

**Zeitschrift:** Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

**Herausgeber:** Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke

**Band:** 52 (1961)

**Heft:** 11

**Artikel:** Die Beurteilung von inhibierten und nichtinhibierten Isolierölen für Hochspannungs-Transformatoren und Messwandler

**Autor:** Rey, E. / Erhart, L.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-916839>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# BULLETIN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS

Gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV)  
und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)

## Die Beurteilung von inhibierten und nichtinhibierten Isolierölen für Hochspannungs-Transformatoren und Messwandler

Von E. Rey und L. Erhart, Aarau

621.315.615.2.001.4 : 621.314.22.08

*Die Autoren behandeln die Probleme der Beanspruchung der Isolieröle und gehen insbesondere auf deren Beurteilung mittels neuester Prüfmethoden ein. Eine Reihe von Isolierölen, von denen einige inhibiert sind, werden hinsichtlich ihrer Struktur, dem Alterungsverhalten und Verlustfaktoranstieg sowie dem Gasverhalten näher untersucht und zahlreiche Messungen mitgeteilt. Im besonderen wird der Nachweis von Inhibitoren in Isolierölen und deren Verhalten bei der künstlichen Alterung mittels der Dünnschichtchromatographie eingehend dargelegt.*

*Les auteurs traitent des problèmes de la sollicitation des huiles isolantes, en particulier de leur appréciation à l'aide de méthodes d'essais les plus récentes. Une série d'huiles isolantes, dont quelques-unes inhibées, sont examinées plus en détail au point de vue de leur structure, de leur comportement au vieillissement et de l'augmentation du facteur de pertes, ainsi que du comportement vis-à-vis de gaz. Les résultats de nombreuses mesures sont indiqués. Les auteurs décrivent ensuite en détail le moyen de déceler la présence d'inhibiteurs dans des huiles isolantes et de se rendre compte de leur comportement au vieillissement accéléré, à l'aide de la chromatographie de couches minces.*

### 1. Einleitung

Das Isolieröl in Messwandlern und Transformatoren ist als freie Ölstrecke — und auch zusammen mit den festen Isolierstoffen — einer hohen elektrischen und thermischen Beanspruchung ausgesetzt, so dass dem qualitativen Verhalten des Öles in den erwähnten Apparaten während einer längeren Betriebszeit von 20...30 Jahren eine zentrale Bedeutung zukommt. Die damit zusammenhängenden Probleme wurden von Roth [1] <sup>1)</sup> umfassend behandelt. Bei der Weiterentwicklung von Hochspannungswandlern mit Öl-Papier-Isolation zeigt sich, dass die dielektrische Beanspruchung des Isolieröles eher höher und die thermische Beanspruchung tiefer liegt, als bei Leistungstransformatoren; durch die zahlreichen gemeinsamen Probleme erhalten die folgenden Betrachtungen allgemeine Gültigkeit.

Die in Transformatoren und Messwandlern gefürchtete natürliche Alterung des Isolieröles findet sowohl in den freien Ölstrichen wie auch in der Papierisolation der Wicklungen statt, wobei zahlreiche Werkstoffe katalytisch wirken. Durch Diffusionsvorgänge erfolgt ein Ausgleich zwischen dem freien Öl und dem Öl im Papier, so dass vor allem die feste Isolation durch Ein- und Anlagerung von Alterungsprodukten gefährdet wird. Mittels einer Ölregenerierung kann das freie Öl bestens erfasst werden, während aber die feinst verteilten Alterungsprodukte an den entscheidenden Stellen der Hauptisolation nur ungenügend entfernt werden können.

Bei der offenen Bauweise dringen bei der Atmung mit der Luft auch schädliche Feuchtigkeitsspuren oft durch die Trocknungsvorlagen in das Öl ein und können bei fehlender Wartung die Isolationsfestigkeit gefährlich reduzieren. Den Einfluss des Wassergehaltes auf die elektrischen Eigenschaften des Öles hat Baumann [2] eingehend behandelt.

Mit Berechtigung wurden verschiedene Lösungen der Konservierung der Ölfüllung gegen die Außenluft vorgeschlagen, um sowohl die Luft als auch die Feuchtigkeit von der inneren Isolation fernzuhalten. Diese geschlossene Bauweise ist vor allem in Amerika schon einige Jahrzehnte verbreitet.

