

Controlando la Corrosión del Cobre

¿Por qué ocurre y qué se ha hecho desde la perspectiva del aceite aislante?

Ing. Jayme Nunes

senior technical coordinator - Nynas AB

Representante brasileño en CIGRÉ A2.32 WG - Corrosive Sulfur
Representante brasileño en IEC TC10 – Insulating Liquids
Secretario de la Comité D1 de CIGRÉ – Brasil
Miembro de Comité ASTM D27
Miembro de los Comités de Normalización de ABNT (Brasil),
ANCE (México) ICONTEC (Colombia) and IRAM (Argentina)



Controlando la Corrosión del Cobre

Casos Conocidos

- Nynas ha conocido aproximadamente 45 casos a nivel mundial durante los últimos 15 años.
- Los transformadores involucrados son de 6 diferentes fabricantes y contenían aceite dieléctrico de 8 productores.
- Hasta hace poco tiempo, los métodos de prueba y las especificaciones no eran suficientes para prevenir el fenómeno.
- Esto involucró a toda la industria y se requirió cooperación multifuncional para enfrentar el fenómeno.
- Como el líder del mercado y llenando más de un millón de transformadores cada año, nuestro propósito es comprender enteramente el fenómeno y mantener un rol activo.



Formación del Sulfuro de Cobre

Introducción

- Los requerimientos de confiabilidad y duración han puesto siempre una altas demandas a los aceites utilizados en transformadores y reactores. Las normas se desarrollaron para asegurar el cumplimiento a tales demandas.
- Durante 2004 y 2005, un cierto número de equipos fallaron indicando que algo había cambiado en las condiciones técnicas de los equipos.
- La razón principal parece ser una reducción en el desempeño del aislamiento sólido causada por el depósito de sulfuro de cobre en la celulosa y en los devanados.
- Todos los aceites dieléctricos utilizados en la unidades falladas cumplían con las especificaciones válidas en aquel momento.



3

Formación del Sulfuro de Cobre

Introducción

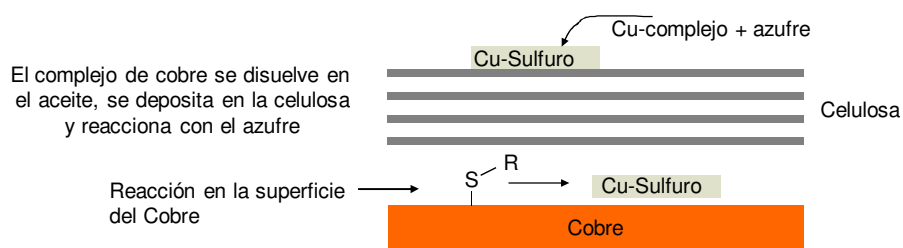
- El análisis de la información disponible mostraron que un cambio en las condiciones de operación, en el diseño y la localización de los equipos pueden ser factores incidentes para el desbalance entre cobre, aceite y celulosa.
- Si una combinación de estos factores origina un ambiente de bajos niveles de oxígeno y alta temperatura de operación, podría haber un aumento en el riesgo de que se formen sales de cobre en diversas partes del transformador/reactor incluyendo la parte interna del aislante sólido.
- Es una reducción en el desempeño del aislamiento sólido la principal preocupación y no la formación de sulfuro de los conductores.



4

Reacciones del Aceite con el Cobre

- La baja presencia de oxígeno y altas temperaturas promueven las reacciones de azufre y cobre sobre la superficie del conductor.
- Complejos de cobre solubles podrían migrar al aceite y formar sulfuro de cobre en el interior y el exterior de la celulosa.
- En la mayoría de los casos, la razón de las fallas fue un arco entre espiras adyacentes



5

Criterios de Riesgo

Indicaciones Fuertes para que el fenómeno ocurra:

- Devanados no barnizados.
- Transformadores con sábana de nitrógeno o conservadores equipados con diafragma de hule (es decir, ambiente bajo en oxígeno)
- Alta temperatura de operación.
- En combinación con aceites que no cumplen con las nuevas normas de corrosividad ASTM 1275B o IEC 62.535.

Otros Factores importantes relacionados con las fallas:

- Ocurrencia de transientes
- Las unidades falladas son predominantemente en aplicaciones de alto voltaje, > 300kV

Las fallas representan 0.02 – 0.03 % del total de Transformadores operando con estos aceites.



6

Condiciones en las que el Fenómeno Tiene Menos Probabilidades de Ocurred

- Transformadores Abiertos (Open breathing)
- Devanados de cobre barnizados.
- Entre más baja temperatura de operación, menor riesgo.



