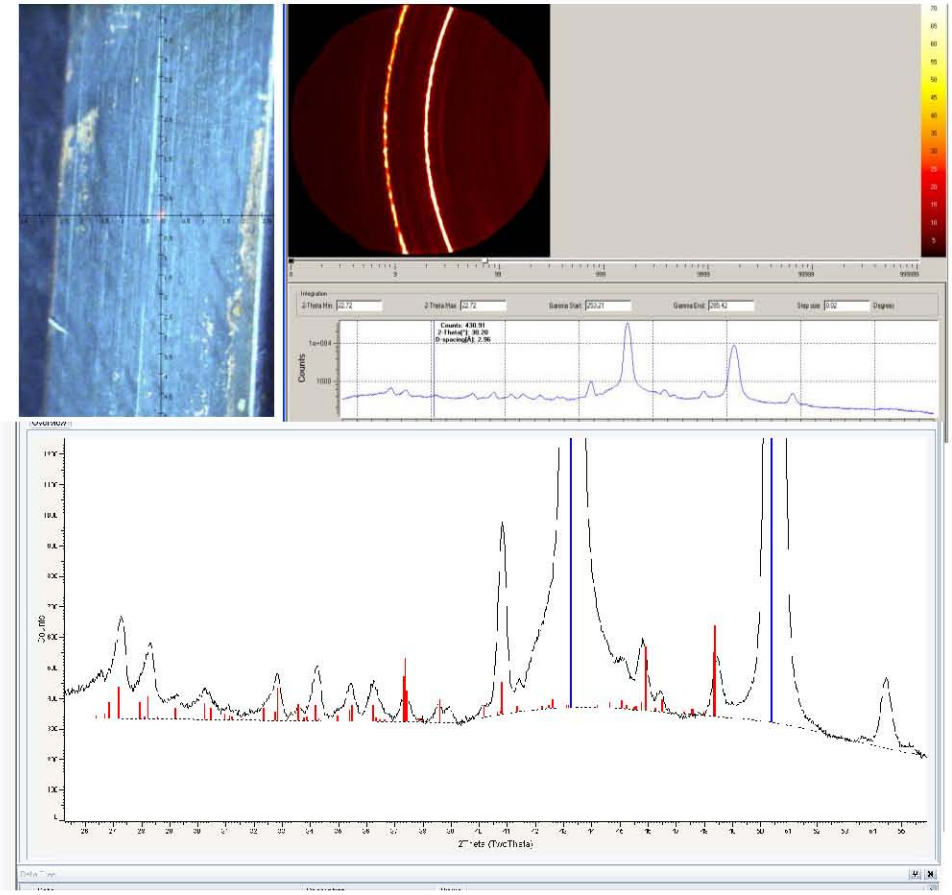


Figura 7. Difractograma de microdifracción para la muestra "20106888-T", de corrosión alta.

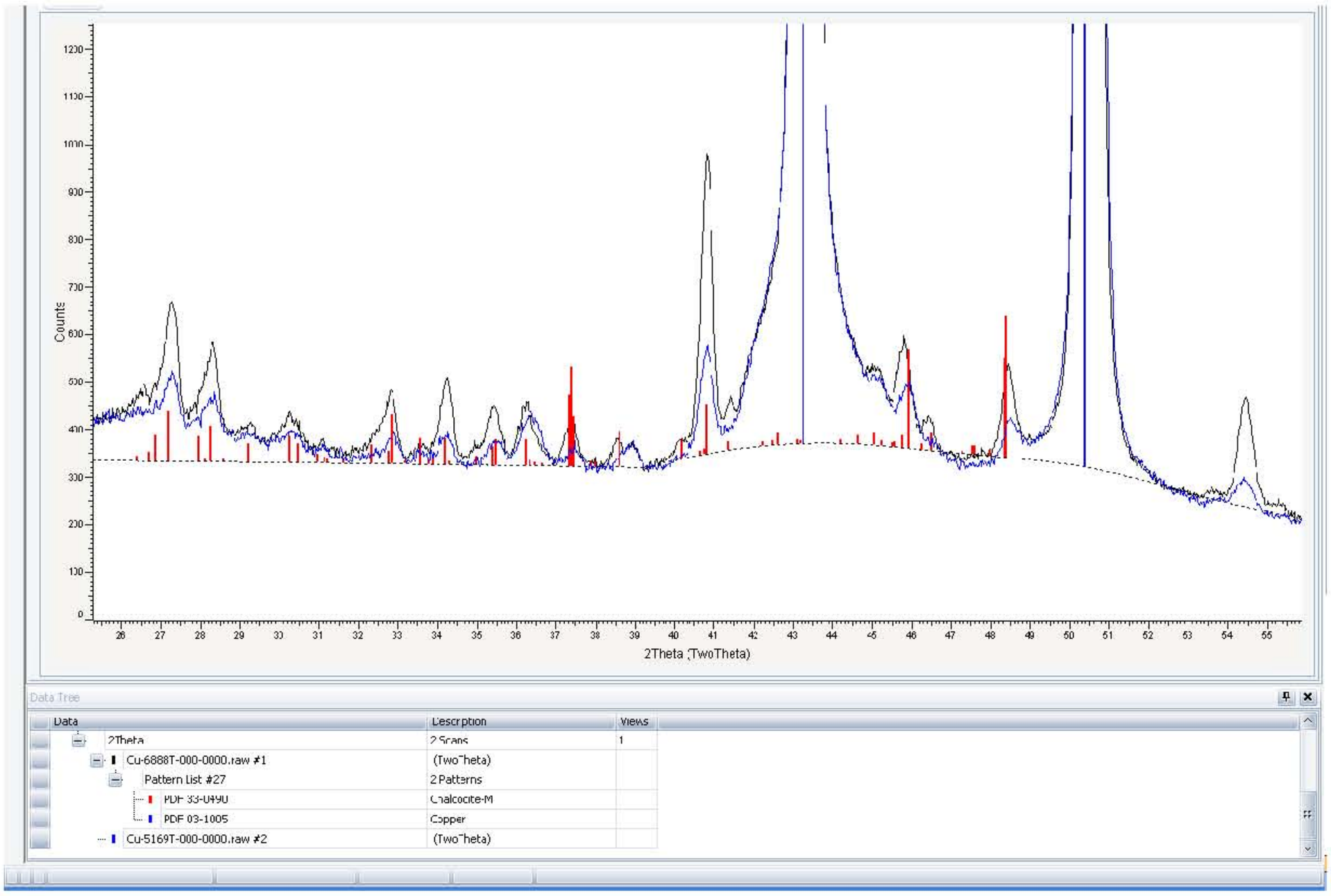


Figura 8. Comparación del contenido en Cu_2S en láminas de Cu que presentan intermedia y alta corrosión.