Es war naheliegend, dass auch dem Isolieröl und seinem Alterungsverhalten vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt wurde. So beschäftigten sich einige Autoren mit der Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Öl-Konstitution und Alterungsbeständigkeit, ohne jedoch auf die Öle mit entsprechenden Zusätzen, sog. Inhibitoren, näher einzugehen. Auf das Alterungsverhalten haben aber unbekannte, kleinste Mengen von Inhibitoren einen grossen Einfluss und können bei der Interpretation zu Fehlschlüssen führen, besonders wenn sie mit nicht inhibierten Ölen verglichen werden. Die heute geltenden Regeln für Transformatoren und Wandleröle enthalten nur Mindestanforderungen, zu denen der Fabrikant weitere Verfahren zur Beurteilung anwenden muss.

### 2. Die Bedeutung der Isolieröle

Cellulose mit Mineralöl imprägniert gehört heute zur besten Isolation für Hochspannungstransformatoren und Messwandler. Beim Bau von Einheiten für immer grössere Spannungen und Anwendung der kompakten Isolieranordnung muss dem Alterungsproblem im Hinblick auf den Wärmedurchschlag besondere Bedeutung beigemessen werden.

Nach Dreyfuss [3] tritt die Gefahr des Wärmedurchschlages auf, wenn die Differenz der Übertemperatur in der Mitte der Isolation  $\vartheta_m$  und der Grenzflächen-temperatur  $\vartheta_1$  den Wert von  $\vartheta_m - \vartheta_1 = 1,188/\sigma$  überschreitet, wobei als Mittelwert für  $\sigma = 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  gerechnet werden kann. Für den Bereich des Wärmedurchschlages ergibt sich demnach ein inneres Temperatur-

<sup>1)</sup> Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

gefälle von etwa  $40^{\circ}\text{C}$ . Um daraus eine ausreichende Lebensdauer ableiten zu können, muss zu diesem Wert ein Sicherheitsabstand eingehalten werden. Stier [4] hat für eine zweiseitige Wärmeabgabe und  $\vartheta_m - \vartheta_1 = 10^{\circ}\text{C}$  und  $\sigma = 0,03^{\circ}\text{C}^{-1}$  die Gleichung

$$(\varepsilon_e \cdot \operatorname{tg} \delta)_{\vartheta_1} \cdot U^2 = 4580 \text{ kV}^2$$

angegeben, aus der die für eine bestimmte Spannung zulässigen Grenzwerte  $\varepsilon_e \operatorname{tg} \delta$  berechnet werden können. Die Zahlenwerte  $\varepsilon_e$  und  $\operatorname{tg} \delta$  sind auf die höchste Betriebstemperatur zu beziehen und müssen bei Höchstspannungen auf mäßige Werte im Betrieb beschränkt bleiben.

Nach den heute bekannten Untersuchungen über den Isolationszustand von Transformatoren und Wandlern im Betrieb liegen sehr unterschiedliche Ergebnisse vor. So zeigten Ölmessungen an Transformatoren [21] sehr hohe Verlustfaktoren, wobei die chemischen Alterungskennzahlen, wie Neutralisationszahl und Schlammgehalt, in zulässigem Bereich lagen. Es sei vorweggenommen, dass die Autoren dieselbe Feststellung auch an künstlich gealterten Ölen gemacht haben, auf die später eingegangen wird. Leider fehlen immer noch veröffentlichte Zahlenwerte über die Relation der Verlustfaktoren von Öl zur festen Isolation.

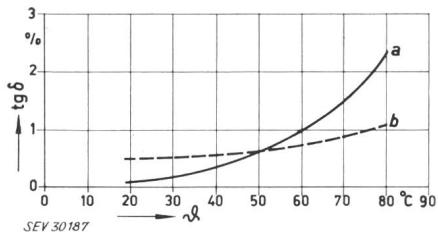


Fig. 1

Durchschnittswerte von Verlustfaktoren  $\operatorname{tg} \delta$  in Funktion der Temperatur  $\vartheta$  von 60-kV-Stromwandlern nach 10jähriger Betriebszeit  
a Öl bei 2 kV/mm; b Papier-Öl-Isolation bei 60 kV

Untersuchungen in Amerika [5] an Ölen aus zahlreichen Transformatoren überraschen durch sehr kleine Verlustfaktoren, wobei diese Transformatoren mehrheitlich mit Stickstoffpolster gegen die Außenluft abgeschlossen waren. Vermutlich waren aber die verwendeten Isolieröle gemäß der amerikanischen Praxis inhibiert. Eigene Messungen an Isolierölen aus Messwandlern zeigten folgendes Bild:

An einigen 60-kV-Stromwandlern mit einer Betriebszeit von etwa 10 Jahren, ausgerüstet mit einer Entlüftung über einen Silicagel-Trockner, wurde das Öl und auch die Papier-Öl-Isolation auf den Verlustfaktor bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Fig. 1 gibt die Durchschnittswerte der Messungen an, wobei keine gute Übereinstimmung des Verlustfaktoranstieges bei höheren Temperaturen zwischen Öl und fester Isolation festgestellt wurde. Die Neutralisationszahlen der Ölproben lagen im Bereich von 0,33 bis 0,44 mg KOH/g Öl, der Schlammgehalt bei 0,01 %. Dabei muss festgehalten werden, dass keinerlei Wartung der Wandler in der Zwischenzeit vorgenommen wurde, mit Ausnahme der gelegentlichen Silicagel-Erneuerung. Der Wassergehalt der Ölfüllungen lag im Bereich von 50...65 ppm. Aus den Werten des Verlustfaktors und der Neutralisationszahl des Isolieröls kann eine fortgeschrittene Alterung festgestellt werden.

Andere Messungen an einigen 150-kV-Stromwandlern mit 22jähriger Betriebszeit und gleichartiger Isolierung zeigten neuwertige Eigenschaften hinsichtlich dem Verlustfaktor des Isolieröles und der festen Isolation. Die Wandler konnten mit der Außenluft frei atmen, das Öl wurde aber periodisch regeneriert.

Diese beiden Beispiele, zusammen mit den langjährigen Erfahrungen der Autoren, lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

a) Eine periodische Regenerierung bzw. Wartung der Ölfüllung von Wandlern ermöglicht, einen guten Isolationszustand über sehr lange Zeit zu erhalten.

b) Der Verlustwinkelverlauf des Isolieröles mit steigender Temperatur zeigt kein direktes Abbild über die Verhältnisse in der Papier-Öl-Isolation.

Die berechtigte Forderung der Elektrizitätswerke auf einen möglichst wartungsfreien Betrieb der Wandler und lange Erhaltung der Neuwerteigenschaften kann am besten erfüllt werden durch weitgehende Verhinderung der natürlichen Alterung, Wahl eines bestgeeigneten Isolieröles, sowie Massnahmen gegen das Eindringen oder die Bildung von schädlicher Feuchtigkeit.

Weitere Probleme, die beim elektrischen Verhalten der Isolieröle genannt werden müssen, ergeben sich aus der Beeinflussung durch die verwendeten Baustoffe. So ist bekannt, dass verschiedene lösliche Stoffe, z. B. aus Gummidichtungen, Abstützungen aus Holz und Hartpapierplatten in das Öl übergehen und den Verlustfaktor bei Betriebstemperatur erheblich verschlechtern. Die Isolation kann außerdem durch die elektrische Beanspruchung, namentlich an Stellen mit hoher Feldstärke und eventuell Gaseinschlüssen, ebenfalls stark verschlechtert werden und ursächlich über eine Ölzersetzung und X-Wachsbildung, mit damit einhergehender örtlicher Erwärmung, zum Wärmedurchschlag führen. Die daraus resultierenden Probleme werden im Abschnitt «Gasverhalten» behandelt.

Es ist auch bekannt, dass der Alterungsablauf des Öles auf eine Summe verschiedener Faktoren zurückzuführen ist, die sich gegenseitig beeinflussen und massgebend von den Umgebungsverhältnissen des Öles abhängen. Für die Anwendung des Öles in einem ganz bestimmten Fall, d. h. die ins Auge gefasste Prüfung einer Konzeption, kann nur eine sorgfältig durchgeführte Modellprüfung unter Nachbildung aller Bedingungen eingehenden Aufschluss erteilen.

### 3. Massnahmen zur Erhaltung der Neuwerteigenschaften

Während in Europa weitaus die meisten Transformatoren mit Ausdehnungsgefäß und Silicagel-Trockner ausgerüstet sind, werden sie in Amerika schon seit langem mit einem Stickstoffpolster verschiedener Konstruktion hermetisch abgeschlossen [6].

