

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



Insulating liquids – Test methods for the determination of interfacial tension of insulating liquids – Determination with the ring method

Isolants liquides – Méthodes d'essai pour la détermination de la tension interfaciale des isolants liquides – Détermination par la méthode à l'anneau

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62961:2018



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2018 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 l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
info@iec.ch
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.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

The stand-alone application for consulting the entire bibliographical information on IEC International Standards, Technical Specifications, Technical Reports and other documents. Available for PC, Mac OS, Android Tablets and iPad.

IEC publications search - webstore.iec.ch/advsearchform

The advanced search enables to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing 21 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 16 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

67 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: sales@iec.ch.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) 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 IEC

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

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

Application autonome pour consulter tous les renseignements bibliographiques sur les Normes internationales, Spécifications techniques, Rapports techniques et autres documents de l'IEC. Disponible pour PC, Mac OS, tablettes Android et iPad.

Recherche de publications IEC - webstore.iec.ch/advsearchform

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne de termes électroniques et électriques. Il contient 21 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 16 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

67 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: sales@iec.ch.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



Insulating liquids – Test methods for the determination of interfacial tension of insulating liquids – Determination with the ring method

Isolants liquides – Méthodes d'essai pour la détermination de la tension interfaciale des isolants liquides – Détermination par la méthode à l'anneau

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 29.040.10

ISBN 978-2-8322-6037-1

Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	8
2 Normative references	8
3 Terms and definitions	8
4 Principle	8
5 Apparatus.....	9
5.1 Tensiometer.....	9
5.2 Ring.....	10
5.3 Measuring vessel.....	10
6 Preparation of apparatus	10
6.1 Cleaning of the measuring vessel	10
6.2 Cleaning of the ring.....	11
6.3 Water used for the test.....	11
7 Procedure.....	11
7.1 General.....	11
7.2 Calibration and taring.....	11
7.3 Determination of the surface tension of water used for the test	12
7.4 Determination of interfacial tension between water and insulating liquid.....	12
8 Test report.....	12
9 Precision	13
9.1 Repeatability.....	13
9.2 Reproducibility	13
Annex A (informative) Determination of the interfacial tension of insulation liquids by the drop volume method	14
A.1 General.....	14
A.2 Principle of the method	14
A.2.1 Basics	14
A.2.2 Effect of adsorption (surface age) on the values obtained.....	15
A.3 Apparatus.....	15
A.4 Procedure	15
A.4.1 Preparation of apparatus	15
A.4.2 Calibration	15
A.4.3 Preparation of the test sample	15
A.4.4 Determination	16
A.4.5 Evaluation/expression of results	16
A.4.6 Correlation of results obtained with drop volume method to results obtained with ring method.....	16
A.5 Precision.....	17
A.6 Test report	17
Annex B (informative) Investigative tests for differentiating between aged insulating liquids.....	18
B.1 General.....	18
B.2 Application	19
Bibliography.....	20

Figure 1 – Typical development of interfacial tension values of new and service aged mineral insulating liquids.....	6
Figure 2 – Typical development of interfacial tension values of a new and a service aged ester insulating liquid	7
Figure 3 – Dimensions of platinum-iridium alloy ring in mm	10
Figure B.1 – Plot of the data from Table B.1 according to Kezdy-Swinbourne method	19
Table 1 – Repeatability (r) as a % for the measurement of interfacial tension at approximately 180 s with both manual and motor driven instruments	13
Table 2 – Reproducibility (R) as a % for the measurement of interfacial tension at approximately 180 s with both manual and motor driven instruments	13
Table A.1 – Comparison of interfacial values by measurement at 180 s and at 300 s to 400 s between the drop volume and ring methods.....	17
Table B.1 – Interfacial tension measured in constant equal time intervals	18
Table B.2 – Comparison of interfacial tension values by measurement at 180 s with equilibrium values according to Kezdy-Swinbourne method	19

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62961:2018

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

INSULATING LIQUIDS – TEST METHODS FOR THE DETERMINATION OF INTERFACIAL TENSION OF INSULATING LIQUIDS – DETERMINATION WITH THE RING METHOD

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 itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62961 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

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

FDIS	Report on voting
10/1062/FDIS	10/1066/RVD

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

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

The committee has decided that the contents of this document will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC website under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific document. At this date, the document will be

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

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62961:2018

INTRODUCTION

Interfacial tension (IFT) of insulating liquid against water has been used for a long time as a criterion for ageing evaluation. Statistical values that are used as orientation values and for their interpretation have been published in IEC 60422 [1] ¹.

The interfacial tension of insulating liquids changes with time depending on the type and nature of the ageing products. This process is more pronounced with aged than with new insulating liquids. It is well known that the interfacial tension of insulating liquids depends on the interfacial concentration of the surface active amphiphilic aged products at the time of measuring (dynamic interfacial tension), see Figure 1. The adsorption procedures, and thus the attaining of a state of equilibrium, can take several minutes or even hours. With the so-called static measuring methods – e.g. the Du Noüy ring [2]– measurements are repeated on the same sample surface until no further change occurs.

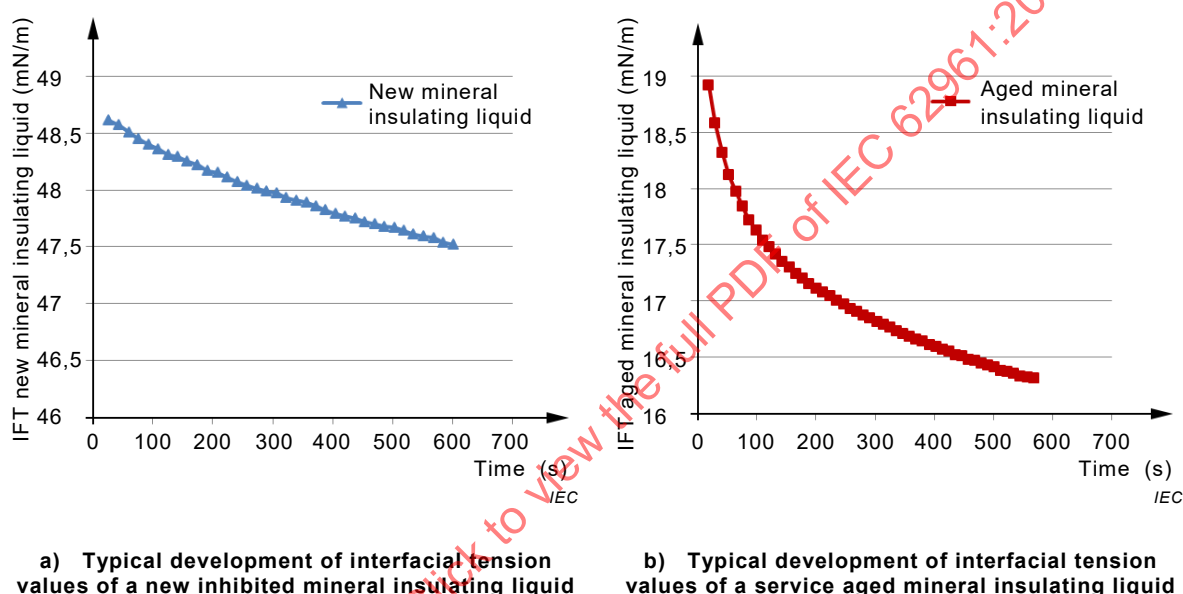


Figure 1 – Typical development of interfacial tension values of new and service aged mineral insulating liquids

