

**RAPPORT
TECHNIQUE
TECHNICAL
REPORT**

**CEI
IEC**

TR 61946

Première édition
First edition
2007-02

**Huiles minérales isolantes –
Caractérisation de la nature
paraffinique/naphténique –
Méthode d'essai par analyse
calorimétrique différentielle (DSC)
à balayage à basse température**

**Mineral insulating oils –
Characterization of paraffinic/naphthenic nature –
Low temperature differential scanning calorimetry
(DSC) test method**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC/TR 61946:2007

Numérotation des publications

Depuis le 1er janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000. Ainsi, la CEI 34-1 devient la CEI 60034-1.

Editions consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Informations supplémentaires sur les publications de la CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique. Des renseignements relatifs à cette publication, y compris sa validité, sont disponibles dans le Catalogue des publications de la CEI (voir ci-dessous) en plus des nouvelles éditions, amendements et corrigenda. Des informations sur les sujets à l'étude et l'avancement des travaux entrepris par le comité d'études qui a élaboré cette publication, ainsi que la liste des publications parues, sont également disponibles par l'intermédiaire de:

- Site web de la CEI (www.iec.ch)
- Catalogue des publications de la CEI

Le catalogue en ligne sur le site web de la CEI (www.iec.ch/searchpub) vous permet de faire des recherches en utilisant de nombreux critères, comprenant des recherches textuelles, par comité d'études ou date de publication. Des informations en ligne sont également disponibles sur les nouvelles publications, les publications remplacées ou retirées, ainsi que sur les corrigenda.

- IEC Just Published

Ce résumé des dernières publications parues (www.iec.ch/online_news/justpub) est aussi disponible par courrier électronique. Veuillez prendre contact avec le Service client (voir ci-dessous) pour plus d'informations.

- Service clients

Si vous avez des questions au sujet de cette publication ou avez besoin de renseignements supplémentaires, prenez contact avec le Service clients:

Email: custserv@iec.ch
Tél: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00

Publication numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series. For example, IEC 34-1 is now referred to as IEC 60034-1.

Consolidated editions

The IEC is now publishing consolidated versions of its publications. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Further information on IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology. Information relating to this publication, including its validity, is available in the IEC Catalogue of publications (see below) in addition to new editions, amendments and corrigenda. Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is also available from the following:

- IEC Web Site (www.iec.ch)
- Catalogue of IEC publications

The on-line catalogue on the IEC web site (www.iec.ch/searchpub) enables you to search by a variety of criteria including text searches, technical committees and date of publication. On-line information is also available on recently issued publications, withdrawn and replaced publications, as well as corrigenda.

- IEC Just Published

This summary of recently issued publications (www.iec.ch/online_news/justpub) is also available by email. Please contact the Customer Service Centre (see below) for further information.

- Customer Service Centre

If you have any questions regarding this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre:

Email: custserv@iec.ch
Tel: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00

**RAPPORT
TECHNIQUE
TECHNICAL
REPORT**

**CEI
IEC**

TR 61946

Première édition
First edition
2007-02

**Huiles minérales isolantes –
Caractérisation de la nature
paraffinique/naphténique –
Méthode d'essai par analyse
calorimétrique différentielle (DSC)
à balayage à basse température**

**Mineral insulating oils –
Characterization of paraffinic/naphthenic nature –
Low temperature differential scanning calorimetry
(DSC) test method**

© IEC 2007 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

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'éditeur.

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 the publisher.

International Electrotechnical Commission, 3, rue de Varembé, PO Box 131, CH-1211 Geneva 20, Switzerland
Telephone: +41 22 919 02 11 Telefax: +41 22 919 03 00 E-mail: inmail@iec.ch Web: www.iec.ch



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

N

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

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	4
INTRODUCTION	8
1 Domaine d'application	10
2 Références normatives	10
3 Termes et définitions	10
4 Méthode d'essai	12
5 Interférences	12
6 Appareillage	12
7 Échantillonnage	14
8 Etalonnage	14
9 Procédure	16
10 Calculs – Classification des huiles	18
11 Rapport	18
Annexe A (informative) Calcul des températures de transition	20
Bibliographie	26
Figure 1 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC = <i>differential scanning calorimetry</i>) de deux huiles naphthéniques différentes	22
Figure 2 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) (mode chauffage) en basse température d'une huile paraffinique	22
Figure 3 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage en basse température (DSC) (mode refroidissement) d'une huile paraffinique	24
Tableau 1 – Matériaux de référence pour étalonnage à haute température	14
Tableau 2 – Matériaux de référence pour étalonnage à basse température	16

CONTENTS

FOREWORD.....	5
INTRODUCTION.....	9
1 Scope.....	11
2 Normative references	11
3 Terms and definitions	11
4 Test method	13
5 Interference.....	13
6 Apparatus.....	13
7 Sampling	15
8 Calibration.....	15
9 Procedure	17
10 Calculations – Classification of oils.....	19
11 Report	19
Annex A (informative) Calculation of transition temperatures	21
Bibliography.....	27
Figure 1 – Low temperature DSC of two different naphthenic oils	23
Figure 2 – Low temperature DSC (heating mode) of a paraffinic oil.....	23
Figure 3 – Low temperature DSC (cooling mode) of a paraffinic oil	25
Table 1 – Reference materials for high temperature calibration.....	15
Table 2 – Reference materials for low temperature calibration	17