Im Wandlerbau wurde über Jahrzehnte eine freie Entlüftung des Öles angewendet, welche gute Ergebnisse gezeigt hatte, wobei aber notwendigerweise eine öftere Ölkontrolle und Trocknung angewendet werden musste. Später wurde mit Erfolg eine Silicagel-Vorlage zur Entlüftung vorgeschaltet. Diese Konstruktionen bewährten sich. Jedoch musste eine periodische Auswechselung der Vorlage, die allfällig mit einer Trocknung des Öles verbunden war, vorgesehen werden. Für Höchstspannungen werden heute die

Wandler vorwiegend gegen aussen luftdicht verschlossen, wobei im Prinzip die folgenden zwei Konstruktionen vorherrschen:

a) Mittels eines elastischen Metallkörpers wird die Ölausdehnung aufgenommen, ohne dass das Öl mit Luft oder einem andern Gas in Berührung kommt. Mit dieser Massnahme wird eine sehr gute Konservierung, eine völlige Gasfreiheit des Öles und eine praktisch druckfreie Anordnung erreicht. An sich ist das gute Betriebsverhalten von dem kostspieligen und empfindlichen Metallkörper abhängig. Als elastische Körper gelangen auch spezielle Kunststoffe und synthetischer Kautschuk zur Anwendung.

b) Die Ölausdehnung wird von einem Stickstoffpolster aufgenommen, welches bei entsprechender Bemessung mässigen Druckschwankungen ausgesetzt ist [7]. Mit zweckmässigen Materialien und geringem Überdruck kann eine dauernde gute Abdichtung erreicht werden, wobei etwelche Undichtheiten durch Ölaustritt festgestellt werden können. Obwohl geringe Mengen des Schutzgases in Öl gelöst werden, konnte selbst bis in den Unterdruckbereich von 0,5 kg/cm<sup>2</sup> keine wesentliche Reduktion der elektrischen Festigkeit festgestellt werden. Umfangreiche Untersuchungen im Laboratorium und jahrelange Betriebserfahrungen haben die Zuverlässigkeit dieser an sich wirtschaftlichen Lösung bestätigt [8].

Bei einer ersten Betrachtung könnte die Meinung aufkommen, dass allein durch konstruktive Massnahmen genügend getan werden kann, um die Isolereigenschaften der Gesamtisolation dauerhaft zu erhalten. Die Erfahrungen der Autoren bei der Weiterentwicklung von Wandlern weisen aber deutlich daraufhin, dass es nicht richtig wäre, in einen mit grösstem technischen Aufwand geschützten Wandler irgend ein Isolieröl einzufüllen, ohne seine Eignung mit modernsten Methoden vorher geprüft zu haben. In diesem Zusammenhang muss besonders auf die Wichtigkeit einer zweckmässigen Gestaltung der Isolieranordnungen hingewiesen werden; ebenso auf eine beste Trocknung der Isolierstoffe, zur Erreichung einer vernachlässigbar kleinen Restfeuchtigkeit, die bei Wandlern mit Vorteil im Fein- und Hochvakuum vorgenommen wird. Es sei dabei auch auf die notwendige schonende Behandlung bei der Trocknung und Entgasung des Neuöles verwiesen, welche zusammen mit den anderen aufgezeigten Problemen massgebend für die Eigenschaften der Isolierung und deren Verhalten im Betrieb sind und die heute mit modernen Mitteln gut beherrscht werden können.

Die Frage, inwiefern die Beurteilung eines Isolieröls mit Hilfe der künstlichen Alterung im Sauerstoffstrom für abgeschlossene Transformatoren massgebend ist, kann schwer beantwortet werden. Aus der Tatsache, dass das Öl auch in einem abgeschlossenen Transformator bei der Montage mit Luft, ferner mit dem Restsauerstoff und der Restfeuchtigkeit der Gesamtisolation in Kontakt kommt und mit grösster Wahrscheinlichkeit im Laufe der Zeit damit reagiert, wurde für die Beurteilung unter anderem doch auch die vom Comité d'Etudes 10 der CEI entwickelte und in den entsprechenden Regeln des SEV [9] modifiziert aufgenommene künstliche Alterungsmethode angewendet.