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

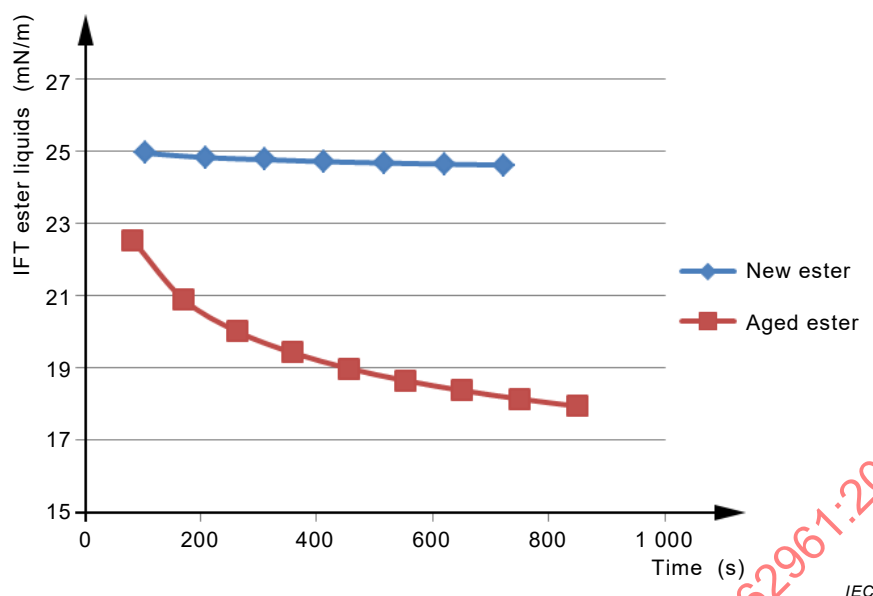


Figure 2 – Typical development of interfacial tension values of a new and a service aged ester insulating liquid

The interfacial tension of insulating liquids measured by the existing method ASTM D971 [3], working in non-equilibrium modus, provides only a single value within quite a short time (60 s) and hence might be quite different from the static interfacial value, particularly in the case of aged insulating liquids. In addition, the error of the time measurement might become a more important aspect than the performance of the measurement itself. These weaknesses of ASTM D971 could be generally compensated by replacing it with EN 14210 [4]. However, for the practical work in the laboratory, the requirement of repeating tests until "static" conditions are obtained can increase the test time dramatically.

The scope of this document is to find a compromise between the less accurate but fast ASTM D971 method and the precise, but time consuming EN 14210 procedure. Experience of the round robin tests shows clearly that the slope of the time-dependent interfacial tension curve decreases significantly over a period of 180 s in the case of both mineral insulating liquids (Figure 1 a), Figure 1 b)) and insulating synthetic and natural esters (Figure 2). A measurement is carried out after a surface age of approximately 180 s in order to obtain a value that provides a more realistic expression of the real interfacial tension, and that is less sensitive to the timing of the measurement taken, and does not overly increase the test time.

The proposed surface age of 180 s allows the distinction between differently aged ester liquids, which is not possible with ASTM D971.

The drop volume method for the determination of interfacial tension can deliver similar results as the ring method if adapted concerning the surface age. This method is described in Annex A.

Experience and results of round robin tests have shown that the deviation of tests repeated after 10 min is less than 1 mN/m per min. Such tests can be necessary in case of further comparative investigations of aged mineral and ester insulating liquids, and are described in Annex B.

INSULATING LIQUIDS – TEST METHODS FOR THE DETERMINATION OF INTERFACIAL TENSION OF INSULATING LIQUIDS – DETERMINATION WITH THE RING METHOD

1 Scope

This document establishes the measurement of the interfacial tension between insulating liquid and water by means of the Du Noüy ring method close to equilibrium conditions. In order to obtain a value that provides a realistic expression of the real interfacial tension, a measurement after a surface age of approximately 180 s is recorded.

2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 862, *Surface active agents – Vocabulary*

ISO 3675, *Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method*

ISO 12185, *Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method*

EN 14370, *Surface active agents – Determination of surface tension*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the terms and definitions given in ISO 862 and the following apply.

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

3.1

interfacial tension

tension at the interface between two phases

Note 1 to entry: The SI unit of interfacial tension is the Newton per metre (N/m). In practice, the submultiple millinewton per metre (mN/m) is used.

4 Principle

The maximum force, F , necessary to pull or to force a ring of perimeter πD out of the interface between insulating liquid and water in the direction of the insulating liquid is measured. The interfacial tension, σ , is obtained by calculation, where the following approximate equation (1) serves as the base:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{2\pi D} f \quad (1)$$

where

- σ is the interfacial tension expressed as mN/m;
- $F_{\max}$ is the maximum force exerted on the ring when pulled out of the liquid, in mN;
- D is the mean diameter of the ring, in m;
- f is a correction factor, taking into account that the measured maximum force includes the additional volume of liquid extracted together with the ring because of the finite diameter of the wire and of the lamella overlap inside the ring immediately prior to detachment. Extrapolation formulae have been reported by Zuidema and Waters [5] and others.

For the ring dimensions valid for this document and described in EN 14370, the following simplified correction factor (2) is commonly used for interfacial tension tests in the range from 4 mN/m to 50 mN/m:

$$f = 0,725 + \sqrt{4,014 \times 10^{-4} \times \frac{\gamma}{\Delta\rho} + 0,01287} \quad (2)$$

where

- f is the correction factor according to Zuidema and Waters [5];
- γ is the interfacial tension without correction in mN/m;
- $\Delta\rho$ is the difference in the densities between water and insulating liquid at the measuring temperature in g/cm³. Density shall be measured in accordance with ISO 12185 (reference method), but ISO 3675 is accepted as well.

In automatic tensiometers with a built-in evaluation unit, software may perform the necessary corrections without a direct report of the measured force.

To obtain exact values for surface or interfacial tension, it is necessary to measure the maximum force on pulling the ring out of the liquid. Because of the great risk of detachment in the case of the manual apparatus, extremely smooth manipulation is necessary since the value obtained immediately prior to detachment of the film is not identical to the maximum value. Automatic tensiometers can determine the maximum value electronically and reverse the platform movement promptly prior to detachment of the film. This makes it possible to obtain reliable, accurate time-consistent serial measurements without tearing the film.

5 Apparatus

5.1 Tensiometer

The tensiometer shall be designed for a ring and shall consist mainly of two parts:

- support for the sample vessel in the form of a small horizontal platform which can be moved up and down;
- apparatus for measuring the force exerted on the ring; the uncertainty of measurement shall not exceed $\pm 10^{-6}$ N, which corresponds to a maximum error of $\pm 0,1$ mg weight measurement.

Instead of a torsion balance as stated in ASTM D971, a lever balance or an electronic balance (laboratory, analytical or microbalance) can be used. To obtain higher efficiency and reproducibility, it is recommended to use an automatic tensiometer incorporating a balance, motor driven platform and evaluation unit.

5.2 Ring

The ring shall consist of a platinum/iridium wire with a thickness not greater than 0,4 mm and a mean circumference of 60 mm (for example: inner diameter 18,7 mm, outer diameter 19,5 mm). It shall be suspended horizontally and connected to the tensiometer.

The dimensions of the ring made of platinum-iridium alloy are specified in EN 14370 (Figure 3).

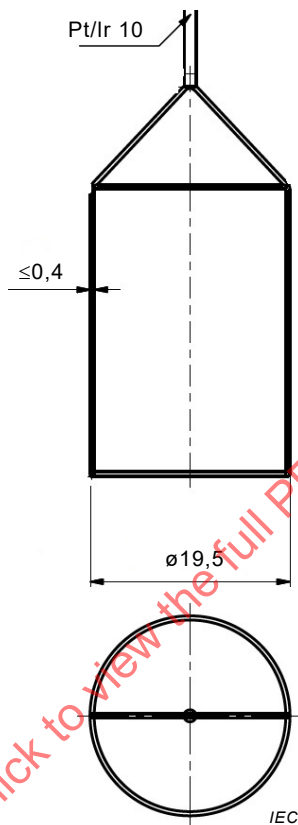


Figure 3 – Dimensions of platinum-iridium alloy ring in mm

5.3 Measuring vessel

Cylindrical glass vessel with a minimum diameter of 60 mm.

NOTE If a vessel with a diameter of less than 60 mm is used, wall effects can cause an error in the interfacial tension measurement result.

6 Preparation of apparatus

6.1 Cleaning of the measuring vessel

The vessels shall be dedicated to IFT measurement only. Rinsing with solvents with increasing polarity (such as heptane, acetone and/or 2-propanol, in this order) followed by a final rinse with hot tap water and afterwards with deionized water or bi-distilled water has been found suitable.

EXAMPLE An example of a step-by-step cleaning procedure is as follows:

- rinse three times with n-heptane (only if the vessel is being used after previous tests with insulating liquid), then afterwards with 2-propanol (also in the case of unused beakers and after water testing). Rinse with hot tap water and afterwards thoroughly with deionized water/bi-distilled water – see requirements for water in 6.3.

- a laboratory dishwasher with integrated deionized water with the required quality may be used if this provides the required cleanliness. Ensure that all washing agents are removed completely before drying.

6.2 Cleaning of the ring

The ring shall be cleaned with a suitable solvent and then by flame cleaning.