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

HUILES MINÉRALES ISOLANTES – CARACTÉRISATION DE LA NATURE PARAFFINIQUE/NAPHTÉNIQUE – MÉTHODE D'ESSAI PAR ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE (DSC) À BALAYAGE À BASSE TEMPÉRATURE

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités techniques – tous les comités nationaux de la CEI qui sont intéressés par le sujet traité peuvent participer à ces travaux d'élaboration. Des organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales peuvent également participer à ces travaux en liaison avec la CEI. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'unification internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent à appliquer de façon transparente, dans toute la mesure possible, les normes internationales de la CEI dans leurs normes nationales et régionales. Toute divergence entre toute Publication de la CEI et toute publication nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.
- 5) La CEI n'a prévu aucune procédure de marquage valant indication d'approbation et n'engage pas sa responsabilité pour les équipements déclarés conformes à une de ses Publications.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et de ne pas avoir signalé leur existence.

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

La CEI 61946, qui est un rapport technique, a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**MINERAL INSULATING OILS –
CHARACTERIZATION OF PARAFFINIC/NAPHTHENIC NATURE –
LOW TEMPERATURE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)
TEST 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 provides no marking procedure to indicate its approval and cannot be rendered responsible for any equipment declared to be in conformity with an IEC Publication.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

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

IEC 61946, which is a technical report, has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

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

Projet d'enquête	Rapport de vote
10/670/DTR	10/677/RVC

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

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

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de maintenance indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TR 61946:2007

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

Enquiry draft	Report on voting
10/670/DTR	10/677/RVC

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

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TR 61946:2007

INTRODUCTION

Les huiles minérales isolantes sont des produits existant à l'état naturel obtenus par distillation et raffinage de pétroles bruts. En fonction de la source de pétrole, elles peuvent être classées comme paraffiniques ou naphthéniques.

Les huiles paraffiniques contiennent des paraffines cristallisables pouvant former des cristaux lorsque l'huile est refroidie. Les huiles naphthéniques ne contiennent pas de tels composés cristallisables.

La présence de ces composés affecte non seulement le comportement en basse température de l'huile mais peut également influencer sur d'autres propriétés physiques telles que l'indice de viscosité et les propriétés de solubilité de l'huile.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) s'avère être une méthode facile et fiable pour effectuer la distinction entre ces deux classes d'huile.

NOTE Le DSC seul ne peut pas être utilisé pour prédire de manière fiable le comportement (cristallisation) des huiles isolantes à très basses températures, étant donné que ce comportement dépend non seulement de la quantité de paraffines linéaires, mais également de la durée de refroidissement à ces basses températures, de la quantité d'améliorant de point d'écoulement et du type de paraffines linéaires.

Avertissement général

Le présent rapport technique n'est pas censé aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur du présent rapport d'établir les pratiques sanitaires et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des limites réglementaires avant utilisation.

Il convient que les huiles minérales qui font l'objet du présent rapport technique soient manipulées dans le respect de l'hygiène des personnes. Un contact direct avec les yeux peut provoquer une légère irritation. En cas de contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin.

Certaines procédures référencées dans le présent rapport concernent l'utilisation de processus qui pourraient entraîner une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la norme applicable à des fins de lignes directrices.

Il convient de prêter attention à la présence de matériels ou de composants de matériels à très basses températures.

Environnement

Le présent rapport technique correspond aux huiles minérales isolantes, aux produits chimiques, aux récipients d'échantillons usagés et aux solides contaminés par des huiles. Il convient que l'élimination de ces éléments soit effectuée conformément aux réglementations locales pour ce qui concerne leur impact sur l'environnement. Il convient que toute précaution soit prise pour éviter de les rejeter dans l'environnement.

INTRODUCTION

Mineral insulating oils are naturally occurring products obtained by distillation and refining of petroleum crudes. Depending upon the petroleum source, they can be classified as paraffinics or naphthenics.

Paraffinic oils contain crystallizable paraffins which may form crystals when the oil is cooled. Naphthenic oils do not contain such crystallisable compounds.

The presence of these compounds not only affects the low temperature behaviour of the oil, but also may influence other physical properties such as the viscosity index and the solubility properties of the oil.

Differential scanning calorimetry (DSC) has been proven to be an easy and reliable method to distinguish between these two classes of oils.

NOTE DSC alone cannot be used to reliably predict the behaviour (crystallization) of insulating oils at very low temperatures, since this behaviour depends not only on the amount of linear paraffins, but also on the duration of cooling at these low temperatures, the amount of pour point depressant and the type of the linear paraffins.

General caution

This technical report does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this report to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The mineral oils which are the subject of this technical report should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with the eyes may cause slight irritation. In the case of eye contact irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought.

Some of the procedures referenced in this report involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

Attention should be drawn to the presence of equipment or equipment components at very low temperatures.

Environment

This technical report deals with mineral insulating oils, chemicals, used sample containers and oil contaminated solids. The disposal of these items should be carried out according to local regulations with regard to their impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent their release into the environment.