7

Especificaciones del Aceite vs Temperatura de Operación

Los métodos de prueba y las especificaciones no eran suficientes para prevenir el fenómeno.

Año de fabricación	Litros de aceite aislante / kVA
1915	7,5
1945	2
1960	1,2
1977	0,5
1993	0,4
Hoy	0,25

- El método de ensayo de azufre corrosivo (ASTM D1275) se mantuvo sin revisión de 1953 asta 2006.

- Hay un límite para la temperatura de trabajo del papel pero no para el aceite.

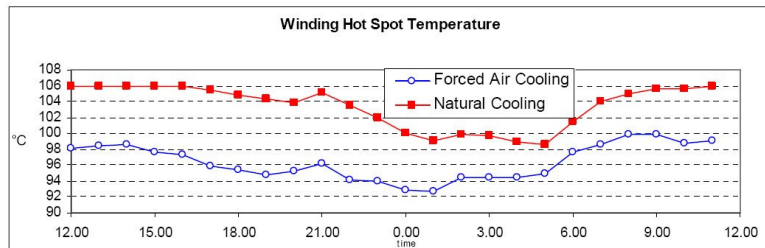
- Clase de Temperatura (Papel)
 - 55°C = kraft paper
 - 65°C = TU paper
 - 75°C = TU paper
 - 95°C = Hybrid/Nomex



8

Especificaciones del Aceite vs Temperatura de Operación

- La Temperatura de Operación de los transformadores no está directamente relacionada con las especificaciones del aceite.



DAILY RECORDING OF WINDING TEMPERATURE IN TWO TWIN REACTORS WITH DIFFERENT AIR COOLING MODE

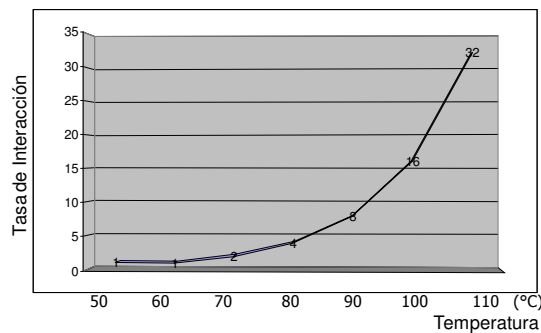
Source: Terna Presentation - Doble Conference



9

Especificaciones del Aceite vs Temperatura de Operación

Considerando la velocidad de reacción química se duplica cada 10K. (Ley de Arrhenius):



La tasa de interacción entre los materiales será 32 veces mayor a 110°C que la tasa a 60°C



10

Especificaciones del Aceite vs Temperatura de Operación

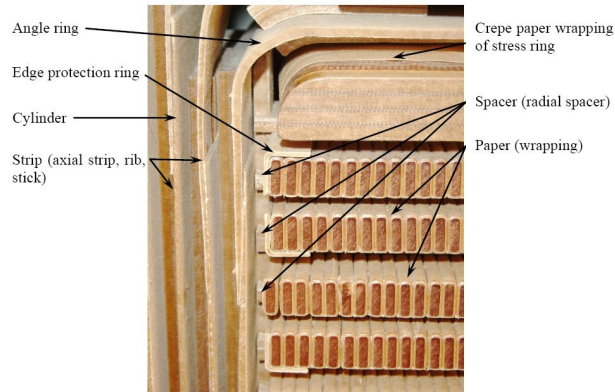


Figure 8: Cross-sectional view of a 400 kV transformer end insulation (detail).



¿Qué se hizo desde el punto de vista del aceite para cumplir con los nuevos requerimientos de corrosividad?



Medidas Posibles de Control del Fenómeno

1. Una manera de minimizar el riesgo de que este fenómeno ocurra fue ajustar la formulación del aceite para condiciones más severas de operación de los transformadores y reactores.
2. Otra manera fue usar un pasivador – barniz químico – para limitar la disponibilidad del cobre para una reacción química. (Pasivación)
3. Hacer las especificaciones del aceite más exigentes en relación a la corrosividad. (CIGRÉ/IEC/ASTM).



13

Soluciones Técnicas

Equipos en servicio

Añadir pasivador al aceite de transformadores considerados en riesgo. Nypass es una de las opciones.

- La pasivación puede implementarse inmediatamente, ya que es una técnica sencilla, de bajo costo y que reduce considerablemente el riesgo de fallas.