4.1.2 Estudio por microscopía electrónica de barrido.

En primer lugar, se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) para tres muestras en diferentes estadios de corrosión con el fin de dilucidar la microestructura del sulfuro de cobre (I), además de conocer cómo se desarrolla el proceso de corrosión, y donde se localiza.

La primera muestra a estudio tiene como nombre "Cobre Limpio". Se trata de una lámina de cobre que no ha sido expuesta al ataque corrosivo (Figura 9).

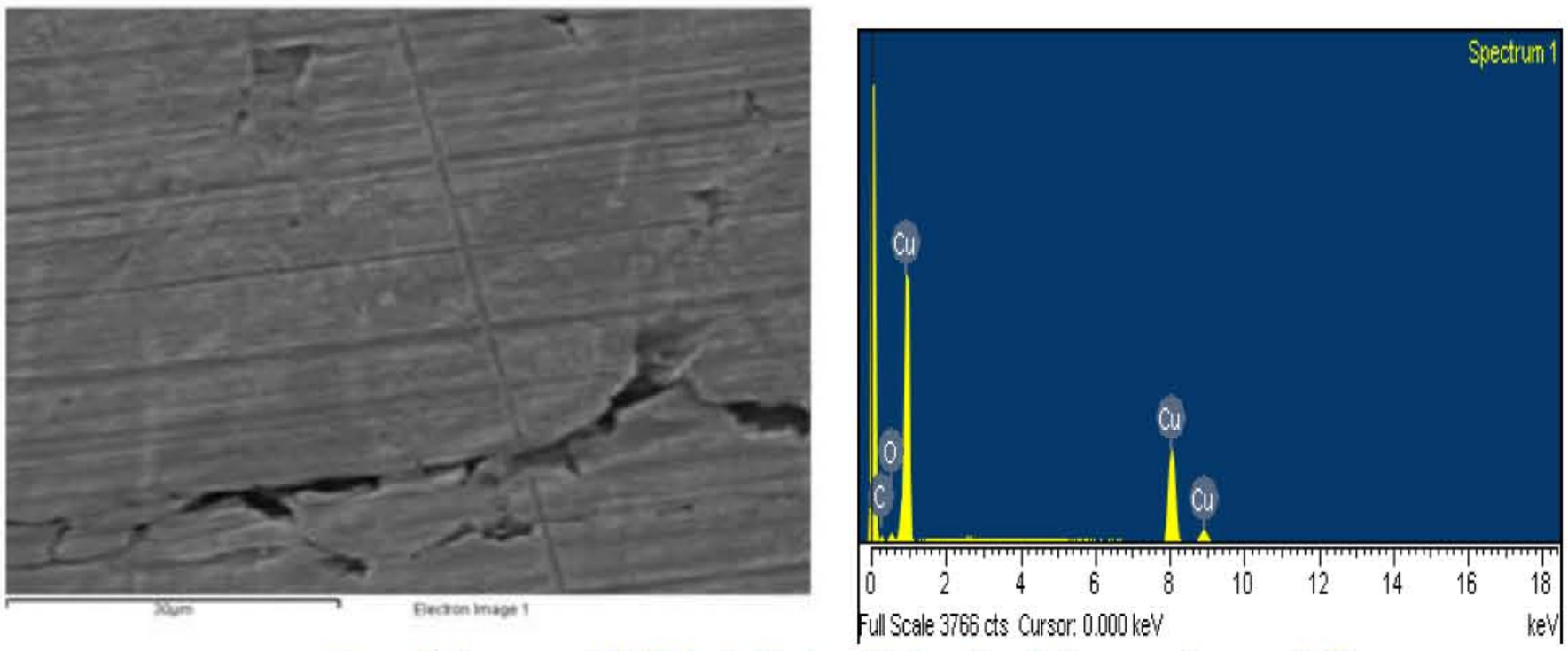


Figura 9. Imagen al SEM de la lámina "Cobre limpio" y espectro por EDX.

La superficie de la lámina muestra estrías características, además de imperfecciones en forma de grietas que como veremos más adelante tienen un papel importante en el proceso de corrosión (Figura 10).