A typical cleaning procedure is as follows:

- rinse three times with n-heptane, and afterwards with deionized water;
- heat in the oxidizing flame for approximately 5 s in an ethanol or natural gas burner to red heat.

To prevent mechanical stress on the ring, twist it during this procedure.

6.3 Water used for the test

Bi-distilled or deionized water from a glass bottle with a surface tension of > 70 mN/m at maximum 25 °C (permissible range 18 °C to 25 °C) and with a known low conductivity (typically < 0,1 µS/cm). It is crucial that the water used not be from the tap and that it be free from any ions, since they may lead to a significant decrease of the measured interfacial tension. HPLC-grade water may be used, if suitable.

NOTE For pure water, the following relationship (Equation 3) between surface tension of water and temperature exists:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta T} = -0,15 \quad (3)$$

where

$\Delta\sigma$ is the difference between the surface tension values in mN/m measured at two different temperatures;

ΔT is the difference between the two temperatures in °C.

7 Procedure

7.1 General

The measurement shall be done in the temperature range between 18 °C and 25 °C. The water and insulating liquid shall be at the same temperature. The density of the insulating liquid shall be determined at the temperature of measurement or can be calculated from a linear extrapolation of density from measurement at a standard temperature (e.g. 20 °C) to the temperature used for the IFT measurement. Round robin test results have shown that variations within this temperature range do not practically influence the test results.

The correction according to Zuidema and Waters [5] shall be used.

The correction of Zuidema and Waters [5] is the preferred correction, since it is the most widely used in existing standards (ASTM D971, EN 14210, EN 14370). Further corrections known are those of Harkins and Jordan [6], Fox and Chrisman [7], and Huh and Mason [8]. If another correction formula is used, this shall be noted in the test report.

7.2 Calibration and taring

Calibration shall be performed according to manufacturer instructions.

Tare the force sensor to zero with the attached cleaned and dry ring. Ensure that there is no contact with any sample or vessel wall.

7.3 Determination of the surface tension of water used for the test

Start the measurement according to the manufacturer instructions.

Introduce water into a clean vessel to a level of 20 mm to 30 mm. Slowly raise the platform and the measurement vessel until the ring is immersed in the water phase. The ring shall be at least 3 mm below the water surface and centred in the vessel. Ensure that the ring is properly wetted and not repelled from the water surface.

Depending on the test temperature, a value of 70 mN/m to 73 mN/m shall be obtained. If lower values are found, repeat cleaning of the sample vessel and the ring. Check the source of the sample water in respect to surface active contaminants. In exceptional cases, search for a fresh sample of water from another source (see also 6.3).

If the water quality (according to 6.3) and the cleanliness of vessels (according to 6.1) and the ring (according to 6.2) are validated in the testing laboratory by an established and reproducible procedure, it is not necessary to carry out the determination of the surface tension of water (according to 7.3) prior to each sample, but once in a daily successive series of tests.

7.4 Determination of interfacial tension between water and insulating liquid

Introduce water into a clean vessel to a level of 20 mm to 30 mm. Slowly raise the platform and the measurement vessel until the ring is immersed in the aqueous phase. The ring shall be at least 3 mm below the water surface and centred in the vessel.

- Then overlay the water with a 15 mm to 20 mm layer of insulating liquid using a pipette or a clean narrow beaker with spout (if plastic single use syringes are used it shall be verified that the material does not interact with the liquid). No bubbles shall be present. Complete this process within 30 s.
- Begin the time counting.
- Measurement shall be completed within $180\text{ s} \pm 30\text{ s}$.
- The measurement value shall be taken at the time closest to 180 s (this time shall not differ from 180 s by more than 30 s).
- Ascertain whether the obtained value is to be corrected or if the correction factor has already been implemented in the software.

NOTE 1 Some instruments can automatize the procedures above.

NOTE 2 A series of several consecutive measurements on the same sample interface (different surface age) within the given time frame can be made.

8 Test report

The test report shall include at least the following information:

- a reference to this document and to the method used;
- identification of test specimen;
- the date and place where the determination has been carried out;
- the type of correction formula, if other than that of Zuidema and Waters [5], as well as further significant deviations from the described procedure;
- the value of the measured interfacial tension at approximately 180 s according to 7.4;
- ring speed in mm/s (optional).

9 Precision

9.1 Repeatability

The following results for repeatability (r) as a percentage (Table 1) were established in a round robin test within 29 laboratories at a 95 % confidence interval:

Table 1 – Repeatability (r) as a % for the measurement of interfacial tension at approximately 180 s with both manual and motor driven instruments

New mineral insulating liquid	5
Aged mineral insulating liquid	5
New ester liquid	5
Aged ester liquid	10

NOTE The repeatability for aged mineral insulating liquid is valid for absolute values higher than 20 mN/m.

Duplicate determinations carried out by one operator shall be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than the percentage reported in Table 1.

9.2 Reproducibility

The following results for reproducibility (R) as a percentage (Table 2) were established in a round robin test within 29 laboratories at a 95 % confidence interval:

Table 2 – Reproducibility (R) as a % for the measurement of interfacial tension at approximately 180 s with both manual and motor driven instruments

New mineral insulating liquid	10
Aged mineral insulating liquid	10
New ester liquid	20
Aged ester liquid	20

Duplicate determinations carried out by different laboratories on identical test material shall be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than the percentage reported in Table 2.

Annex A (informative)

Determination of the interfacial tension of insulation liquids by the drop volume method

A.1 General

In practice the use of the recommended ring method suffers from some weaknesses:

- the sensitive measuring cell (balance) needs a vibration-free location;
- the method needs a very delicate Pt/Ir ring, which can be easily deformed and contaminated;
- an open flame is needed to clean the ring by "burning": not allowed in some laboratories for safety reasons;
- repetition of the tests with the same sample is not possible. An additional test requires a complete replacement of the insulating liquid and water and rigorous cleaning of the vessel and ring;
- in the case of aged insulating liquids, the dynamic effect, i.e. the (fast) decrease of IFT with interface age, is difficult to reproduce and depends on the method and duration of the "overlying" process;
- the sample preparation and handling of the sample vessel requires complex steps to be taken, that are difficult to automate.

Some laboratories have evaluated other methods of testing the IFT of insulating liquids. The drop volume method is a particularly reasonable alternative to the force (ring) method as it overcomes some of those weaknesses. In the tests carried out within the round robin tests, fast and reproducible results at a well-defined interface age could be obtained. It allows multiple tests to be carried out with many fewer samples and without the need for refilling. The parts in contact with insulating liquid do not need flame cleaning. Syringes and needles are stable and robust.

It shall, however, be considered that the result of the drop volume method is more sensitive to the exact determination of the density of the liquid than that of the ring method.

A.2 Principle of the method

A.2.1 Basics

The interfacial tension between insulating liquid and water can be determined with a drop volume tensiometer. The method uses drops (water or insulating liquid, depending on the instrument configuration) produced by means of a vertically positioned capillary using a suitable, high-precision dosing device.

The size of each droplet increases with specific volume flow until they break off from the dosing capillary. The detached droplets are detected by a suitable sensor. When the volume flow and the number of droplets are known, the break-off volume for each droplet can be calculated. This measurement of break-off volume enables calculation of the surface tension from the balance of forces at the moment of break-off. In the case of interfacial tension, the needle is dipped into the test liquid – either insulating liquid or water – depending on the instrument configuration. The droplet will detach at the moment when the buoyancy balances the wetting force at the capillary tip.

A.2.2 Effect of adsorption (surface age) on the values obtained

As already mentioned in the introduction, the interfacial tension between insulating liquids that contain surface active products due to aging and water depends on the interfacial concentration of the surface active component at the moment of measuring (dynamic interfacial tension). Because drop volume tensiometers create fresh surfaces at a defined time (= drop age), there is no need to wait for surface saturation (adsorption equilibrium); instead, the so-called "dynamic" surface tension can be measured reproducibly with considerably shorter surface ages. Therefore, in comparison with other methods, it is essential that the surface age associated with the measured interfacial tension (= drop break time) be taken into account. Values for interfacial tension comparable with those of the ring method can be obtained by carefully choosing an appropriate drop surface age from the data (e.g. Table B.1) or by extrapolating a measurement curve to corresponding time frames.

For such purposes, it is advisable to determine this time-dependent interfacial tension for each type of sample by creating droplets with different surface ages; this could be done in a sequence, preferably program-controlled.