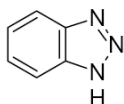
Previene la progresión del fenómeno



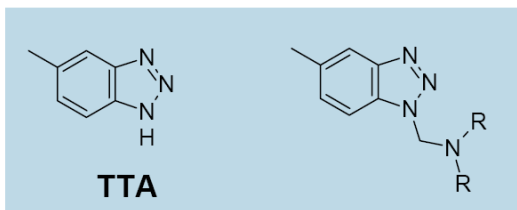
14

Benzotriazole Passivator Molecules

Chemically Connected



BTA



TTA

Irgamet 39™

Ciba Specialty Chemicals
(139)



15

Uso de Aceites Aislantes Pasivados

- **Metal Passivators and Deactivators for TRO have been discussed since at least 1958**
 1. Wood-Mallock, Steiner, Wood; "The effects of metals on transformer oils and some methods of protection against adverse effect." *J. Inst. Petrol.* **1958**, 44, 320-332.
 2. Lipshtein, Shakhnovich, "Transformer Oil" IPST Press: Jerusalem, **1970**.
 3. Bartnikas, R., *Engineering Dielectrics Volume III, Electrical Insulating Liquids*. ASTM: Chelsea, **1994**.
- **Passivators (BTA) used in TRO in Australia and Japan (JIS C 2320, 1993) for more than 25 years**
- **At least 2 patents covering passivators/deactivators in TRO**
 1. Scotchford, Terence "Improvements in or relating to compositions containing metal deactivators" Castrol Ltd , GB1061904, **1967**.
 2. von Gentzkow, Deml, Soldner; "Transformer with copper windings, liquid insulation material and supply depot containing solid copper deactivator to prevent dissolution of the copper" Siemens AG. US4472700, **1984**.
- **Highly soluble passivators are used extensively in other petroleum product applications**
 1. Waynick; "The Development and Use of Metal Deactivators in the Petroleum Industry: A Review." *Energy Fuels* **2001**, 15, (6), 1325-1340.
 2. Braun, Omeis; "Additives" in *Lubricants and Lubrication* (Ed. Mang, Dressel), **2001**

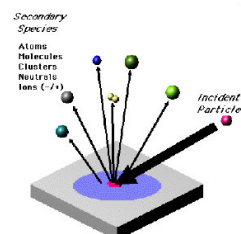


16

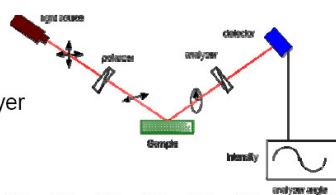
Estudios de Química de Superficies.

Levin, Wiklund, Arwin;
 "Combined TOF-SIMS and ellipsometry study of
N-methylamino substituted triazoles as copper surface passivators"
 To be submitted to *Langmuir*

- ToF-SIMS (Masspectrometry)
 - Mono/multilayer
 - Chemical characterisation



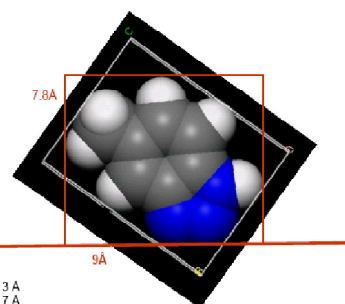
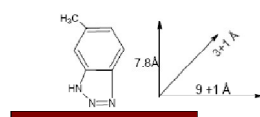
- Ellipsometry
 - Mono/multilayer
 - Kinetics



17

Absorbtion on Copper: Why 100 ppm?

- **Molecular modelling** of different modes of absorption
 - 100 ppm is a HUGE EXCESS to cover copper with a monolayer



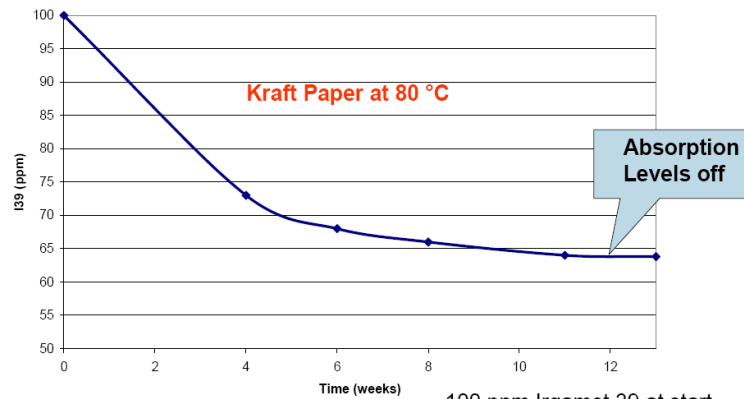
OA = 3 Å
 OB = 7 Å
 OC = 9 Å

- **Protection from Corrosive oil according to ASTM D 1275B**
 - Showed non-corrosive result with 10-20 ppm
- **Very low levels shown to inhibit oxidation (>8ppm BTA)**
 Rabelo Neto, et al.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, (23), 7428-7434.