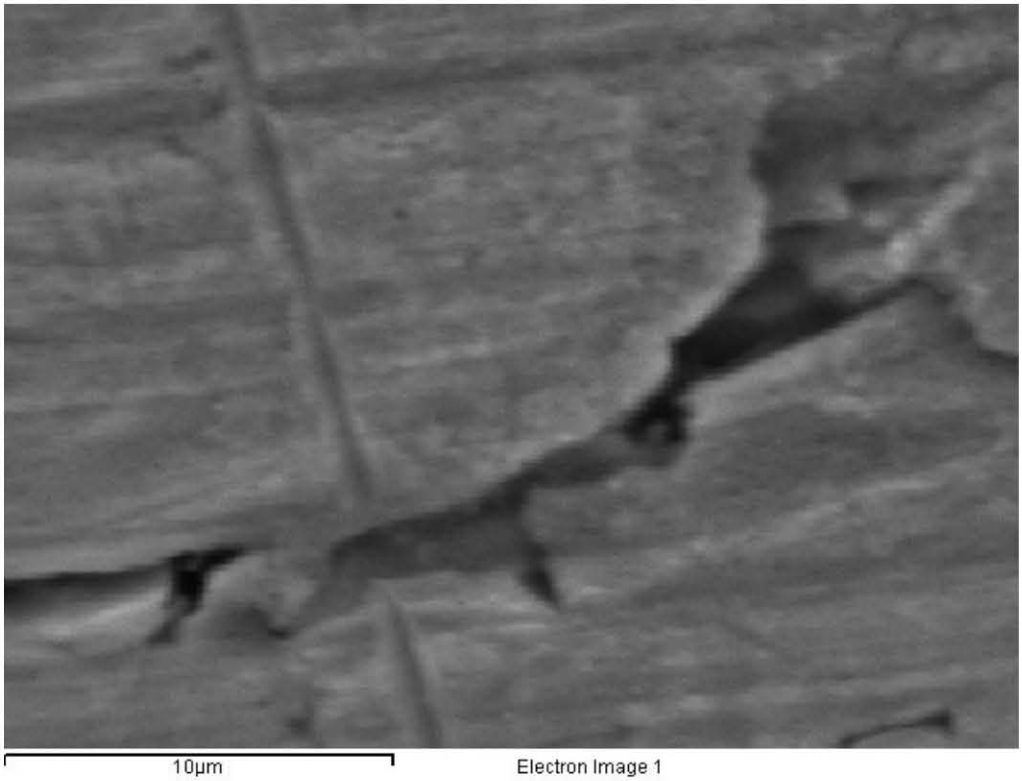


Figura 10. Imagen ampliada por el SEM de la lámina "Cobre limpio".

El siguiente paso fue el estudio de la lámina "20100059-T", de corrosión media (Figura 11).

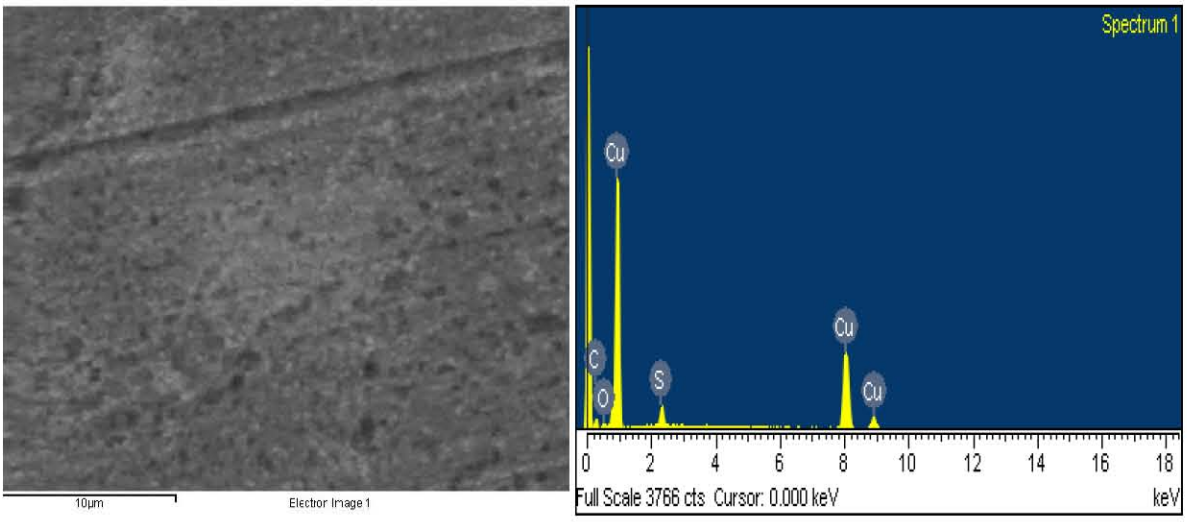


Figura 11. Imagen al SEM de la lámina "20100059-T" y espectro por EDX.

Se observa como las estrías no se aprecian con la misma nitidez, ya que en su lugar aparece una superficie manta granular que denota la presencia de un depósito de alguna fase

emergente (¿sulfuro de cobre?). El análisis químico demuestra la presencia de azufre, lo que nos acerca a nuestra tesis, pero no podemos utilizar estos resultados para hallar la estequiometría del compuesto (o compuestos) depositado en cuestión debido a que se presume contenga cobre, el mismo elemento de que está formado el soporte. Sin embargo, estos resultados si nos puede servir para comparar diferentes zonas dentro de una misma placa, y así demostrar que la capa formada es homogénea o, en caso contrario, detectar zonas donde se forman mayores depósitos.

Por último, se estudió la placa "201003586", que posee un alto grado de corrosión (Figura 12).