In the case of slowly adsorbing surfactants and low drop surface age, the dynamic values can, therefore, be well above the equilibrium values. This is for example the case with the stalagmometer method, which has found application in some countries.

A.3 Apparatus

A drop volume tensiometer for the purpose described above requires a temperature-controlled cell, a sensor to detect drops, and a dosing device to create droplets providing a constant flow rate with sufficient precision.

Laboratory thermostat, with cooling unit or other means to maintain the temperature of the drop cell at $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$.

A.4 Procedure

A.4.1 Preparation of apparatus

Capillaries taken from the original packaging shall be used for measurements. Avoid unprotected contact with the capillaries. Ensure that all components coming into contact with water or insulating liquid are cleaned in a similar way as described in 6.1.

A.4.2 Calibration

The drop volume method is an absolute method which is based on constant, predetermined or measured geometrical values and, therefore, does not require calibration.

Regular checks of the device (e.g. the detector sensor) shall be performed according to the manufacturer's recommendations.

A.4.3 Preparation of the test sample

Using the thermostatic bath, adjust the temperature of the test sample to $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. Determine the density of the insulating liquid under test at that temperature. Density shall be measured in accordance with ISO 12185 (reference method) but ISO 3675 is accepted as well.

For an accurate measurement, the density of the insulating liquid shall be known better than $\pm 0,01\text{ g/cm}^3$ at the temperature of measurement.

Pour the water and the insulating liquid into the instrument (depending on the instrument design and experimental set-up).

A.4.4 Determination

The apparatus shall be set up in such a way that the tip of the needle is positioned into the water/insulating liquid but far enough away from the drop sensor to avoid premature triggering of the signal as a result of the drop growing into the field of the sensor.

It is important to ensure that the drop formation time chosen is such that the volume of the drop that is formed is not affected. For better comparison, it is recommended to compare identical surface ages or ranges of surface ages.

A.4.5 Evaluation/expression of results

The result of the measured interfacial tension is derived from the average of a freely selectable number of individual measurements consisting of at least three drops.

Calculate the interfacial tension, σ , in mN/m according to the formula (A.1)

$$\sigma = \frac{\Delta\rho Vg}{2\pi r \times f_{HB}} \quad (\text{A.1})$$

where

- σ is the interfacial tension expressed as mN/m;
- $\Delta\rho$ is the density difference between water and insulating liquid in g/cm³;
- V is the drop break-off volume in cm³;
- g is the gravitational acceleration = 981 cm/s² (the exact value is given by the local authorities);
- r is the effective radius at break-off in cm;
- f_{HB} is the correction factor (Harkins and Brown [9] in cm⁻²) (required depending on the instrument design).

Depending on the design of the capillary, the Harkins and Brown [9] correction may be required. Please contact the manufacturer for the choice of the correction with respect to the capillary.

Because there is some necking of the drop when it breaks away from the needle, the effective radius at break-off is normally slightly smaller than the external radius of the needle. The necking depends only on the ratio of the capillary radius to a characteristic length. The correction can be determined empirically by Harkins and Brown [9] and translated into an analytical correlation by Wilkinson and Kidwell [10].

A.4.6 Correlation of results obtained with drop volume method to results obtained with ring method

Limited evidence during a round robin test (Table A.1) showed that the drop volume method shows similar dynamic dependent behaviour of the surface age with time and similar absolute values as those of the ring method.

Table A.1 – Comparison of interfacial values by measurement at 180 s and at 300 s to 400 s between the drop volume and ring methods

Type of insulating liquid	New mineral insulating liquid		Aged mineral insulating liquid	New ester liquid		Aged ester liquid 1		Aged ester liquid 2	
Time (s)	180	300 to 400	300 to 400	180	300 to 400	180	300 to 400	180	300 to 400
Value – drop volume method (mN/m) (performed by 2 laboratories)	47,7	47,0	28,6	24,5	23,5	22,2	20,8	19,4	19,4
Value – ring method (mN/m) (performed by 29 laboratories)	48,1	47,9	24,4	24,5	24,4	20,3	19,5	17,1	16,0

The time-dependent dynamic behaviour may be used to differentiate between differently aged insulating liquids (see Annex B).

A.5 Precision

In accordance with this document, the following values for repeatability and reproducibility can be achieved:

- repeatability: 1,0 mN/m (standard deviation of replicate determinations carried out by one operator);
- reproducibility: 2,0 mN/m (standard deviation in tests on identical test material carried out by different laboratories).

Repeatability and reproducibility are not only defined from the instrument but also from the measurement result. The given range refers to the expected values for transformer insulating liquids, which is between 15 mN/m to 45 mN/m.

These results are based on limited evidence during a round robin test (two participants).

A.6 Test report

The test report shall include the following information:

- a note as to whether water has been dosed into insulating liquid or insulating liquid has been dosed into water;
- a reference to this document and the method used;
- the identification of test specimen;
- the date and place where the determination has been carried out;
- the value of the interfacial tension in mN/m and the surface age in s, for example 28,0 mN/m at 180 s.

Annex B (informative)

Investigative tests for differentiating between aged insulating liquids

B.1 General

Experience and results of round robin tests have shown that the deviation of tests repeated after 10 min is less than 0,1 mN/m per min (Figure 1 a), b) and Figure 2) and below the detection limit of typical tensiometers. If a closer comparison and differentiation of aged mineral or ester insulating liquids is required, it is recommended to obtain a value that provides a more realistic expression of the real interfacial tension closer to equilibrium conditions as well as being less sensitive to the timing of the measurement taken. In the case of motor driven instruments (ring method as well as drop volume method described in Annex A) able to perform measurements automatically at different surface ages with the same sample, it is recommended to increase the test time up to 400 s. The use of applicable mathematical functions can provide an extrapolation of measured values to the equilibrium value expected.

The equilibrium value can be extrapolated by means of the Kezdy-Swinbourne method; see [11]. For this purpose, the interfacial value after a defined constant time interval is plotted against the previous measured value. The boundary value of interfacial tension corresponding to the equilibrium value σ_{∞} can be calculated from the intercept, b , and the slope, a , of the linear function (Equation B.1). This is applicable for both the ring and drop volume methods.

$$\sigma_{\infty} = \frac{a}{1-b} \quad (\text{B.1})$$

An example of this method can be seen in Table B.1 and in Figure B.1.

Table B.1 – Interfacial tension measured in constant equal time intervals

Time s	Interfacial tension mN/m
78	30,7
121	29,6
165	28,8
210	28,2
255	27,8
299	27,4
344	27,1
388	26,8

The time difference between the value plotted on the x -axis and y -axis is 134 s (e.g. the value measured at 78 s (30,7 mN/m) is plotted against the value measured at 212 s (28,2 mN/m), etc.). The calculated equilibrium value for the interfacial tension is 25,9 mN/m.

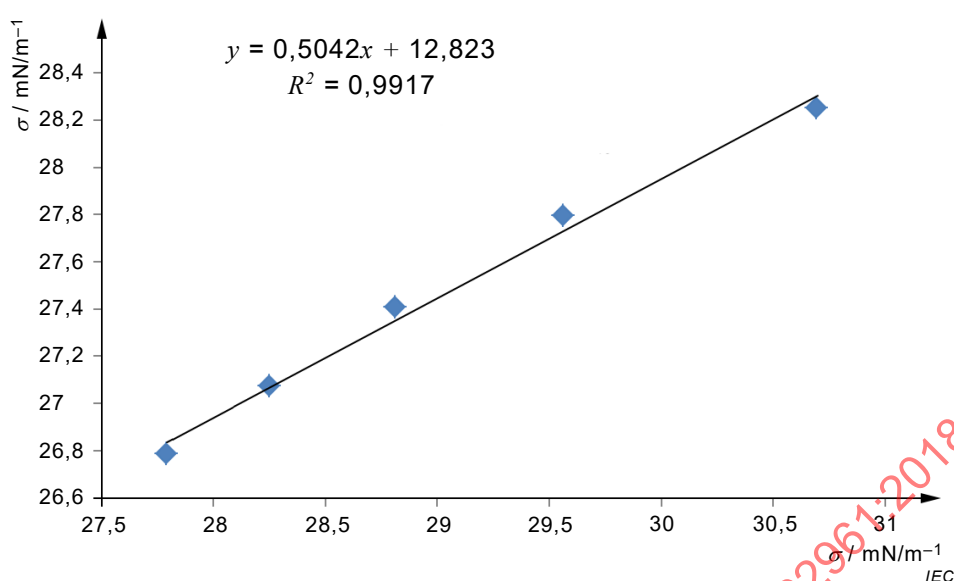


Figure B.1 – Plot of the data from Table B.1 according to Keady-Swinbourne method

B.2 Application

Table B.2 – Comparison of interfacial tension values by measurement at 180 s with equilibrium values according to Keady-Swinbourne method

Insulating liquid	Measured value at 180 s mN/m	Equilibrium value by means of Keady-Swinbourne method mN/m
Aged mineral insulating liquid 1	25,1	24,9
Aged mineral insulating liquid 2	25,7	24,4

Since the measured value of interfacial tension at 180 s is a value measured under dynamic conditions, it will be different from the equilibrium value. The difference between these values represents the difference in the ageing status. In the case of aged mineral insulating liquids, although mineral insulating liquid 2 has a somewhat higher value when measured at 180 s, the equilibrium value is actually lower, which corresponds to a higher amount of surface active substances present (Table B.2).