HUILES MINÉRALES ISOLANTES – CARACTÉRISATION DE LA NATURE PARAFFINIQUE/NAPHTHÉNIQUE – MÉTHODE D'ESSAI PAR ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE (DSC) À BALAYAGE À BASSE TEMPÉRATURE

1 Domaine d'application

Le présent rapport technique couvre une méthode d'essai pour la classification des huiles minérales isolantes telles que paraffiniques ou naphthéniques, au moyen de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage à basse température (DSC).

Dans le cadre du présent rapport, la plage typique de températures de fonctionnement s'étend de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La plage de températures peut être étendue en fonction des appareils de mesure utilisés.

La méthode est applicable aux huiles minérales isolantes obtenues à partir de pétroles bruts. Elle peut également être appliquée aux huiles minérales contenant des améliorants de point d'écoulement, car ces additifs n'empêchent pas la formation de cristaux de paraffine mais uniquement le développement de micro-cristaux.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application 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).

CEI 60475, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

huile paraffinique

huile minérale isolante contenant des paraffines cristallisables

3.2

huile naphthénique

huile minérale isolante ne contenant pas de paraffines cristallisables

NOTE Les huiles naphthéniques contiennent habituellement aussi des paraffines, mais elles sont classées comme paraffines qui ne forment pas de cristaux à très basses températures.

3.3

analyse calorimétrique différentielle à balayage

DSC

technique dans laquelle la différence d'entrées d'énergie dans un matériau d'essai et un matériau de référence est mesurée en fonction de la température tandis que les matériaux d'essai et de référence sont soumis à un programme de température contrôlée

NOTE Dans ce rapport, les termes de "chaleur", "chaleur de fusion" et "chaleur de cristallisation" utilisés tout au long de l'essai sont considérés comme équivalents aux expressions "enthalpie", "enthalpie de fusion" et "enthalpie de cristallisation", respectivement.

MINERAL INSULATING OILS – CHARACTERIZATION OF PARAFFINIC/NAPHTHENIC NATURE – LOW TEMPERATURE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) TEST METHOD

1 Scope

This technical report offers a test method for the classification of mineral insulating oils as either paraffinic or naphthenic, by means of low-temperature differential scanning calorimetry (DSC).

For the purpose of this technical report, the typical operating temperature range extends from $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. The temperature range can be extended, depending upon the instrumentation used.

The method is applicable to mineral insulating oils obtained from petroleum crudes. It may be also applied to mineral oils containing pour point depressants, as these additives do not prevent the formation of paraffin crystals but only the growing of such micro-crystals.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application 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.

IEC 60475, *Method of sampling liquid dielectrics*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1

paraffinic oil

mineral insulating oil containing crystallizable paraffins

3.2

naphthenic oil

mineral insulating oil which does not contain crystallizable paraffins

NOTE Naphthenic oils usually contain paraffins as well, but they are branched paraffins which do not form crystals at very low temperatures.

3.3

differential scanning calorimetry

DSC

technique in which the difference in energy inputs into a test material and a reference material is measured as a function of temperature while the test and the reference materials are subjected to a controlled temperature programme

NOTE In this report the terms "heat", "heat of fusion" and "heat of crystallization" used throughout the test are taken to be equivalent to the phrases "enthalpy", "enthalpy of fusion" and "enthalpy of crystallization", respectively.

4 Méthode d'essai

La méthode consiste à chauffer (ou refroidir) l'éprouvette d'essai à une vitesse contrôlée dans une atmosphère contrôlée jusqu'au domaine de fusion (ou de cristallisation). La différence de flux thermique entre l'éprouvette d'essai et le matériau de référence en raison des variations d'énergie dans le matériau est en permanence surveillée et enregistrée en fonction de la température. Une transition est marquée par l'absorption (ou le dégagement) d'énergie par l'éprouvette d'essai donnant lieu à un pic correspondant endothermique (ou exothermique) dans la courbe de chauffage (ou de refroidissement). L'intégration de l'énergie de la surface du pic enregistrée en fonction du temps (ou de la température) donne lieu à une mesure de l'énergie de transition. L'observation de la position de la transition sur l'axe de température fournit les informations de température nécessaires.

NOTE 1 Cette méthode a pour unique objet de distinguer les huiles paraffiniques des huiles naphthéniques. Pour ce faire, il n'est pas nécessaire de faire des calculs de température ou d'enthalpie.

NOTE 2 Si pourtant, en dépit de la note qui précède, on trouve un intérêt à calculer la température ou l'enthalpie du processus, il convient de prendre en compte que la fusion ou la cristallisation des paraffines suit une cinétique très complexe et dépend du temps pendant lequel l'échantillon est maintenu à très basse température.

5 Interférences

Les éprouvettes d'essai qui dégagent des substances volatiles en chauffant changent de masse et ceci peut remettre en cause l'essai. Il est recommandé de ne pas chauffer les échantillons d'huile à des températures comprises entre 50 °C et 100 °C.