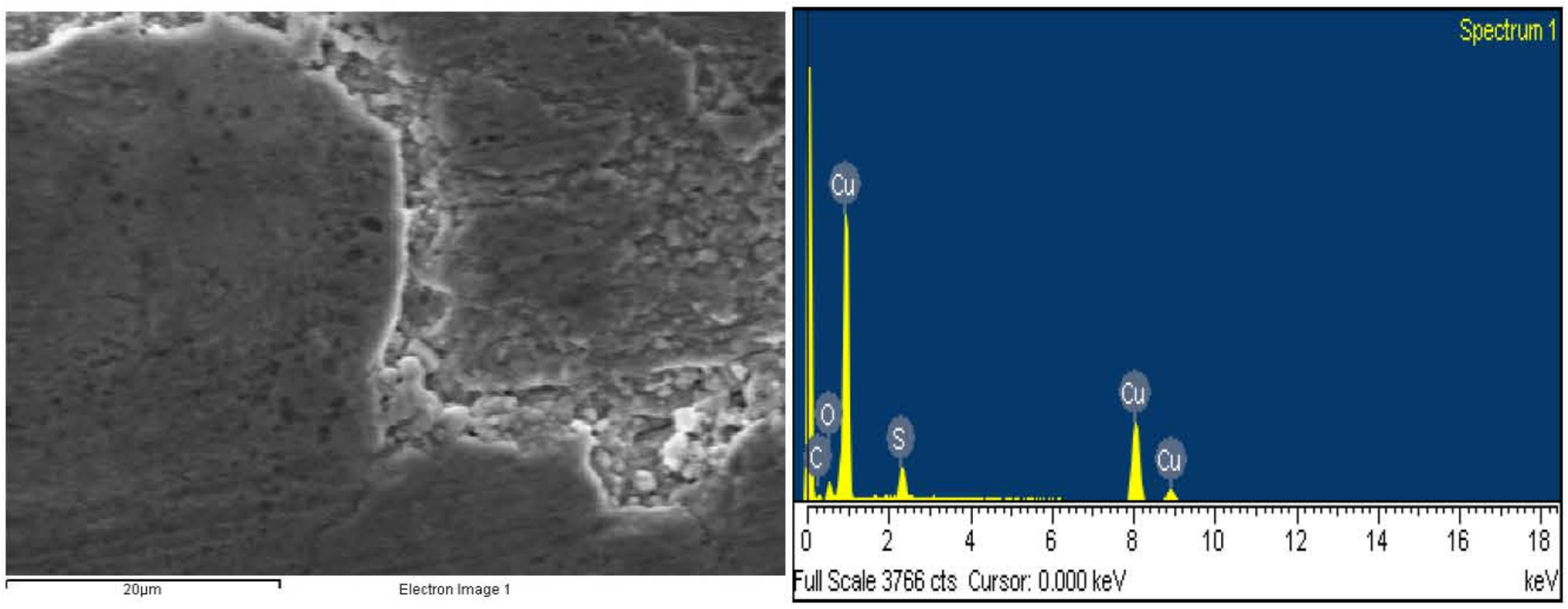


Figura 12. Imagen al SEM de la lámina "201003586" y espectro por EDX.

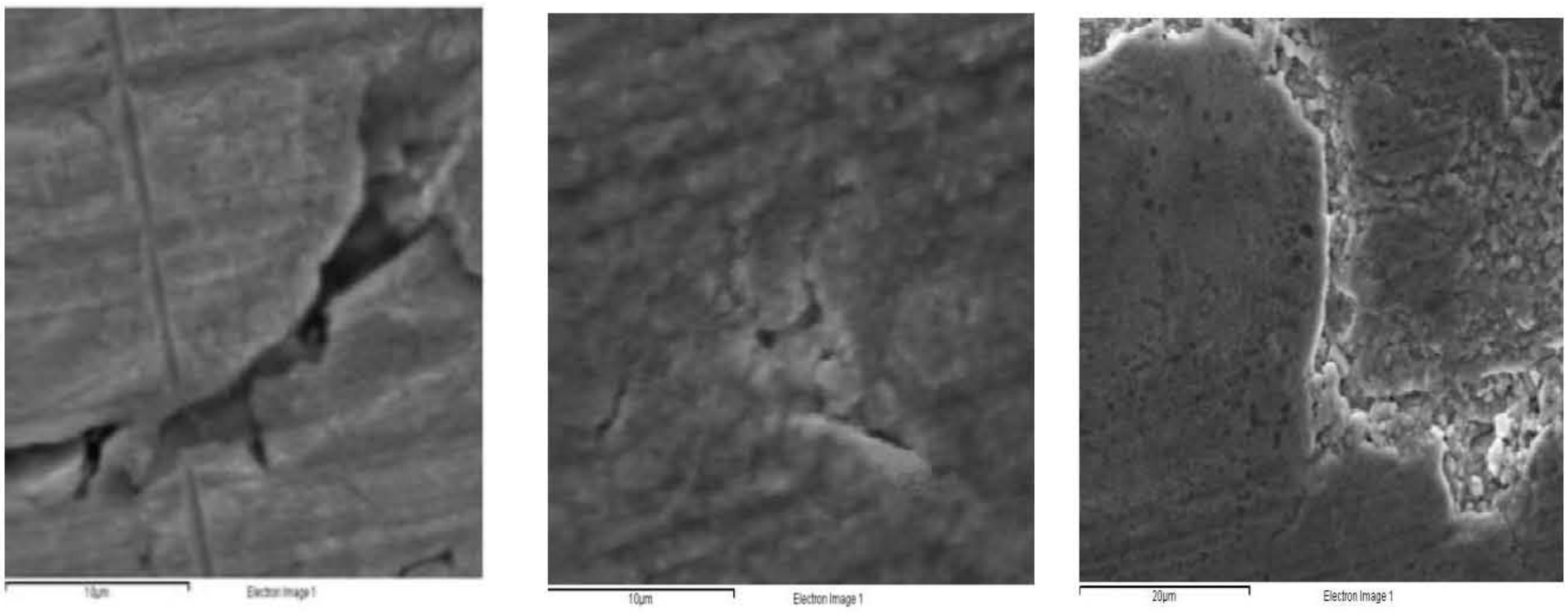
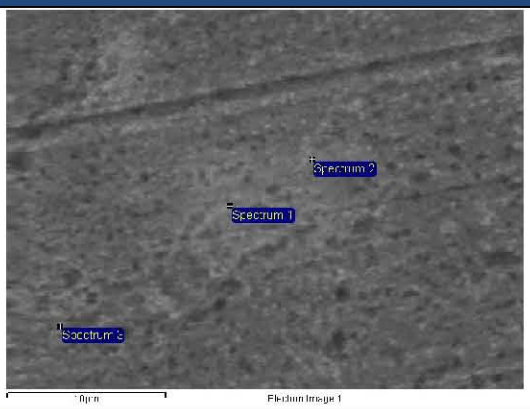
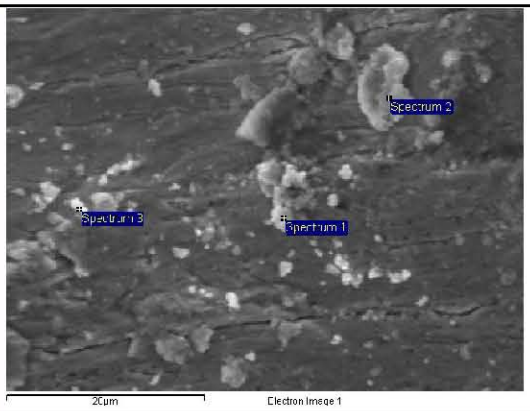