This comparison could be an opportunity to compare the ageing behaviour of aged uninhibited or aged inhibited insulating liquids in service.

Bibliography

- [1] IEC 60422, *Mineral insulating oils in electrical equipment – Supervision and maintenance guidance*
 - [2] DU NOUY, PL. A New Apparatus for Measuring Surface Tension. *The Journal of General Physiology.*, 1919, vol. 1, p. 521
 - [3] ASTM D971, *Standard Test Method for Interfacial Tension of Oil Against Water by the Ring Method*
 - [4] EN 14210, *Surface active agents – Determination of interfacial tension of solutions of surface active agents by the stirrup or ring method*
 - [5] ZUIDEMA, H., WATERS, GW. Ring Method for the Determination of Interfacial Tension. *Industrial and Engineering Chemistry.*, 1941, vol. 13, p. 312
 - [6] HARKINS, WD., JORDAN, HF. A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring. *Journal of the American Chemical Society*, 1930, vol. 52 p. 1751
 - [7] FOX, HW., CHRISMAN, CH. Jr. The Ring Method of Measuring Surface Tension for Liquids of High Density and Low Surface Tension. *Journal of Physical Chemistry*, 1952, vol. 56, p. 284
 - [8] HUH, C., MASON, SG. A rigorous theory of ring tensiometry. *Colloid and Polymer Science.*, 1975, vol. 253, p. 566
 - [9] HARKINS WD., BROWN, FE. The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy), and the Weight of Falling Drops: The Surface Tension of Water and Benzene by the Capillary Height Method. *Journal of the American Chemical Society.*, 1919, vol. 41, p. 499-524
 - [10] WILKINSON, MC., KIDWELL RL. A mathematical description of the Harkins and Brown corrective curve for the determination of surface and interfacial tensions. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 1971, vol. 35, p. 114-119
 - [11] CONNORS, KA. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution.*, Wiley-VCH, 1990, p. 36-41
-

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62961:2018

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	24
INTRODUCTION.....	26
1 Domaine d'application	28
2 Références normatives	28
3 Termes et définitions	28
4 Principe	28
5 Appareillage	29
5.1 Tensiomètre.....	29
5.2 Anneau	30
5.3 Récipient de mesure	30
6 Préparation de l'appareillage	30
6.1 Nettoyage du récipient de mesure.....	30
6.2 Nettoyage de l'anneau	31
6.3 Eau utilisée pour l'essai	31
7 Procédure.....	31
7.1 Généralités	31
7.2 Étalonnage et tarage.....	32
7.3 Détermination de la tension superficielle de l'eau utilisée pour l'essai	32
7.4 Détermination de la tension interfaciale entre l'eau et l'isolant liquide	32
8 Rapport d'essai	32
9 Fidélité	33
9.1 Répétabilité	33
9.2 Reproductibilité.....	33
Annexe A (informative) Détermination de la tension interfaciale des isolants liquides par la méthode au volume de goutte	34
A.1 Généralités	34
A.2 Principe de la méthode	34
A.2.1 Principes de base	34
A.2.2 Effet de l'adsorption (maturation de l'interface) sur les valeurs obtenues	35
A.3 Appareillage.....	35
A.4 Procédure	35
A.4.1 Préparation de l'appareillage	35
A.4.2 Étalonnage	35
A.4.3 Préparation de l'échantillon d'essai.....	35
A.4.4 Détermination	36
A.4.5 Évaluation/expression des résultats	36
A.4.6 Corrélation entre les résultats obtenus avec la méthode au volume de goutte et ceux obtenus avec la méthode à l'anneau	37
A.5 Fidélité.....	37
A.6 Rapport d'essai.....	37
Annexe B (informative) Essais d'investigation pour différencier les isolants liquides usagés.....	39
B.1 Généralités	39
B.2 Application	40
Bibliographie.....	41

Figure 1 – Évolution classique des valeurs de tension interfaciale d'un isolant liquide minéral neuf et d'un autre de service usagé	26
Figure 2 – Évolution typique des valeurs de tension interfaciale de 2 esters isolants, neuf et usagé	27
Figure 3 – Dimensions de l'anneau en alliage platine-iridium, en mm	30
Figure B.1 – Tracé des données du Tableau B.1 selon la méthode de Kezdy-Swinbourne	40
Tableau 1 – Répétabilité (r) en % pour le mesurage de la tension interfaciale à environ 180 s avec des instruments manuels et motorisés	33
Tableau 2 – Reproductibilité (R) en % pour le mesurage de la tension interfaciale à environ 180 s avec des instruments manuels et motorisés	33
Tableau A.1 – Comparaison des valeurs de tensions interfaciales mesurées à 180 s et à 300 s jusqu'à 400 s obtenues par la méthode au volume de goutte et par la méthode à l'anneau	37
Tableau B.1 – Tension interfaciale mesurée à intervalles de temps égaux constants	39
Tableau B.2 – Comparaison des valeurs de tensions interfaciales mesurées à 180 s avec valeurs à l'équilibre obtenues selon la méthode de Kezdy-Swinbourne	40

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62961:2018

COMMISSION ÉLECTRONIQUE INTERNATIONALE

ISOLANTS LIQUIDES – MÉTHODES D'ESSAI POUR LA DÉTERMINATION DE LA TENSION INTERFACIALE DES ISOLANTS LIQUIDES – DÉTERMINATION PAR LA MÉTHODE À L'ANNEAU

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Électrotechnique Internationale (IEC) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de l'IEC). L'IEC a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. À cet effet, l'IEC – 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 l'IEC"). 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 l'IEC, participent également aux travaux. L'IEC 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 l'IEC concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de l'IEC intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de l'IEC se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de l'IEC. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que l'IEC s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; l'IEC 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 l'IEC s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de l'IEC dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de l'IEC et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) L'IEC elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de l'IEC. L'IEC n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 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 l'IEC, 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 l'IEC, 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 l'IEC ou de toute autre Publication de l'IEC, 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 l'IEC peuvent faire l'objet de droits de brevet. L'IEC ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale IEC 62961 a été établie par le comité d'études 10 de l'IEC: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/1062/FDIS	10/1066/RVD

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

Ce document a été rédigé selon les Directives ISO/IEC, Partie 2.

Le comité a décidé que le contenu de ce document ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives au document recherché. À cette date, le document sera

- reconduit,
- supprimé,
- remplacé par une édition révisée, ou
- amendé.