#### 4. Praktische Beurteilung von verschiedenen handelsüblichen Isolierölen

Eine grösere Anzahl Isolieröle, die sich in der strukturellen Zusammensetzung und in den chemisch-physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden,

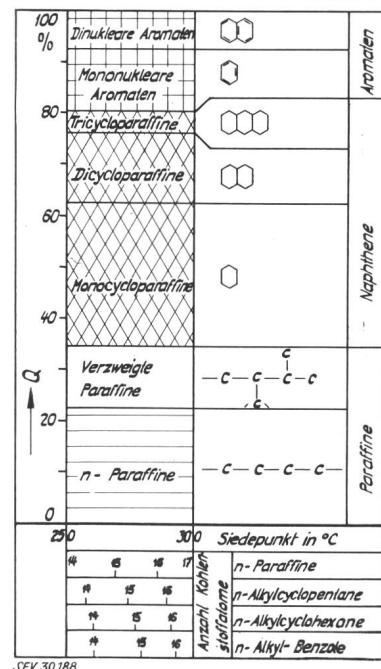
sind von den Autoren nach den neuesten Methoden untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit sind neun charakteristische Fälle herausgegriffen.

#### 4.1 Chemisch-physikalische Charakterisierung der Öle

Beim Studium der Arbeiten über Isolieröle auf Mineralölbasis fällt auf, dass die als Ausgangspunkt und Grundlage der experimentellen Untersuchungen dienenden Öle eine grosse Unbekannte darstellen, da auf die Klärung der eigentlichen Ölzusammensetzung fast ausnahmslos wenig Gewicht gelegt worden ist. Als reine Erdölfraktion handelt es sich bei einem Isolieröl meistens um ein System verschiedener Kohlenwasserstoff-Strukturklassen [10], deren einzelne Molekülkomponenten nur annähernd eruierbar sind (Tab. I).

*Relative Anteile der verschiedenen Kohlenwasserstoff-Typen in einer Mineralölfraktion vom Siedebereich 250...300 °C*

Tabelle I



So wurden zum Beispiel aus einer representativen Erdölfraktion vom Siedebereich 180...300 °C, wie sie etwa einem Isolieröl entsprechen könnte, über 45 verschiedene Kohlenwasserstoffe isoliert [11...13]. Sogar reines Paraffinöl (Medizinal-Paraffinöl «Nujol») besteht nicht nur aus einem Gemisch von Paraffinketten, wie man gemeinhin annehmen könnte, sondern es enthält noch bemerkenswerte Mengen Cycloparraffine (Naphthene), die paraffinische Seitenketten tragen. Die molekulare Zusammensetzung bestimmt aber weitgehend die Verhaltensweise der Isolieröle im Betrieb, d. h. ihr Verhalten unter der Einwirkung erhöhter Temperatur, elektrischer Felder, ionisierender Strahlen und von Luftsauerstoff.

Die Autoren haben es deshalb unternommen, vorerst Kenntnisse über die chemische und strukturelle Zusammensetzung der in Betracht gezogenen Öle zu gewinnen. Die Strukturgruppenanalyse [14; 15] mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, die Aufnahme von Ultraviolettspektren, die Bestimmung der Refraktionsindizes, die Ausführung von Elementaranalysen und die chromatographische Untersuchung — besonders im

Hinblick auf einen allfälligen Gehalt an Inhibitoren und weiterer in variablen Mengen vorhandener Stoffe — sind in der Lage, zusammen mit der Bestimmung von Messwerten über Viskosität, Dichte, Flammpunkt, Schwefel- und Wassergehalt usw., geeignete Grundlagen zu vermitteln für das Studium der Zusammenhänge. Eine präparative chromatographische Totalanalyse der Öle an Silicagel- und Aluminiumoxid-Säulen [16...18] wurde vorläufig aufgegeben, da sich an ihrer Stelle die Anwendung der dünnenschicht-chromatographischen Methode [19] als sehr nutzbringend erwiesen hatte. Die Furfurolzahl [20] ist für Vergleichszwecke gemessen worden, um Zusammenhänge zu Gasfestigkeit und Aromatengehalt aufzuzeigen. Es wurde jedoch festgestellt, dass sie sowohl für eine Aussage über den Aromatengehalt, wie auch zur Beurteilung der Gasfestigkeit [22...31] eines Öles keinen genauen Aufschluss geben kann.