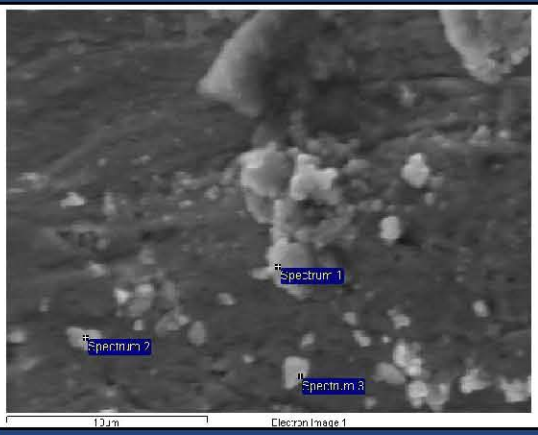
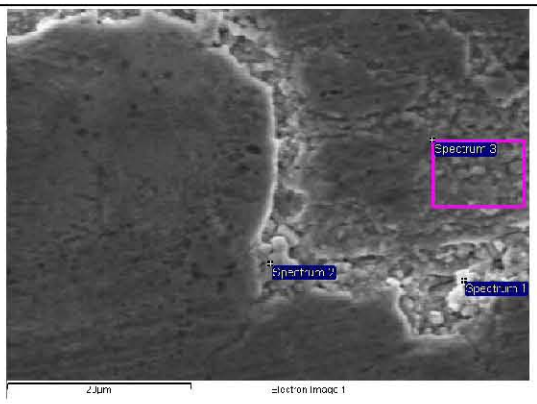
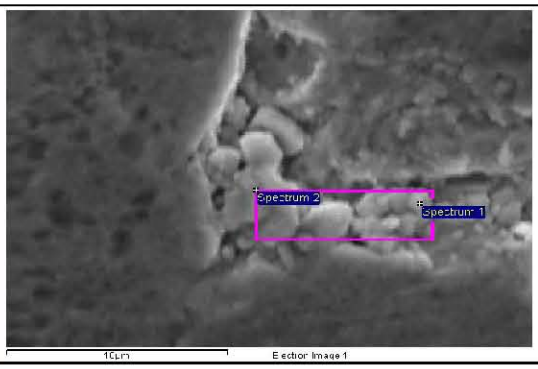
Figura 13. Imagen al SEM de las láminas "Cobre limpio", "20100059-T" y "201003586", ilustrando los diferentes estadios de corrosión.

Una observación importante es que las zonas donde se localiza mayor contenido en azufre son las imperfecciones en forma de grietas que contienen las placas de cobre (las zonas iluminadas en la imagen). Esto sugiere que el origen del proceso de corrosión comienza en las grietas, como se ilustra en la Figura 13.

En la Tabla 4 se resumen los resultados cuantitativos obtenidos para las muestras "2010059-T" y "201003586", de media y alta corrosión respectivamente. Cómo se puede observar el contenido en azufre (%atm S) puede oscilar entre 4 y 10% para la muestra de corrosión intermedia y entre 6-13% para la muestra de alta corrosión. Se vuelve a confirmar por lo tanto que la que microscopía electrónica no es la técnica adecuada para determinar la composición de la capa de corrosión producida. Por el contrario, esta técnica suministra una gran información sobre la textura del depósito y cómo el inicio del mismo comienza en las superficies irregulares de la lámina de Cu, que son las que presenta una mayor superficie de contacto.

Tabla 4. Resultados del análisis químico por SEM/EDX para las muestras "2010059-T" y "201003586-T".

Muestra 2010059-T	%At Cu	%At S	%At C	%At O	Imagen al SEM
Espectro 1 Imagen 1	43,71	4,12	47,60	4,57	
Espectro 2 Imagen 1	44,08	4,34	46,90	4,67	
Espectro 3 Imagen 1	46,94	3,81	46,31	2,94	
Espectro 1 Imagen 2	23,24	5,96	61,13	9,67	
Espectro 2 Imagen 2	43,21	7,42	38,80	10,56	
Espectro 3 Imagen 2	34,19	8,88	47,07	9,86	

Muestra 2010059-T	%At Cu	%At S	%At C	%At O	Imagen al SEM
Espectro 1 Imagen 3	41,90	9,86	39,61	8,63	
Espectro 2 Imagen 3	44,24	9,57	40,67	5,52	
Espectro 3 Imagen 3	47,00	9,74	34,91	8,35	
Muestra 2013586-T	**%At Cu**	**%At S**	**%At C**	**%At O**	**Imagen al SEM**
Espectro 1 Imagen 2	62,39	7,20	25,69	4,72	
Espectro 2 Imagen 2	56,67	12,65	26,55	4,13	
Espectro 3 Imagen 2	60,41	7,39	26,74	5,47	
Espectro 1 Imagen 3	44,58	6,49	30,18	18,75	
Espectro 2 Imagen 3	43,71	8,42	31,74	16,13	
Espectro 3 Imagen 3	50,05	6,76	27,7	15,49	
Espectro 1 Imagen 4	62.61	8.99	20.18	8.22	
Espectro 2 Imagen 4	56.6	8.15	22.56	12.69	

4.3 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS LÁMINAS DE CU POR FRX, PARA REALIZAR EL ANÁLISIS SISTEMÁTICO DE LOS ESPESORES

Por la técnica de fluorescencia de rayos X se realizaron de forma rutinaria medidas de S y Cu a través de canales específicos para cada uno de ellos, con un número elevado de láminas de cobre. En la tabla 5, se indican los valores obtenidos de S (Cps) y Cu (Cps) por FRX y la relación de S/Cu, así como los espesores calculados en las muestras preparadas desde 0 a 1500 mg/Kg de DBDS. También se adjuntan los valores obtenidos para una pastilla de sulfuro de cobre (I) comercial, con el fin de poder comparar la relación S/Cu.