6 Appareillage

La méthode d'essai utilise les matériels suivants:

a) calorimètre différentiel à balayage comportant les performances suivantes:

- vitesse de chauffage ou de refroidissement jusqu'à 20 K/min;
- enregistrement automatique du flux thermique différentiel entre l'éprouvette d'essai et le matériau de référence;
- la sensibilité en flux thermique pour fournir une précision de ± 1 %;
- la précision de la base de temps de ± 1 % sur l'étendue de la base de temps comprise entre 0,1 min/cm et 2,0 min/cm (10,0 cm/min à 0,5 cm/min) du graphique;
- la sensibilité en température suffisante pour fournir une température d'éprouvette précise à au moins $\pm 0,1$ K;
- un dispositif de refroidissement capable de refroidir l'étuve à au moins -80 °C. Plage de fonctionnement préférentielle comprise entre -100 °C et $+100$ °C.

b) planimètre, ou autres moyens de mesure des surfaces avec une exactitude et une précision de $\pm 0,1$ %;

NOTE 1 La plupart des matériels modernes sont encastés dans des systèmes intégrés.

c) les supports d'éprouvette, inertes vis-à-vis de l'éprouvette d'huile sur la plage de températures prescrite, composés d'aluminium ou d'un autre matériau de haute conductivité thermique;

d) alimentation en azote sec (d'une pureté minimale de 99,9 %) ou en autre gaz inerte pour la purge. Le point de rosée du gaz choisi doit être inférieur à la température de fonctionnement la plus basse.

NOTE 2 En raison de sa haute conductivité thermique, l'hélium peut être utilisé efficacement à des températures très basses. Cependant, l'utilisation d'hélium à des températures supérieures à 100 °C peut provoquer des dommages à l'équipement.

e) balance analytique, précise au 0,01 mg le plus proche.

4 Test method

The method consists of heating (or cooling) the test specimen at a controlled rate in a controlled atmosphere through the region of melting (or crystallization). The difference in heat flow between the test specimen and the reference material due to energy changes in the material is continuously monitored and recorded as a function of temperature. A transition is marked by the absorption (or release) of energy by the test specimen resulting in a corresponding endothermic (or exothermic) peak in the heating (or cooling) curve. Integration of the energy of the recorded peak area as a function of time (or temperature) results in a measurement of the energy of the transition. Observation of the position of the transition on the temperature axis provides the necessary temperature information.

NOTE 1 This method is only for the purpose of distinguishing between paraffinic and naphthenic oils. To do so it is not necessary to make any calculation of temperature nor enthalpy.

NOTE 2 If, despite the previous note, there is still an interest in calculating the temperature or the enthalpy of the process, it should be taken into account that the melting or crystallization of paraffins follows a very complex kinetics and depends on the time the sample is maintained at very low temperature.

5 Interference

Test specimens that release volatiles on heating will change mass and this may invalidate the test. It is recommended not heating the oil samples at temperatures above 50 °C to 100 °C.

6 Apparatus

The test method uses the following apparatus:

- a) differential scanning calorimeter having the following performance:
 - heating or cooling rate up to 20 K/min;
 - automatic recording of differential heat flow between the test specimen and the reference material;
 - heat flow sensitivity to provide an accuracy of ± 1 %;
 - time base precision of ± 1 % over the time base range from 0,1 min/cm to 2,0 min/cm (10,0 cm/min to 0,5 cm/min) of chart;
 - temperature sensitivity sufficient to provide a specimen temperature accurate to at least $\pm 0,1$ K;
 - cooling device able to cool the oven at least at -80 °C. Preferred operating range – 100 °C to $+100$ °C;
- b) planimeter, or other means of area measurement with an accuracy and precision of $\pm 0,1$ %;

NOTE 1 Most modern equipment has built-in area integration systems.

- c) specimen holders, inert to the oil specimen over the prescribed temperature range, composed of aluminium or other material of high thermal conductivity;
- d) dry nitrogen (at least 99,9 % purity) or other inert gas supply for purging purposes. The dew point of the selected gas shall be below the lowest operating temperature;

NOTE 2 Due to its high thermal conductivity, helium may be used very efficiently at very low temperatures. However, the use of helium at temperatures above 100 °C may cause damage in the equipment.

- e) analytical balance, accurate to the nearest 0,01 mg.

7 Échantillonnage

L'échantillonnage doit être effectué conformément aux méthodes décrites dans la CEI 60475. Les échantillons sont mesurés en état de livraison.

8 Etalonnage

En utilisant le même taux d'échauffement, le même gaz de purge et le même débit du gaz de purge à utiliser pour des échantillons, étalonner le flux thermique, la base de temps et l'axe de températures de l'instrument en utilisant les procédures du fabricant d'instruments avec une ou plusieurs des substances mentionnées dans les Tableaux 1 et 2, dont la pureté est d'au moins 99,9 %.

Tableau 1 – Matériaux de référence pour étalonnage à haute température

Matériau de référence	Température de fusion °C	Chaleur de fusion J/g
Acide benzoïque [1] ¹	122,4	147,3
Indium [2], [3]	156,6	28,42 ± 0,36
Etain [2], [3]	232,0	59,2 ± 1,8
Plomb [2], [3]	327,5	23,16 ± 0,30
Zinc [2], [3]	419,6	112,0 ± 1,6

Le début extrapolé T_e (voir la Figure A.2) est considéré comme la température de fusion.