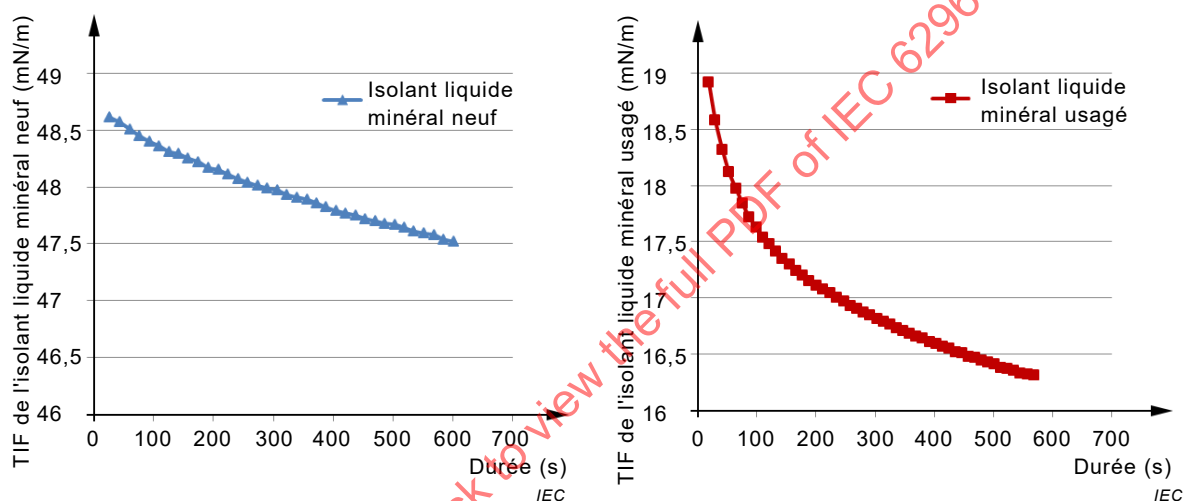
IMPORTANT – Le logo "*colour inside*" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62961:2018

INTRODUCTION

La tension interfaciale (TIF) d'un isolant liquide par rapport à l'eau a été utilisée pendant très longtemps comme un critère d'évaluation du vieillissement. Les valeurs statistiques, qui sont utilisées comme valeurs d'orientation et pour leur interprétation ont été publiées dans l'IEC 60422 [1]¹.

La tension interfaciale des isolants liquides varie dans le temps selon le type et la nature des produits de vieillissement. Ce processus est plus prononcé avec des isolants liquides usagés qu'avec des neufs. Il est bien connu que la tension interfaciale des isolants liquides dépend de la concentration à l'interface des produits de vieillissement amphiphiles et tensioactifs, au moment de la mesure (tension interfaciale dynamique), voir la Figure 1. Les processus d'adsorption, et par conséquent l'obtention d'un état d'équilibre, peuvent durer plusieurs minutes, voire plusieurs heures. Avec les méthodes dites de mesure statique (l'anneau de Du Noüy, par exemple – [2]), les mesurages sont répétés sur le même échantillon de surface jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement.



a) Évolution classique des valeurs de tension interfaciale d'un isolant liquide minéral inhibé neuf

b) Évolution classique des valeurs de tension interfaciale d'un isolant liquide minéral de service usagé

Figure 1 – Évolution classique des valeurs de tension interfaciale d'un isolant liquide minéral neuf et d'un autre de service usagé

¹ Les chiffres entre crochets se réfèrent à la Bibliographie.

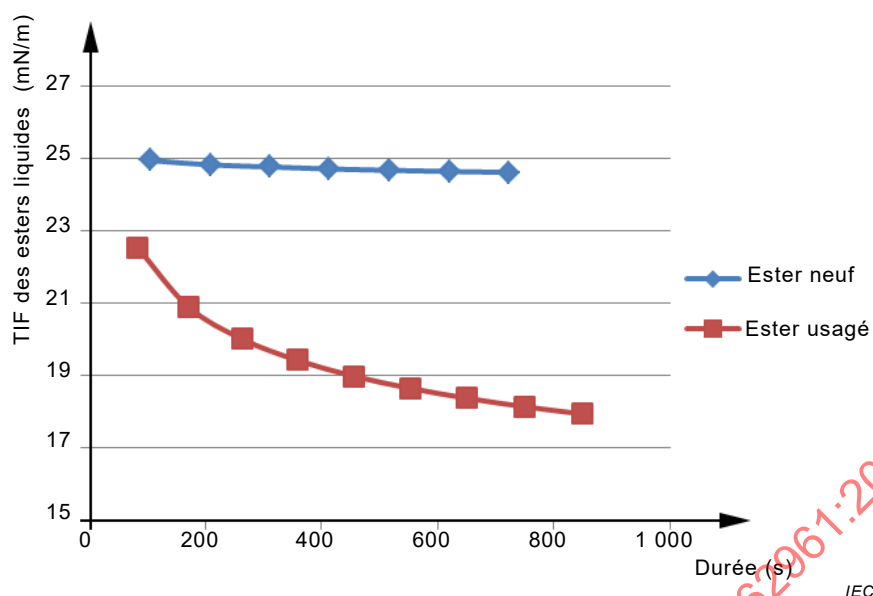


Figure 2 – Évolution typique des valeurs de tension interfaciale de 2 esters isolants, neuf et usagé

La tension interfaciale des isolants liquides mesurée par la méthode existante (ASTM D971 [3]) en mode de non-équilibre ne donne qu'une seule valeur en relativement peu de temps (60 s) qui, de fait, peut s'avérer assez différente de la valeur de tension interfaciale statique, particulièrement dans le cas des isolants liquides usagés. De plus, l'erreur de mesure sur la durée peut se révéler être un élément plus important que l'exécution du mesurage lui-même. Cette faiblesse de la norme ASTM D971 peut en général être compensée en la remplaçant par l'EN 14210 [4]. Toutefois, pour son application pratique en laboratoire, l'exigence de répétition des essais jusqu'à l'obtention de conditions "statiques" peut augmenter énormément la durée de l'essai.

Le domaine d'application du présent document vise à trouver un compromis entre la méthode la moins exacte, mais la plus rapide ASTM D971 et la procédure la plus exacte, mais la plus chronophage EN 14210. Le retour d'expérience des essais comparatifs interlaboratoires indique clairement que la pente de la courbe de tension interfaciale en fonction du temps diminue de manière significative pendant 180 s dans le cas des isolants liquides minéraux (Figure 1 a), Figure 1 b)) et des esters isolants naturels et synthétiques (Figure 2). Un mesurage est réalisé après une maturation de l'interface d'environ 180 s afin d'obtenir une valeur, qui donne une expression plus réaliste de la véritable tension interfaciale, moins sensible à la durée du mesurage réalisé et qui n'augmente pas trop la durée de l'essai.

La maturation de l'interface de 180 s proposée permet la distinction entre les différents esters liquides usagés, ce qui n'est pas possible avec la norme ASTM D971.

La méthode au volume de goutte pour la détermination de la tension interfaciale peut donner des résultats similaires à ceux de la méthode à l'anneau si la maturation de l'interface est adaptée. Cette méthode est décrite à l'Annexe A.

L'expérience et les résultats des essais comparatifs interlaboratoires ont indiqué que la dispersion des essais répétés après 10 min est inférieure à 1 mN/m par min. Ces essais peuvent s'avérer nécessaires en cas d'enquêtes comparatives approfondies sur les isolants liquides minéraux usagés et les esters isolants liquides usagés et sont décrits à l'Annexe B.

ISOLANTS LIQUIDES – MÉTHODES D'ESSAI POUR LA DÉTERMINATION DE LA TENSION INTERFACIALE DES ISOLANTS LIQUIDES – DÉTERMINATION PAR LA MÉTHODE À L'ANNEAU

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie le mesurage de la tension interfaciale entre un isolant liquide et l'eau par la méthode à l'anneau de Du Noüy proche des conditions d'équilibre. Pour obtenir une valeur, qui donne une expression plus réaliste de la véritable tension interfaciale, un mesurage après une maturation de l'interface d'environ 180 s est enregistré.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 862, *Agents de surface – Vocabulaire*

ISO 3675, *Pétrole brut et produits pétroliers liquides – Détermination en laboratoire de la masse volumique – Méthode à l'aréomètre*

ISO 12185, *Pétroles bruts et produits pétroliers – Détermination de la masse volumique – Méthode du tube en U oscillant*

EN 14370, *Agents de surface – Détermination de la tension superficielle*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et les définitions de l'ISO 862, ainsi que les suivants, s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

3.1

tension interfaciale

tension au niveau de l'interface entre deux phases

Note 1 à l'article: L'unité SI de la tension interfaciale est le Newton par mètre (N/m). Dans la pratique, le sous-multiple millinewton par mètre (mN/m) est utilisé.