Tabla 5. Relación entre el DBDS añadido y los datos obtenidos por FRX.

	DBDS añadido (mg/kg)	S(Cps) por FRX	Cu (Cps)	Espesor $\cdot k^{-1}$	S(Cps)/Cu(Cps) lámina
2010001-T	0	0,007	32.011	0,002638027	0,0002
2010002-T	9	0,211	32.018	0,08274363	0,0066
2010003-T	20	0,369	32.02	0,149519593	0,0115
2010004-T	31	0,556	31.755	0,234784245	0,0175
2010005-T	42	0,666	31.692	0,288560642	0,0210
2010006-T	53	0,882	31.541	0,403397244	0,0280
20100017-T	55	1,043	32.012	0,498482097	0,0326
20100018-T	64	1,121	31.821	0,548016032	0,0352
20100019-T	72	1,328	31.559	0,692770887	0,0421
20100021-T	88	1,422	31.779	0,766126697	0,0447
20100022-T	96	1,469	31.446	0,804926446	0,0467
20100020-T	105	1,356	31.881	0,714064467	0,0425
20100025-T	124	1,572	31.764	0,89561768	0,0495
20100026-T	132	1,730	31.581	1,05299938	0,0548
20100056-T	185	1,337	31.973	0,69956593	0,0418
20100060-T	201	1,587	31.829	0,909539018	0,0499
20100057-T	229	1,623	31.756	0,943762891	0,0511
20100061-T	279	2,129	30.775	1,615856662	0,0692
Cobre 500	500	2,562	30,504	3,331076054	0,0840
Cobre 1000	1000	2,543	29,191	3,148754497	0,0871
Cobre 1500	1500	2,657	30,521	∞	0,0871
Cu_2S (CAS 22205-45-4)	-	1,354	23,775	-	0,0570

En la relación S/Cu se puede observar que los resultados son incongruentes con la hipótesis del proyecto AZCO, en la que se supone que el único componente del "azufre corrosivo" es sulfuro de cobre (I). Se puede ver como para algunas de las muestras con mayor proporción S/Cu, esta proporción es mayor que para el sulfuro de cobre (I) puro (0,0570). Una de las razones más probables es que la medida del sulfuro de cobre (I) puro (CAS 22205-45-4) no sea adecuada debido a que la matriz en la que se llevó a cabo era muy diferente al del resto de muestras, ya que no se empleó cobre como substrato debido a la dificultad en su preparación. Por ello, tomamos como espesor "infinito" el espesor de la muestra con mayor corrosión, la muestra "Cobre 1500". Otra posibilidad es que el recubrimiento formado en el proceso de corrosión posea, además de sulfuro de cobre (I), algo de sulfuro de cobre (II), que por otro lado era algo esperado por el mecanismo de reacción, pero que en su momento se descartó por simplificar el estudio. Como ya se ha indicado con anterioridad el estudio por difracción y microdifracción de rayos X, sólo muestra la presencia de sulfuro de cobre (I), lo que indica que al menos con esta técnica el sulfuro de cobre (II) no se detecta, por tanto, en el caso de existir sería en proporción de traza y no en una cantidad tan grande como para influir en el resultado por FRX.

En la Figura 14 se muestra la correlación entre el DBDS añadido al aceite dieléctrico y la cantidad de S determinada por FRX. Esto demuestra la condición de precursor del DBDS para el proceso de corrosión. Se observa un comportamiento directamente proporcional de la cantidad de DBDS añadido con el azufre depositado en la lámina de Cu hasta 500 mg/kg de DBDS añadido, siendo lineal hasta 150 mg/kg. A partir de 500 mg/kg de DBDS la cantidad de S depositada se mantiene constante, lo cual relacionamos con que toda la superficie de la lámina de Cu se ha recubierto con el depósito de corrosión.

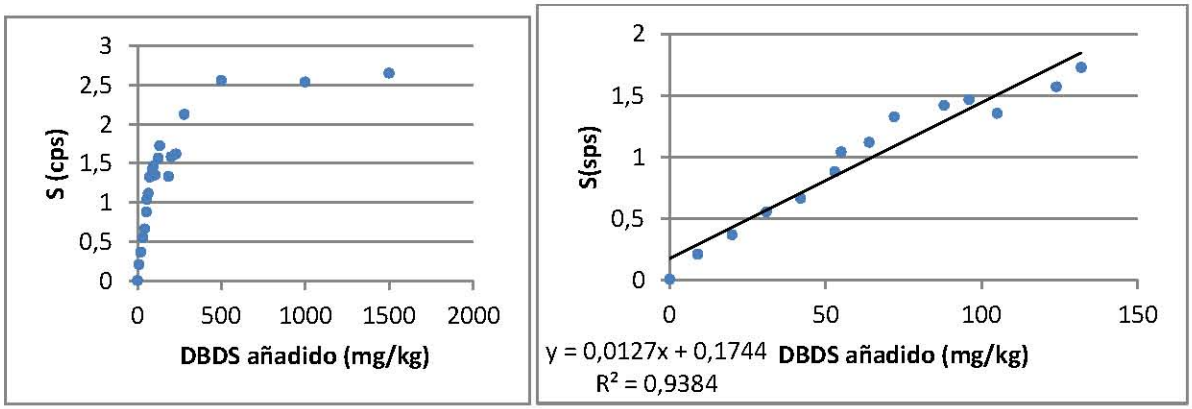


Figura 14. Gráfica de la relación entre la cantidad de DBDS añadido y el azufre detectado por FRX.