La décomposition de certains matériaux d'étalonnage, tels que l'acide benzoïque, peut se produire au-dessus de la température de fusion. Pour de tels matériaux, une éprouvette d'essai neuve doit être utilisée pour chaque analyse.

NOTE La pression de sublimation d'acide benzoïque nécessite qu'il soit encapsulé dans un support d'éprouvette scellé.

Pour des mesures de températures plus précises à très basse température, c'est-à-dire en dessous de 0 °C, les normes suivantes peuvent être utilisées avec une pureté minimale de 99,9 %.

¹ Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie.

7 Sampling

Sampling shall be made in accordance with the procedures described in IEC 60475. Samples are measured as received.

8 Calibration

Using the same heating rate, purge gas and purge gas flow rate to be used for samples, calibrate the heat flow, time base and temperature axis of the instrument using the instrument manufacturer's procedures with one or more of the substances mentioned in Tables 1 and 2, having at least 99,9 % purity.

Table 1 – Reference materials for high temperature calibration

Reference material	Melting temperature °C	Heat of fusion J/g
Benzoic acid [1] ¹	122,4	147,3
Indium [2], [3]	156,6	28,42 ± 0,36
Tin [2], [3]	232,0	59,2 ± 1,8
Lead [2], [3]	327,5	23,16 ± 0,30
Zinc [2], [3]	419,6	112,0 ± 1,6

The extrapolated onset T_e (see Figure A.2) is taken as the melting temperature.

The decomposition of some calibration materials, such as benzoic acid, may occur above the melting temperature. For such materials, a fresh test specimen shall be used for each analysis.

NOTE The sublimation pressure of benzoic acid requires that it be encapsulated in a sealed specimen holder.

For more accurate temperature measurements at very low temperature, i.e. below 0 °C, the following standards with 99,9 % minimum purity can be used.

¹ Figures in square brackets refer to the Bibliography.

Tableau 2 – Matériaux de référence pour étalonnage à basse température

Matériau de référence	Transition	Température de transition °C	Energie de transition J/g
Cyclopentane	Cristal	- 151,16	69,45 [4]
Cyclopentane	Cristal	- 135,06	4,94 [4]
Cyclohexane	Cristal	- 87,06	79,58 [5]
Cyclohexane	Fusion	6,54	31,25 [5]
Eau	Fusion	0,00	333,88
Heptane-n	Fusion	- 90,56	140,16 [6]
Octane-n	Fusion	- 56,76	182 [6]
Décane-n	Fusion	- 29,66	202,09 [6]
n-Dodécane	Fusion	- 9,65	216,73 [6]
n-Octadécane	Fusion	28,24	241,42 [7]
Hexatriacontane	Cristal*	72,14	18,74 [7]
Hexatriacontane	Cristal	73,84	60,25 [7]
Hexatriacontane	Fusion	75,94	175,31 [7]
p-Nitrotoluène	Fusion	51,64	–
NOTE * présente une dépendance en histoire thermique			

9 Procédure

Dans un support d'éprouvette propre, peser 10 mg $\pm$ 2 mg de l'échantillon à une précision de 0,01 mg.

Sceller le support d'éprouvette avec un couvercle dans des conditions ambiantes.

Charger l'éprouvette d'essai dans la chambre d'instruments. Purger la chambre avec de l'azote sec (ou un autre gaz inerte de purge) à une vitesse recommandée par le fabricant de l'instrument. Des vitesses typiques se situent dans la plage comprise entre 10 ml/min et 100 ml/min.

Choisir la sensibilité axiale appropriée du flux thermique sur l'enregistreur pour générer une déviation de l'enregistreur de 25 % à 95 %.

NOTE 1 Une pré-analyse sur une éprouvette d'essai analogue peut être effectuée pour fournir cette information. La plupart des instruments modernes contiennent une analyse des données informatiques permettant d'optimiser la courbe après l'opération. Dans ces cas, une pré-analyse n'est pas nécessaire.

Choisir les échelles appropriées au temps et à la température sur l'enregistreur pour générer une surface de 30 cm² à 60 cm² sous l'endotherme de fusion (ou l'exotherme de cristallisation).

NOTE 2 Les mesures du flux thermique sont toujours effectuées en intégrant la surface du pic en fonction du temps. Cependant, les températures de transition sont mesurées en fonction de la température sur l'axe X. La plupart des instruments modernes d'analyse thermique contiennent une analyse des données informatiques permettant la réalisation simultanée de ces mesures.

Si une mesure simultanée n'est pas possible, il convient que deux expériences soient réalisées pour obtenir des informations tant sur la température de transition que sur la chaleur de transition.