18

Absorption in Cellulose



- 100 ppm Irgamet 39 at start
- Weight ratio oil/paper 26:1



19

Pasivador – Conclusiones Generales

- El pasivador es estable hasta 300°C en relación a la degradación térmica.
- Los resultados de las mediciones de elipsometría confirman la irreversibilidad de los enlaces químicos.
 - **La concentración de 100ppm es más que suficiente.**
- Puede ser absorbido por la celulosa
 - **Actúa como reservorio.**
- El efecto de la pasivación permanece incluso si la concentración en el aceite cae a cero.
- La pasivación también es efectiva sobre el cobre ennegrecido.
- El contenido de pasivador puede presentar baja degradación debido a oxidación del aceite



20

Desempeño del Pasivador en Servicio

Fallas de Reactores en Brasil

Data	Numero de fallas
2004	2
2005	12
2006	4
2007	1
2008	0
2009	0



21

Soluciones Técnicas

Aceites Nuevos

Ejemplos de aceites de transformador Nynas que cumplen con las especificaciones propuestas (ASTM D1275B y IEC 62.535)



Todos los grados Nova

Aceites con alto grado de refinación e bajo contenido de azufre

Aceites que cumplen con IEC 60296

Class (U)	Nytro Libra, Nytro Taurus Nytro Gemini, Nytro Perseus
Class (T)	Nytro 4000 A
Class (I)	Nytro Lyra X Nytro 10XN



22

Soluciones Técnicas

Aceites Nuevos

Ejemplos de aceites de transformador Nynas que cumplen con las especificaciones propuestas (ASTM D1275B y IEC 62.535)



Todos los grados Nova

Aceites con alto grado de refinación e bajo contenido de azufre

Aceites que cumplen con ASTM D3487

Type I	Nyro Orion I Nyro Leo I
Type II	Nyro11GBX-us Nyro Orion II Nyro Leo II Nyro Linx, Nyro Bear

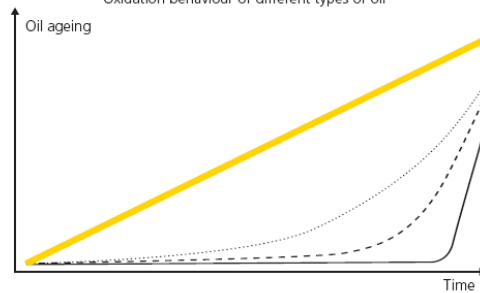


23

Soluciones Técnicas

Aceites Nuevos

Oxidation behaviour of different types of oil



- Uninhibited Standard Grade
- Inhibited Standard Grade
- - - Inhibited High Grade
- Inhibited Super Grade

El cambio del uso de aceites no inhibidos para inhibidos es una clara tendencia en el mercado



24

Soluciones Técnicas

Nuevos Métodos de Ensayo

ASTM D1275B

Tira de Cu
Frasco hermético
Burbujeo de gas Nitrógeno
150°C, 48 h



IEC 62535 (Cigré test)

Tiras de Cu envueltas
en 1 capa de papel kraft



Vial Headspace GC
Air en fase gaseosa
150°C, 72 h



25

Aspectos Técnicos basados en Estudios de Nynas y Otras Instituciones

- Investigaciones de laboratorio y de 4 años en servicio indican que la adición de pasivador previene la progresión del fenómeno. Estos aceites tienen en promedio 65 -70 ppm de contenido de pasivador.
- El pasivador no tiene efectos adversos en el desempeño de los transformadores
- El pasivador no elimina antiguos depósitos de sulfuro de Cobre.
- El análisis de rutina del aceite no se afecta por la adición del pasivador y no hay cambio en el patrón de la cromatografía de gases (DGA).
- Hubo una reducción considerable en la cantidad de fallas reportadas debido a la corrosión del cobre.



26

Conclusiones

- Hubo una rápida actuación de los organismos de normalización con el desarrollo de nuevos métodos de prueba y especificaciones limitando el problema a las unidades ya identificadas.
- La técnica de pasivación para estas unidades ya cuenta con 4 años de experiencia en servicio y mostró ser una solución efectiva con fuerte reducción de la ocurrencia de fallas.
- Actualmente, todos los aceites que cumplen con el método ASTM D1275B o IEC 62.535 no presentan indicios de corrosividad en servicio.
- Todos los aceites dieléctricos de Nynas cumplen con el método ASTM D1275 B y IEC 62.535



27

Controlando la Corrosión del Cobre

¿Por qué ocurre y qué se ha hecho desde la perspectiva del aceite aislante?

Maria Laura Morales
maria.laura.morales@nynas.com
Nynas LA

Jayme Nunes
jayme.nunes@nynas.com
Nynas AB