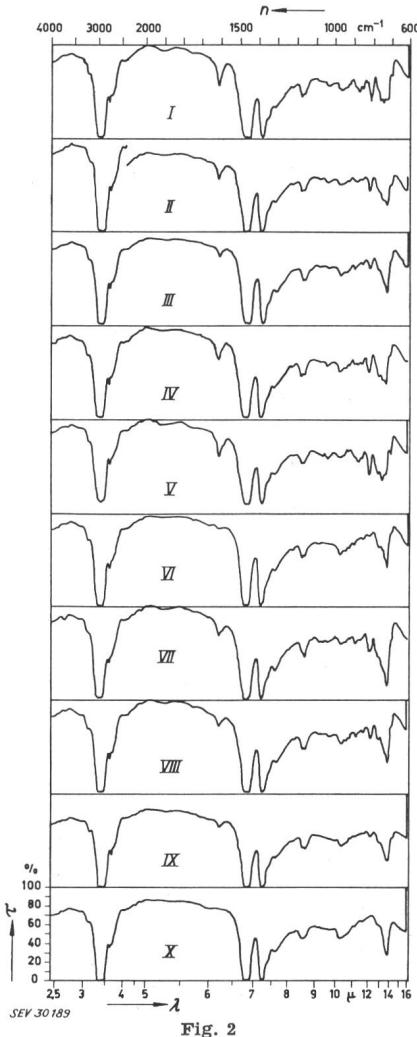


Fig. 2

Infrarot-Spektren der Isolieröle I...IX und von Paraffinöl (Nujol) X  
 $\tau$  Durchlässigkeit;  $n$  Wellenzahl;  $\lambda$  Wellenlänge

Eine gewisse Einsicht in die prozentuale Verteilung der Kohlenstoffatome auf die verschiedenen Strukturgruppen der Paraffine, Naphthene und Aromaten in den Ölen I bis IX ist an ihren Infrarot-Absorptionspektren möglich, die in Fig. 2 dargestellt sind. Zum Vergleich wurde auch das Infrarot-Absorptionsspektrum von reinstem Paraffinöl abgebildet. *Brandes* [32, 33] erkannte, dass man in bestimmten Bereichen der Aromaten- und Paraffingehalte aus Infrarotmessungen zum Beispiel den der n-d-M-Analyse [10] ent-

sprechenden Prozentsatz aromatisch oder paraffinisch gebundenen Kohlenstoffs ( $\%C_A$  und  $\%C_P$ ) ableiten kann. Die mit diesem Verfahren aus den Absorptionsbanden bei  $720\text{ cm}^{-1}$ ,  $813\text{ cm}^{-1}$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  errechneten Paraffin- und Aromatengehalte (d. h. der prozentuale Anteil der im «mittleren Molekül» paraffinisch oder aromatisch gebundenen Kohlenstoffatome) und die zu 100 % ergänzten Naphthengehalte ( $\%C_N$ ) gehen aus der Tabelle II hervor, worin die untersuchten Isolieröle nach steigenden Aromatengehalten ge-

#### Physikalische und chemische Daten der untersuchten Isolieröle

##### Nr. I...IX und Ergebnisse nach der Alterungsprüfung

Die Öle sind nach steigendem Aromatengehalt (%  $C_A$ ) geordnet

Tabelle II

Öl	Nr.	VI	IX	III	VIII	VII	II	IV	V	I
Dichte bei 20 °C	g/cm³	0,8658	0,8511	0,8728	0,8746	0,8569	0,8758	0,8818	0,8903	0,8917
Viskosität bei 20 °C	cSt	34,5	20	32	34,5	32	39	28	24,5	30
Brechungsindex bei 20 °C, $n_D^{20}$	—	1,4769	1,4729	1,4804	1,4820	1,4773	1,4840	1,4862	1,4950	1,4909
Inhibitert		nein	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein
Aromaten	%	4	6	7	8	11	12	13	16	17
Paraffine	%	50	51	53	57	78	51	48	47	46
Naphthene	%	46	43	40	35	11	37	39	37	37
Furfurolzahl	—	5	0	1	0	2	2,5	1	1,9	6,4
Werte nach künstlicher Alterung gemäß CEI										
Schlammgehalt	0,25	0,12	0	0	0	0	0,13	0,08	0,37	0,33
Neutralisationszahl	mg KOH/g 0,5	0,65	0,02	0,08	0,03	0,11	0,78	0,36	0,5	0,84
Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ 20 °C-1 kW/mm	%	0,7	0,65	0,1	0,47	4,5	0,2	0,25	1,75	0,18
Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ 90 °C-1 kW/mm	%	21,5	7,4	1,0	7,3	80	8,3	15	65	2,8