Table 2 – Reference materials for low temperature calibration

Reference material	Transition	Transition temperature °C	Transition energy J/g
Cyclopentane	Crystal	- 151,16	69,45 [4]
Cyclopentane	Crystal	- 135,06	4,94 [4]
Cyclohexane	Crystal	- 87,06	79,58 [5]
Cyclohexane	Melt	6,54	31,25 [5]
Water	Melt	0,00	333,88
n-Heptane	Melt	- 90,56	140,16 [6]
n-Octane	Melt	- 56,76	182 [6]
n-Decane	Melt	- 29,66	202,09 [6]
n-Dodecane	Melt	- 9,65	216,73 [6]
n-Octadecane	Melt	28,24	241,42 [7]
Hexatriacontane	Crystal*	72,14	18,74 [7]
Hexatriacontane	Crystal	73,84	60,25 [7]
Hexatriacontane	Melt	75,94	175,31 [7]
p-Nitrotoluene	Melt	51,64	–

NOTE * shows some thermal history dependence.

9 Procedure

Into a clean specimen holder, weigh $10 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$ of the sample to an accuracy of 0,01 mg.

Seal the specimen holder with a lid under ambient conditions.

Load the test specimen into the instrument chamber. Purge the chamber with dry nitrogen (or other inert purge gas) at a rate recommended by the manufacturer of the instrument. Typical rates are in the range of 10 ml/min to 100 ml/min.

Select appropriate heat flow axis sensitivity on the recorder to yield a 25 % to 95 % deflection of the recorder.

NOTE 1 Pre-analysis on a similar test specimen may be run to provide this information. Most modern instruments contain computer data analysis which permits optimize the curve after the run. In these cases, a pre-analysis is not necessary.

Select the appropriate scales for the time and temperature on the recorder to yield an area of 30 cm^2 to 60 cm^2 under the fusion endotherm (or crystallization exotherm).

NOTE 2 Heat flow measurements are always made by integrating the peak area as a function of time. Transition temperatures, however, are measured as a function of temperature on the X axis. Most modern thermal analysis instruments contain computer data analysis which permits these measurements to be made simultaneously.

If a simultaneous measurement is not possible, two experiments should be performed to obtain both transition temperature and heat information.

Chauffer le support d'échantillons en partant de la température ambiante pour atteindre 50 °C à une vitesse de 100 K/min. Maintenir une telle température pendant 1 min, puis refroidir le support d'échantillon à la température initiale (au moins –80 °C) à 10 K/min $\pm$ 1 K/min. Garder l'échantillon à cette température pendant 10 min pour permettre le rééquilibrage du matériel, puis chauffer l'éprouvette d'essai à 10 K/min $\pm$ 1 K/min jusqu'à ce qu'une ligne de base soit ré-établie au-dessus de l'endotherme de fusion.

D'autres périodes ou vitesses de chauffage et de refroidissement peuvent être utilisées, mais elles doivent être notées dans le rapport.

NOTE 3 Si l'hélium est le gaz de purge, ne laisser à aucun moment le matériel dépasser 100 °C.

10 Calculs – Classification des huiles

Dans les conditions de fonctionnement décrites à l'Article 9, les huiles naphthéniques ne donnent aucun signal dans le thermogramme, qui est le même que la ligne de base (voir la Figure A.1).

NOTE Si le thermogramme est enregistré à très basses températures, c'est-à-dire inférieures à – 120 °C, il devrait être possible de voir une transition de second ordre correspondant à la transition vitreuse des constituants d'huile. Cependant, cette transition ne donne pas un pic comme les transitions de premier ordre correspondant à la fusion ou à la cristallisation. Les transitions vitreuses sont aisément reconnues comme des variations soudaines de la réponse de la ligne de base.

Dans les conditions de fonctionnement décrites à l'Article 9, les huiles paraffiniques présentent un large pic lors de l'échauffement jusqu'au point de fusion et un pic étroit à large queue lors du refroidissement (voir la Figure A.2).

11 Rapport

Le rapport doit inclure les indications suivantes:

- l'identification complète de l'échantillon analysé;
- la description de l'instrument utilisé pour l'essai;
- le matériau du support de l'éprouvette;
- la description de la procédure d'étalonnage de la température;
- l'identification de l'atmosphère par pression, débit de gaz, pureté et composition, y compris l'humidité, si applicable;
- la classification de l'huile comme "paraffinique" ou "naphthénique".

Heat the sample holder from room temperature to 50 °C at 100 K/min rate. Maintain such temperature for 1 min, then cool the sample holder to the initial temperature (at least –80 °C) at 10 K/min $\pm$ 1 K/min. Hold the sample at such temperature for 10 min to allow the equipment to re-equilibrate, then heat the test specimen at 10 K/min $\pm$ 1 K/min until a baseline is re-established above the melting endotherm.

Other periods or heating and cooling rates may be used, but must be noted in the report.

NOTE 3 If helium is used as purge gas, do not allow the equipment to exceed 100 °C at any time.

10 Calculations – Classification of oils

Under the operating conditions described in Clause 9, naphthenic oils do not give any signal in the thermogram, which is the same than the base line (see Figure A.1).

NOTE If the thermogram is recorded at very low temperatures, i.e. lower than – 120 °C, it should be possible to see a second order transition corresponding to the glass transition of the oil constituents. However, this transition does not give a peak like first order transitions corresponding to melting or crystallization. Glass transitions are easily recognized as sudden changes in the response of the base line.

Under the operating conditions described in Clause 9, paraffinic oils show a wide peak when heating through the melting point and a narrow peak with a wide tail when cooling (see Figure A.2).