Un comportamiento similar se detecta entre el espesor determinado y la cantidad de DBDS añadida. Se presenta un comportamiento lineal hasta 150 mg/kg de DBDS añadido La Figura 15 muestra esta relación:

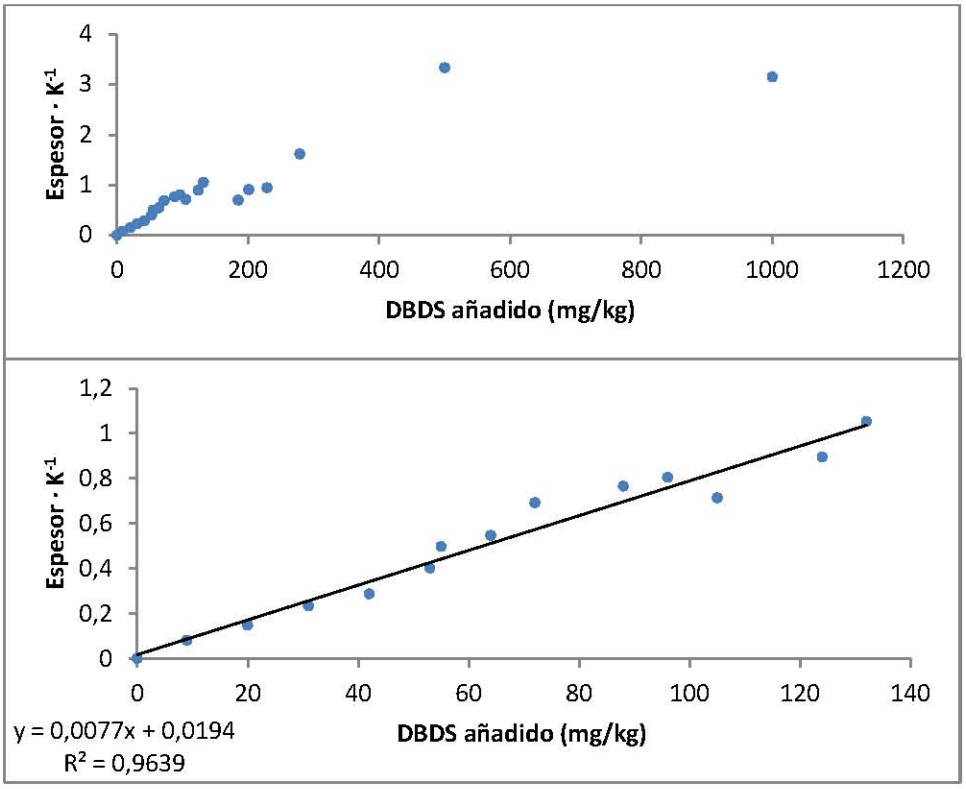


Figura 15. Gráfica de la relación entre la cantidad de DBDS añadido y el espesor calculado.

4.4 ACOTACIÓN DE LOS LÍMITES DE APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO PROPUESTO PARA LA EVALUACIÓN DEL GRADO DE CORROSIÓN DEBIDO AL ACEITE CORROSIVO EN TRANSFORMADORES ELÉCTRICOS

En este apartado se comparan los resultados obtenidos en esta investigación con los desarrollados en el seno del proyecto AZCO. Para ello se han seleccionado 10 muestras de rutina de control de transformadores de la red eléctrica. Lo que se pretende es encontrar un espesor a partir del cual podamos decir que el estado de corrosión es positivo, para establecer un parámetro cuantitativo que confirme el cualitativo proporcionado por la inspección visual. Estos resultados se han comparado además con el parámetro determinado por

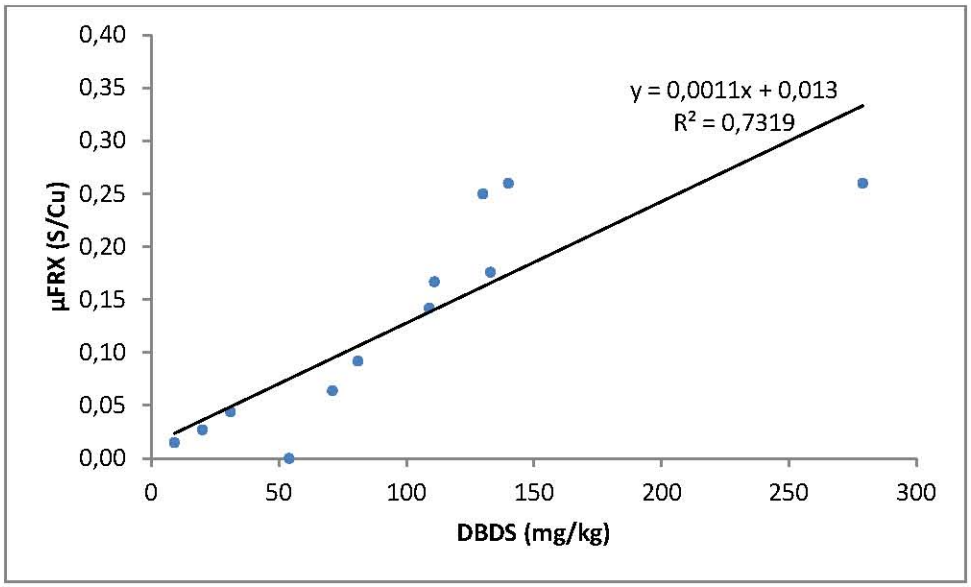
microfluorecencia de rayos X (relación S/Cu) y propuesto en el proyecto AZCO como parámetro de control.

En la figura 16 se muestra la comparación entre el parámetro propuesto por el proyecto AZCO utilizando la técnica de microfluorescencia y el determinado en esta memoria determinando el "espesor" por fluorescencia de rayos X. Se aprecia una muy buena correlación entre el "espesor" y el contenido en DBDS en aceites reales de la red de transformadores, siendo el comportamiento directamente proporcional y el coeficiente de correlación de 0,96. Cuando se representa el parámetro S/Cu determinado por microfluorescencia frente al contenido en DBDS, el coeficiente de correlación es mucho más bajo 0,73. Se demuestra por lo tanto que la metodología propuesta proporciona un parámetro cuantitativo para determinar el grado de corrosión de las láminas de Cu más eficaz y rápido. A partir de valores de 0,3 de "espesor" podemos considerar que la corrosión es positiva según la inspección visual.