SEV 30202

ordnet sind. Bei den, übrigens strukturell sehr ähnlichen, Öltypen Nr. I und Nr. V machen sich bestimmte mono- und 1,2-substituierte Aromaten durch das Auftreten knapper Banden bei  $740$  und  $760\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}$ -Waggingschwingung) bemerkbar. Auf die mögliche Zuordnung weiterer Absorptionsbanden soll hier nicht eingegangen werden. Früher sind zwar Inhibitoren, welche infrarotspektroskopisch nachweisbare funktionelle Gruppen enthalten, durch geeignete Auswertung der Infrarotspektren aufgefunden worden. Zum Beispiel zeigen phenolische oder kresolische Inhibitoren eine schwach ausgeprägte Hydroxylbande im Frequenzbereich von  $3600\text{...}3640\text{ cm}^{-1}$  [34]. Dagegen treten hauptsächlich bei gealterten Ölen schwer übersehbare Bandenkomplexe mit Überlagerungen von Oxidationsprodukten auf. Auch die ungenügende Empfindlichkeit (max. bis etwa 0,3 %) ist unbefriedigend. Diese Beobachtungen und die Tatsachen, dass Infrarotspektren nur vom Spezialisten zuverlässig interpretiert werden können, um nicht zu irreführenden Schlüssen zu gelangen, und zudem die Anwen-

dung der Methode sehr kostspielig ist, werden leider einer allgemeinen Verbreitung zur Beurteilung von Isolierölen hinderlich sein.

Als äusserst fruchtbare Methode, die durch Einfachheit, Wirtschaftlichkeit und ihre hohe Empfindlichkeit besticht, kann die Dünnschicht-Chromatographie nach *Stahl* [35...39] (Chromatostrips and

satz zur Infrarotspektrographie die Inhibitoren, Oxidationsprodukte, Testsubstanzen etc. sich gegenseitig nicht überlagern sondern als einzelne Individuen erfasst werden können. Diese neueste Methode der Ölstrukturanalyse birgt grosse Möglichkeiten in sich und liefert in gewissen Fällen mehr Informationen, als es die Infrarot-Spektrographie vermag.

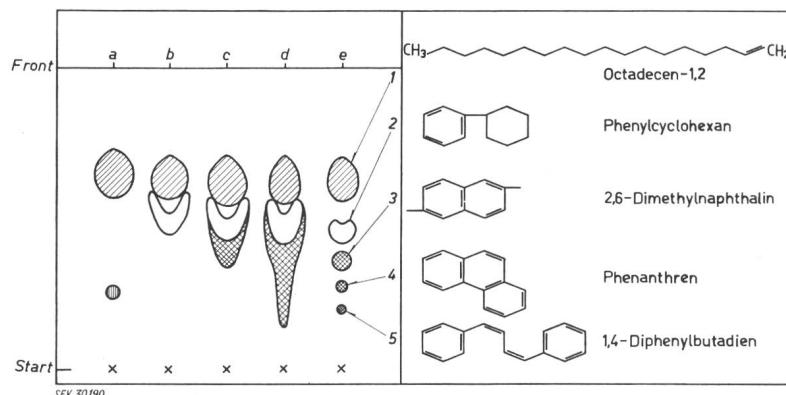


Fig. 3

Dünnschichtchromatogramm verschiedener Isolieröltypen

a reines Paraffin-Isolieröl *P* mit Inhibitor *I*; b Isolieröltyp, bestehend aus ungefähr gleichen Teilen Paraffinen *P* und Naphthenen *N*; c Isolieröl mit Paraffinen *P*, Naphthenen *N* und wenig dicyclischen Aromaten *A*; d Aromatenreiches Isolieröl; e künstlich hergestelltes Testgemisch in Komponenten aufgetrennt; 1 Octadecen-1,2, 2 Phenylcyclohexan, 3 2,6-Dimethylnaphthalin, 4 Phenanthren, 5 1,4-Diphenylbutadien

Chromatoplates nach *Demole* [40]) mit Erfolg auf Isolieröle übertragen werden. Diese universelle Methode erlaubt Inhibitoren, Oxidationsprodukte und Verunreinigungen in der Grössenordnung von Kubikmillimetern Isolieröl bis zu einer Konzentration von einigen Gamma ( $10^{-6}$  g) mikroanalytisch nachzuweisen. Sie ist geeignet, inhibierte von nicht inhibierten Ölen zu unterscheiden, Öle verschiedener Fabrikate und Provenienzen rasch zu vergleichen, die natürliche und künstliche Alterung zu verfolgen, Öländerungen während der Aufbereitung, des Regenerierprozesses und im Betrieb festzustellen und über den Gehalt an Aromaten, Paraffinen und Naphthenen, qualitativen und quantitativen Aufschluss zu erteilen.