11 Report

The report shall include the following:

- complete identification of the sample analysed;
- description of the instrument used for the test;
- material of the specimen holder;
- description of the temperature calibration procedure;
- identification of the atmosphere by pressure, gas flow rate, purity and composition, including humidity, if applicable;
- classification of the oil as "paraffinic" or "naphthenic".

Annexe A (informative)

Calcul des températures de transition

Les températures de transition (de fusion ou de cristallisation) sont une mesure indirecte du poids moléculaire des paraffines qui forment des cristaux, c'est-à-dire plus la température de transition est élevée dans les deux cas plus le poids moléculaire de la paraffine est élevé.

A partir de la courbe des températures, calculer les températures de transition désirées T_e , T_p , T_n et T_c (voir les Figures A.2 et A.3).

où

T_e est la température de début extrapolée pour la fusion, en °C;

T_p est la température de crête de fusion, en °C;

T_n est le début de cristallisation à température extrapolée, en °C;

T_c est la température de cristallisation.

NOTE Ces températures peuvent ou ne peuvent pas coïncider avec les températures de point de trouble ou de point d'écoulement mesurées conformément à l'ISO 3016.

Calcul de chaleur de fusion et/ou de cristallisation

La chaleur de fusion et/ou de cristallisation donne une idée sur la quantité relative des paraffines cristallisables présentes dans l'huile, c'est-à-dire, plus la chaleur de fusion (ou de cristallisation) est élevée plus la quantité de paraffines cristallisables dans l'échantillon est élevée.

Sur la courbe de temps, construire une ligne de base en raccordant les deux points de la courbe où l'endotherme de fusion (ou l'exotherme de cristallisation) s'écarte de la ligne de base relativement droite (voir la Figure A.2).

Mesurer la surface sous l'endotherme de fusion (ou de l'exotherme de cristallisation).

Calculer la chaleur de fusion (ou de cristallisation) comme suit:

$$H = \left(\frac{ABT}{W} \right) \left(\frac{H_s W_s}{A_s T_s B_s} \right)$$

où

H est la chaleur de fusion (ou de cristallisation) de l'échantillon, en J/g;

H_s est la chaleur de fusion (ou de cristallisation) du matériau de référence, en J/g;

A est la zone définie par le pic endothermique de fusion (ou le pic exothermique de cristallisation) de la courbe de base de temps et la ligne de base extrapolée pour l'échantillon, en cm²;

A_s est la zone définie par le pic endothermique de fusion (ou le pic exothermique de cristallisation) de la courbe de base de temps et la ligne de base extrapolée pour le matériau de référence, en cm²;

B est l'échelle de temps utilisé pour l'échantillon, en min/cm;

B_s est l'échelle de temps utilisé pour le matériau de référence, en min/cm;

W est la masse de l'échantillon, en mg;

Annex A (informative)

Calculation of transition temperatures

Transition (melting or crystallization) temperatures are an indirect measurement of the molecular weight of the paraffins which form crystals, i.e. the higher the transition temperature in either case, the higher the molecular weight of the paraffin.

From the temperature-based curve, calculate the desired transition temperatures T_e , T_p , T_n and T_c (see Figures A.2 and A.3).

where

T_e is the extrapolated onset temperature for melting, in °C;

T_p is the melting peak temperature, in °C;

T_n is the extrapolated temperature crystallisation onset, in °C;

T_c is the temperature of crystallization.

NOTE These temperatures may or may not coincide with the cloud point or pour point temperatures measured by following ISO 3016.

Calculation of heat of fusion and/or crystallization

The heat of fusion and/or crystallization gives an idea on the relative amount of crystallizable paraffins present in the oil, i.e. the higher the heat of fusion (or crystallization), the higher the amount of crystallizable paraffins in the sample.

On the time-based curve, construct a baseline by connecting the two points of the curve at which the melting endotherm (or crystallization exotherm) deviates from the relatively straight baseline (see Figure A.2).

Measure the area under the fusion endotherm (or crystallization exotherm).

Calculate the heat of fusion (or crystallization) as follows:

$$H = \left(\frac{ABT}{W} \right) \left(\frac{H_s W_s}{A_s T_s B_s} \right)$$

where

H is the heat of fusion (or crystallization) of the sample, in J/g;

H_s is the heat of fusion (or crystallization) of the reference material, in J/s;

A is the area defined by the melting endothermic peak (or crystallization exothermic peak) of the time base curve and the extrapolated base line for the sample, in cm²;

A_s is the area defined by the melting endothermic peak (or crystallization exothermic peak) of the time base curve and the extrapolated base line for the reference material, in cm²;

B is the time scale used for the sample, in min/cm;

B_s is the time scale used for the reference material, in min/cm;

W is the mass of the sample, in mg;

W_s est la masse du matériau de référence, en mg;

T est la sensibilité d'axe du flux thermique utilisée pour l'échantillon, en mW/cm;

T_s est la sensibilité d'axe du flux thermique utilisée pour le matériau de référence, mW/cm.