Tabla 6. Comparación de resultados de la memoria presente y los del proyecto AZCO.

	Inspección visual LUSEND	Microscopía (SEM)	µFRX (S/Cu)	Espesor $\cdot k^{-1}$	DBDS inicial en el aceite (mg/kg)
201006197	Negativo	Negativo	0.005	0,036400743	
2010002-T	Negativo	Negativo	0.015	0,099025742	9
2010003-T	Negativo	Negativo	0.027	0,180179081	20
2010004-T	Negativo	Negativo	0.044	0,285599048	31
201005171	Positivo	Negativo	0.078	0,31149631	54
201005169	Positivo	Negativo	0.064	0,452815291	71
201003382	Positivo	Positivo	0.092	0,821711992	81
201004685	Positivo	Positivo	0.142	0,836041817	109
201006511	Positivo	Negativo	0.176	1,169426043	133
201007122	Positivo	Positivo	0.250	1,201592559	130
201005133	Positivo	Negativo	0.167	1,35376402	111
201006888	Positivo	Positivo	0.260	1,416228569	140
2010061-T	Positivo	Positivo	0.26	3,021990007	279

a)



b)

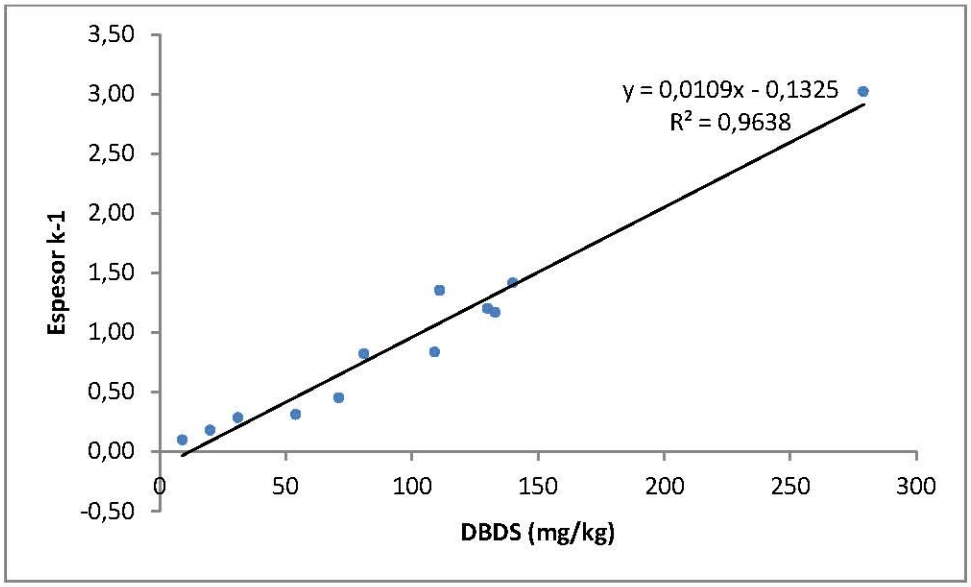


Figura 16. Comparación de la relación entre la cantidad de DBDS del aceite con el parámetro propuesto por microfluorescencia (a) y el propuesto por FRX (b).

CAPÍTULO 5

Conclusiones

Se ha demostrado que la medida de "espesores" de las capas de corrosión sobre las láminas de Cu mediante FRX constituye una técnica rápida y eficaz para la detección del azufre corrosivo sobre las láminas de cobre en los transformadores. Se puede considerar que a partir de valores 0,3 de "espesor" la corrosión es positiva según la inspección visual. Esta propuesta metodológica podría aplicarse para análisis rutinarios del control de los transformadores de la red eléctrica, ya que se ha demostrado que el procedimiento propuesto por la IEC para la detección de azufre corrosivo sobre el papel de arrollamiento puede suministrar resultados erróneamente negativos, por la aleatoriedad del estudio de la superficie por SEM/EDX. También se ha demostrado que la determinación de "espesores" por FRX está directamente relacionada con el contenido en DBDS en los aceites, lo que confirma que es este compuesto el precursor de la reacción, hecho totalmente novedoso, ya que en el desarrollo del proyecto AZCO se proponía la relación S/Cu por microfluorescencia como parámetro de control, aunque su relación con la cantidad de precursor no era nada buena en comparación con la obtenida con la nueva metodología propuesta.

Se ha confirmado que el sulfuro de cobre (I) es la única fase presente en la capa de corrosión. Además se ha demostrado por microscopia electrónica que el inicio de la reacción de corrosión se produce en las irregularidades de la lámina de cobre.

CAPÍTULO 6

Bibliografía

[1]ENDESA INGENIERÍA S.L.. Memoria del proyecto "Diagnóstico y erradicación de azufre corrosivo en aceites dieléctricos" (2007).

[2]ASTM D2864 - 10 Standard Terminology Relating to Electrical Insulating Liquids and Gases (Mayo, 2010).

[3]ENDESA INGENIERÍA S.L.. Memoria técnica (Informe final) del proyecto "Diagnóstico y erradicación de azufre corrosivo en aceites dieléctricos" (2011).

[4]International Electrotechnical Commission. IEC 62535 – "Insulating liquids-Test method for detection of potencially corrosive sulphur in used and unused insulating oil" (Octubre, 2008).

[5]Rene E. Van Grieken and Andrzej A. Markowicz, "Handbook of X-ray Spectometetry". Second Edition (2002).

[6]Review Of New Source Performance Standards For Kraft Pulp Mills, EPA-450/3-83-017, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (Septiembre, 1983).