4 Principe

La force maximale, F , nécessaire pour tirer ou extraire de force un anneau de périmètre πD de l'interface entre l'isolant liquide et l'eau vers l'isolant liquide, est mesurée. La tension interfaciale, σ , est obtenue par calcul à l'aide de l'équation d'approximation (1) suivante:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{2\pi D} f \quad (1)$$

où

σ est la tension interfaciale exprimée en mN/m;

$F_{\max}$ est la force maximale exercée sur l'anneau lorsqu'il est tiré hors du liquide, en mN;

D est le diamètre moyen de l'anneau, en m;

f est un facteur de correction, prenant en compte le fait que la force maximale mesurée inclut le volume supplémentaire de liquide extrait avec l'anneau, à cause du diamètre fini du fil et du chevauchement de couches à l'intérieur de l'anneau juste avant son arrachement. Des formules d'extrapolation ont été publiées par Zuidema et Waters [5] et par d'autres.

Pour les dimensions de l'anneau approuvé dans le présent document et décrit dans l'EN 14370, le facteur de correction simplifié (2) suivant est souvent utilisé dans le cadre des essais de tension interfaciale dans la plage comprise entre 4 mN/m et 50 mN/m:

$$f = 0,725 + \sqrt{4,014 \times 10^{-4} \times \frac{\gamma}{\Delta\rho} + 0,01287} \quad (2)$$

où

f est le facteur de correction selon Zuidema et Waters [5];

γ est la tension interfaciale sans correction en mN/m;

$\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre l'eau et l'isolant liquide à la température de mesure, en g/cm³. La masse volumique doit être mesurée conformément à l'ISO 12185 (méthode de référence), mais l'ISO 3675 est également acceptée.

Dans les tensiomètres automatiques avec une unité de calcul intégrée, le logiciel peut procéder aux corrections nécessaires sans indication directe de la force mesurée.

Pour obtenir des valeurs exactes de tension superficielle ou de tension interfaciale, il est nécessaire de mesurer la force maximale d'extraction de l'anneau hors du liquide. Compte tenu du risque important d'arrachement dans le cas d'un appareil manuel, une manipulation extrêmement précautionneuse est nécessaire étant donné que la valeur obtenue juste avant l'arrachement du film n'est pas égale à la valeur maximale. Les tensiomètres automatiques peuvent déterminer la valeur maximale de manière électronique et inverser rapidement le mouvement de la plateforme juste avant l'arrachement du film. Cela permet d'obtenir des mesurages en série fiables, précis quant à leur durée, sans arrachement de l'anneau du film.

5 Appareillage

5.1 Tensiomètre

Le tensiomètre doit être conçu pour être utilisé avec un anneau et doit être essentiellement composé de deux parties:

- support du récipient de mesure sous la forme d'une petite plateforme horizontale, qui peut être déplacée vers le haut et le bas;
- appareillage de mesure de la force exercée sur l'anneau. L'incertitude de mesure ne doit pas dépasser $\pm 10^{-6}$ N, ce qui correspond à une erreur maximale de $\pm 0,1$ mg du mesurage du poids.

Une balance à levier ou une balance électronique (de laboratoire, analytique ou microbalance) peut être utilisée à la place de la balance tensiométrique définie dans la norme

ASTM D971. Pour obtenir un meilleur rendement et une meilleure reproductibilité, il est recommandé d'utiliser un tensiomètre automatique intégrant une balance, une plateforme motorisée et une unité de calcul.

5.2 Anneau

L'anneau doit être composé d'un fil de platine/iridium d'une épaisseur maximale de 0,4 mm et de circonférence moyenne de 60 mm (par exemple: diamètre intérieur 18,7 mm, diamètre extérieur 19,5 mm). Il doit être suspendu horizontalement et connecté au tensiomètre.

Les dimensions de l'anneau en alliage platine-iridium sont spécifiées dans l'EN 14370 (Figure 3).

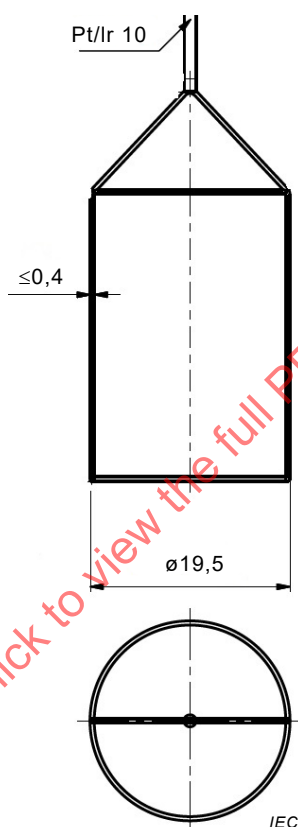


Figure 3 – Dimensions de l'anneau en alliage platine-iridium, en mm

5.3 Récipient de mesure

Récipient en verre cylindrique de diamètre minimal de 60 mm.

NOTE Si un récipient de diamètre inférieur à 60 mm est utilisé, les effets de paroi peuvent engendrer une erreur dans le résultat de mesure de la tension interfaciale.

6 Préparation de l'appareillage

6.1 Nettoyage du récipient de mesure

Les récipients doivent être dédiés uniquement au mesurage de la TIF. Un rinçage avec des solvants de polarités croissantes (par exemple, l'heptane, l'acétone et/ou le propan-2-ol dans cet ordre) suivi d'un rinçage final à l'eau douce chaude, puis à l'eau déminéralisée ou bidistillée se sont révélés adaptés.

EXEMPLE Un exemple de procédure de nettoyage pas à pas est donné ci-dessous:

- rincer trois fois avec du n-heptane (uniquement si le récipient est utilisé après avoir servi à des essais antérieurs avec un isolant liquide), puis avec du propan-2-ol (également dans le cas de béchers neufs ou après des essais à l'eau). Rinçage à l'eau douce chaude, puis soigneusement avec de l'eau déminéralisée ou bidistillée – voir 6.3 pour les exigences relatives à l'eau.
- un lave-vaisselle de laboratoire avec de l'eau déminéralisée intégrée présentant la qualité exigée peut être utilisé s'il assure le niveau de propreté exigé. Veiller à éliminer tous les agents nettoyants avant le séchage.

6.2 Nettoyage de l'anneau

L'anneau doit être nettoyé avec un solvant adapté, puis nettoyé à la flamme.

Une procédure de nettoyage classique est présentée ci-dessous:

- rincer trois fois avec du n-heptane, puis avec de l'eau déminéralisée;
- chauffer à la flamme oxydante pendant environ 5 s dans un brûleur à l'éthanol ou au gaz naturel afin de le chauffer au rouge.

Pour prévenir toute déformation de l'anneau, le faire tourner sur son axe au cours de cette procédure.

6.3 Eau utilisée pour l'essai

De l'eau bidistillée ou déminéralisée conservée en bouteille en verre, présentant une tension superficielle $> 70 \text{ mN/m}$ à 25°C max (plage admissible entre 18°C et 25°C) et une faible conductivité connue (en règle générale $< 0,1 \mu\text{S/cm}$). Il est essentiel que l'eau utilisée ne provienne pas du robinet et soit dépourvue d'ions, ceux-ci pouvant entraîner une diminution importante de la tension interfaciale mesurée. Une eau de qualité CHLP peut être utilisée, le cas échéant.

NOTE Pour l'eau pure, il existe la relation suivante (Equation 3) entre la tension superficielle de l'eau et la température:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta T} = -0,15 \quad (3)$$

où

$\Delta\sigma$ est la différence entre les valeurs de tension superficielle mesurée à deux températures différentes, en mN/m ;

ΔT est la différence entre les 2 températures de mesure, en $^\circ\text{C}$.

7 Procédure

7.1 Généralités

Le mesurage doit être réalisé dans la plage de températures comprises entre 18°C et 25°C . L'eau et l'isolant liquide doivent être à la même température. La masse volumique de l'isolant liquide doit être déterminée à la température de mesure, ou peut être calculée par extrapolation linéaire de la masse volumique à partir d'un mesurage réalisé à une température normalisée (20°C , par exemple) jusqu'à la température utilisée pour le mesurage de la TIF. Les résultats des essais comparatifs interlaboratoires indiquent que des variations dans cette plage de températures n'ont pratiquement aucun impact sur les résultats d'essai.

La correction selon Zuidema et Waters [5] doit être utilisée.

La correction de Zuidema et Waters [5] est la correction préférentielle, étant donné qu'elle est le plus souvent utilisée dans les normes existantes (ASTM D971, EN 14210, EN 14370). D'autres corrections connues sont celles de Harkins et Jordan [6], de Fox et Chrisman [7] et de Huh et Mason [8]. Si une autre formule de correction est utilisée, cela doit être noté dans le rapport d'essai.