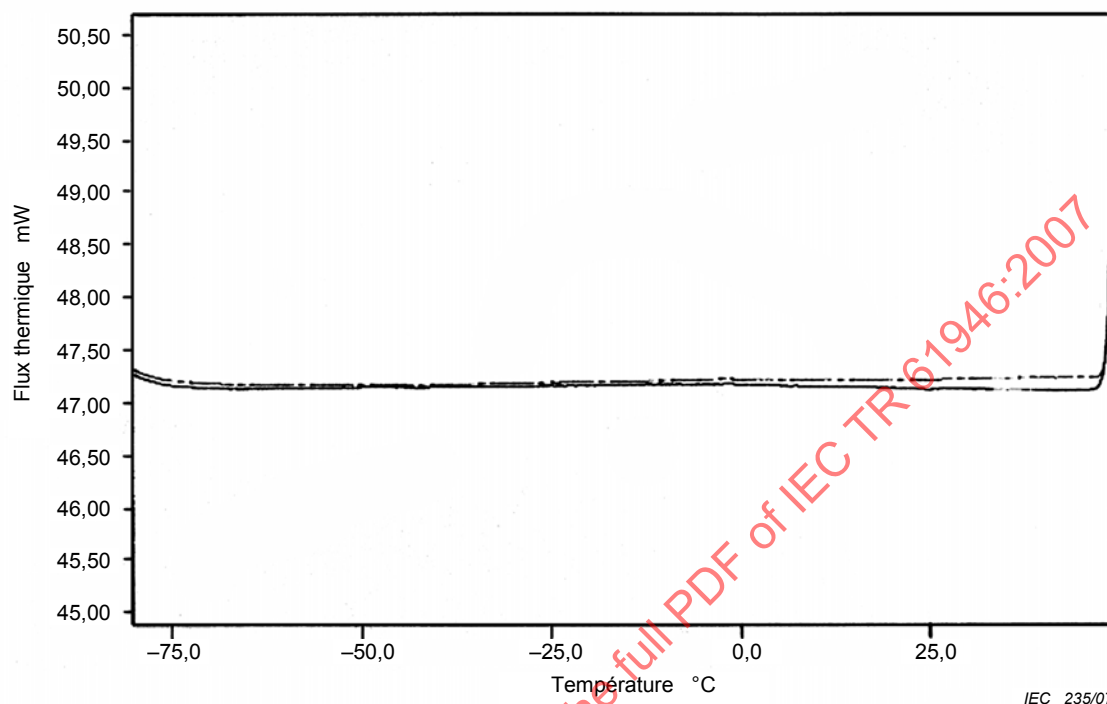


Figure A.1 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC = *differential scanning calorimetry*) de deux huiles naphéniques différentes

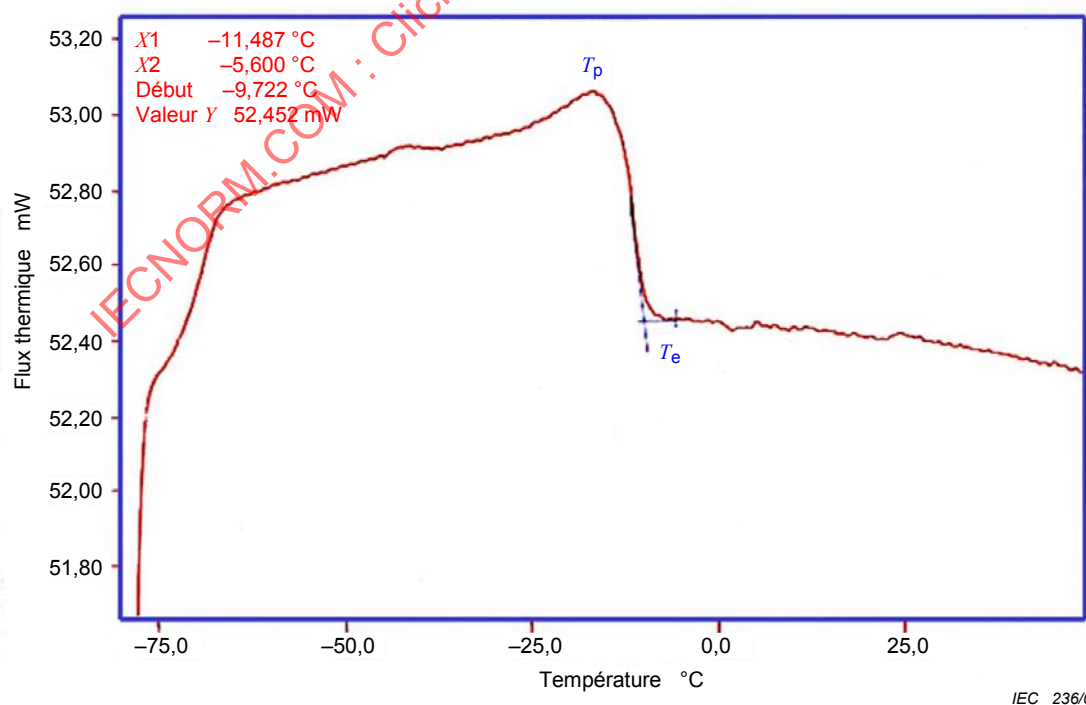


Figure A.2 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) (mode chauffage) en basse température d'une huile paraffinique