7.2 Étalonnage et tarage

L'étalonnage doit être réalisé selon les instructions du fabricant.

Tarer à zéro le capteur de force relié à l'anneau propre et sec. Veiller à éviter tout contact avec un échantillon ou la paroi du récipient.

7.3 Détermination de la tension superficielle de l'eau utilisée pour l'essai

Démarrer le mesurage selon les instructions du fabricant.

Verser 20 mm à 30 mm d'eau dans un récipient propre. Faire monter doucement la plateforme et le récipient de mesure afin d'immerger l'anneau dans la phase aqueuse. Celui-ci doit être placé à au moins 3 mm sous la surface de l'eau et centré dans le récipient. Vérifier que l'anneau est correctement mouillé et qu'il n'a pas été repoussé de la surface de l'eau.

En fonction de la température d'essai, une valeur comprise entre 70 mN/m et 73 mN/m doit être obtenue. Si des valeurs inférieures sont obtenues, répéter le nettoyage du récipient de mesure et de l'anneau. Contrôler la source de l'échantillon d'eau pour ce qui concerne les contaminants tensioactifs. Dans les cas exceptionnels, rechercher un nouvel échantillon d'eau provenant d'une autre source (voir également 6.3).

Si la qualité de l'eau (selon 6.3) et la propreté des récipients (selon 6.1) et de l'anneau (selon 6.2) sont validées par le laboratoire d'essai dans le cadre d'une procédure éprouvée et reproductible, il n'est pas nécessaire de déterminer la tension superficielle de l'eau (selon 7.3) avant chaque échantillonnage, mais une seule fois dans une série d'essais successifs quotidiens.

7.4 Détermination de la tension interfaciale entre l'eau et l'isolant liquide

Verser 20 mm à 30 mm d'eau dans un récipient propre. Faire monter doucement la plateforme et le récipient de mesure afin d'immerger l'anneau dans la phase aqueuse. Celui-ci doit être placé à au moins 3 mm sous la surface de l'eau et centré dans le récipient.

- Ensuite, recouvrir l'eau d'une couche d'isolant liquide de 15 mm à 20 mm d'épaisseur à l'aide d'une pipette ou d'un bécot étroit propre à bec verseur (si des seringues en plastique à usage unique sont utilisées, il doit être vérifié que le matériau n'interagit pas avec le liquide). Aucune bulle ne doit être présente. Exécuter ce processus dans les 30 s.
- Commencer le décompte.
- Le mesurage doit être terminé dans les $180 \text{ s} \pm 30 \text{ s}$.
- La valeur de mesure doit être prise à l'instant le plus proche de 180 s (cet instant ne doit pas différer de 180 s de plus de 30 s).
- Contrôler si la valeur obtenue doit être corrigée ou si le facteur de correction a déjà été appliqué dans le logiciel.

NOTE 1 Certains instruments peuvent être en mesure d'automatiser les procédures ci-dessus.

NOTE 2 Il est possible de réaliser une série de mesures consécutives sur la même interface d'échantillon (maturation d'interface différente) dans l'intervalle de temps imparti.

8 Rapport d'essai

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

- une référence au présent document et à la méthode utilisée;
- l'identification de l'échantillon soumis à l'essai;
- la date et le lieu où la détermination a été réalisée;

- le type de formule de correction, s'il est différent de celui de Zuidema et Waters [5], ainsi que les écarts significatifs supplémentaires par rapport à la procédure décrite;
- la valeur de la tension interfaciale mesurée à environ 180 s, selon 7.4;
- la vitesse de l'anneau, en mm/s (facultatif).

9 Fidélité

9.1 Répétabilité

Les résultats suivants pour la répétabilité (r) en % (Tableau 1) ont été établis dans le cadre d'essais comparatifs interlaboratoires réalisés dans 29 laboratoires et selon un intervalle de confiance de 95 %:

Tableau 1 – Répétabilité (r) en % pour le mesurage de la tension interfaciale à environ 180 s avec des instruments manuels et motorisés

Isolant liquide minéral neuf	5
Isolant liquide minéral usagé	5
Ester liquide neuf	5
Ester liquide usagé	10

NOTE La répétabilité pour l'isolant liquide usagé est valable pour des valeurs absolues supérieures à 20 mN/m.

Les déterminations réalisées en double par un même opérateur doivent être considérées comme suspectes, avec un niveau de confiance de 95 %, si elles diffèrent de plus de la valeur relative indiquée en pourcentage au Tableau 1.

9.2 Reproductibilité

Les résultats suivants pour la reproductibilité (R) en % (Tableau 2) ont été établis dans le cadre d'essais comparatifs interlaboratoires réalisés dans 29 laboratoires et selon un intervalle de confiance de 95 %:

Tableau 2 – Reproductibilité (R) en % pour le mesurage de la tension interfaciale à environ 180 s avec des instruments manuels et motorisés

Isolant liquide minéral neuf	10
Isolant liquide minéral usagé	10
Ester liquide neuf	20
Ester liquide usagé	20

Les déterminations réalisées en double par des laboratoires différents sur des matériaux d'essai identiques doivent être considérées comme suspectes, avec un niveau de confiance de 95 %, si elles diffèrent de plus de la valeur relative indiquée en pourcentage au Tableau 2.

Annexe A (informative)

Détermination de la tension interfaciale des isolants liquides par la méthode au volume de goutte

A.1 Généralités

Dans la pratique, l'utilisation de la méthode à l'anneau recommandée présente certains inconvénients:

- la cellule de mesure (balance) est sensible et a besoin d'un emplacement sans vibrations;
- la méthode requiert un anneau en Pt/Ir très délicat, qui peut être aisément déformé et contaminé;
- une flamme nue est nécessaire pour nettoyer l'anneau par "brûlage", ce qui n'est pas admis dans certains laboratoires pour des raisons de sécurité;
- il n'est pas possible de répéter les essais avec le même échantillon. Un essai supplémentaire nécessite de changer totalement l'isolant liquide et l'eau, et de nettoyer soigneusement le récipient et l'anneau;
- dans le cas des isolants liquides usagés, l'effet dynamique, c'est-à-dire la diminution (rapide) de la TIF avec le vieillissement de l'interface, est difficile à reproduire et dépend de la méthode avec laquelle le processus de "recouvrement" est réalisé et de sa durée;
- la préparation de l'échantillon et la manipulation du récipient de mesure font l'objet d'une procédure complexe, qu'il est difficile d'automatiser.

Certains laboratoires ont évalué d'autres méthodes d'essai de la TIF des isolants liquides. La méthode au volume de goutte est une alternative particulièrement raisonnable à la méthode de résistance (de l'anneau) dans la mesure où elle permet de pallier certains des inconvénients de cette dernière. Dans le cadre des essais comparatifs interlaboratoires, des résultats rapides et reproductibles ont pu être obtenus à une maturation d'interface bien définie. Cela permet de réaliser plusieurs essais avec beaucoup moins d'échantillons et sans le besoin d'effectuer de remplissage. Il n'est pas nécessaire de nettoyer à la flamme les parties en contact avec l'isolant liquide. Les seringues et les aiguilles sont stables et solides.

Toutefois, le fait que les résultats de la méthode au volume de goutte sont plus sensibles à la détermination exacte de la masse volumique du liquide que ceux de la méthode à l'anneau doit être pris en considération.

A.2 Principe de la méthode

A.2.1 Principes de base

La tension interfaciale entre l'isolant liquide et l'eau peut être déterminée avec un tensiomètre au volume de goutte. La méthode utilise des gouttes (d'eau ou d'isolant liquide, en fonction de la configuration de l'instrument) produites au moyen d'un tube capillaire vertical utilisant un dispositif de dosage de haute précision adapté.

La taille de chacune des gouttelettes augmente avec le débit volumique spécifié jusqu'à ce que celles-ci se détachent du tube capillaire de dosage. Les gouttelettes libres sont détectées par un capteur adapté. Le volume de détachement de chaque gouttelette peut être calculé lorsque le débit volumique et le nombre de gouttelettes sont déterminés. Ce mesurage du volume de détachement permet de calculer la tension superficielle à partir de l'équilibre des forces au moment du détachement. Dans le cas de la tension interfaciale, le capillaire est plongé dans le liquide d'essai – isolant liquide ou eau – selon la configuration de l'instrument. La gouttelette se détache lorsque la poussée d'Archimède équilibre la force de mouillage au niveau de l'embout du capillaire.