Die Anwendungstechnik ist recht einfach. Auf mit Silicagel oder Aluminiumoxid (stationäre Phase) bestrichene und getrocknete Glasplatten trägt man das zu untersuchende Isolieröl in Mengen von 0,1...1 mm<sup>3</sup> auf. Dann wird die Platte in eine mit einem Laufmittel (Elutionsmittel oder mobile Phase) versehene Trennkammer gestellt, ganz ähnlich wie bei der aufsteigenden papierchromatographischen Methode. Das Laufmittel (zum Beispiel Hexan, Benzol, Chloroform oder Gemische davon) lässt man innerhalb von etwa 15...20 min in der Schicht 10 cm oder mehr aufwärts steigen. Auf Grund der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten erfolgt eine Auftrennung in die einzelnen Komponenten. Durch Aufsprühen geeigneter Reagentien (z. B. konzentrierte Schwefelsäure, Antimonpentachlorid, Eisen-(III)-chlorid, 2, 4, 7, -Trinitro-fluoren, Tetranitromethan, Dimethylamino-benzaldehyd usw.) und eventuelles kurzes Erhitzen, werden die aufgetrennten Substanzen als bunte Farbflecke sichtbar gemacht und können auf Grund des Verhältnisses

$$\frac{\text{Distanz Startpunkt--Substanzfleck}}{\text{Distanz Startpunkt--Frontlinie des Laufmittels}} = \text{Rf-Wert}$$

von bekannten Testsubstanzen, die man vorteilhaft mitlaufen lässt, identifiziert werden. Für Details sei auf [19] verwiesen.

Ganz besonders wertvoll erscheint die Dünnschicht-Chromatographie durch die Tatsache, dass im Gegen-

Fig. 3 stellt das Dünnschicht-Chromatogramm dar von vier verschiedenen Isolieröltypen *a*...*d* und eines künstlich hergestellten Testgemisches *e*. Das Isolieröl *a* ist ein reines Paraffinöl, welches mit DTBP (2,6-Di-tertiär-butyl-4-methyl-phenol) inhibiert ist. Das Öl *b*, ein Öl ohne Aromaten, weist unterhalb des für Paraffine typischen Fleckens einen weiteren Fleck auf, der den Cycloparaffinen zugeordnet werden muss. Inhibitorflecke sind nicht vorhanden. Es handelt sich um ein nur aus Paraffinen (52 %) und Naphthenen (48 %) zusammengesetztes Öl. Das Öl *c* enthält vorwiegend Paraffine, bicyclische Aromaten und als Rest Naphthene. Das an Aromaten reichste (etwa 15 %) Öl *d* ist nicht inhibiert und enthält neben bicyclischen auch kleine Mengen von phenanthrenartigen Aromaten. Die Flecken des Testgemisches *e* zeigen schön die scharfe Auftrennung der an sich verwandten Kohlenwasserstoffverbindungen. Die grösste Wanderungsgeschwindigkeit kommt der unverzweigten Paraffin-

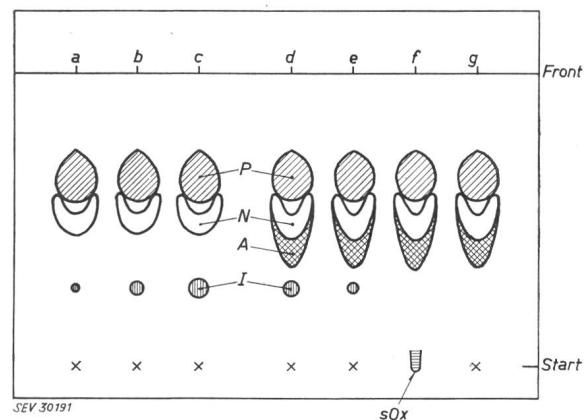


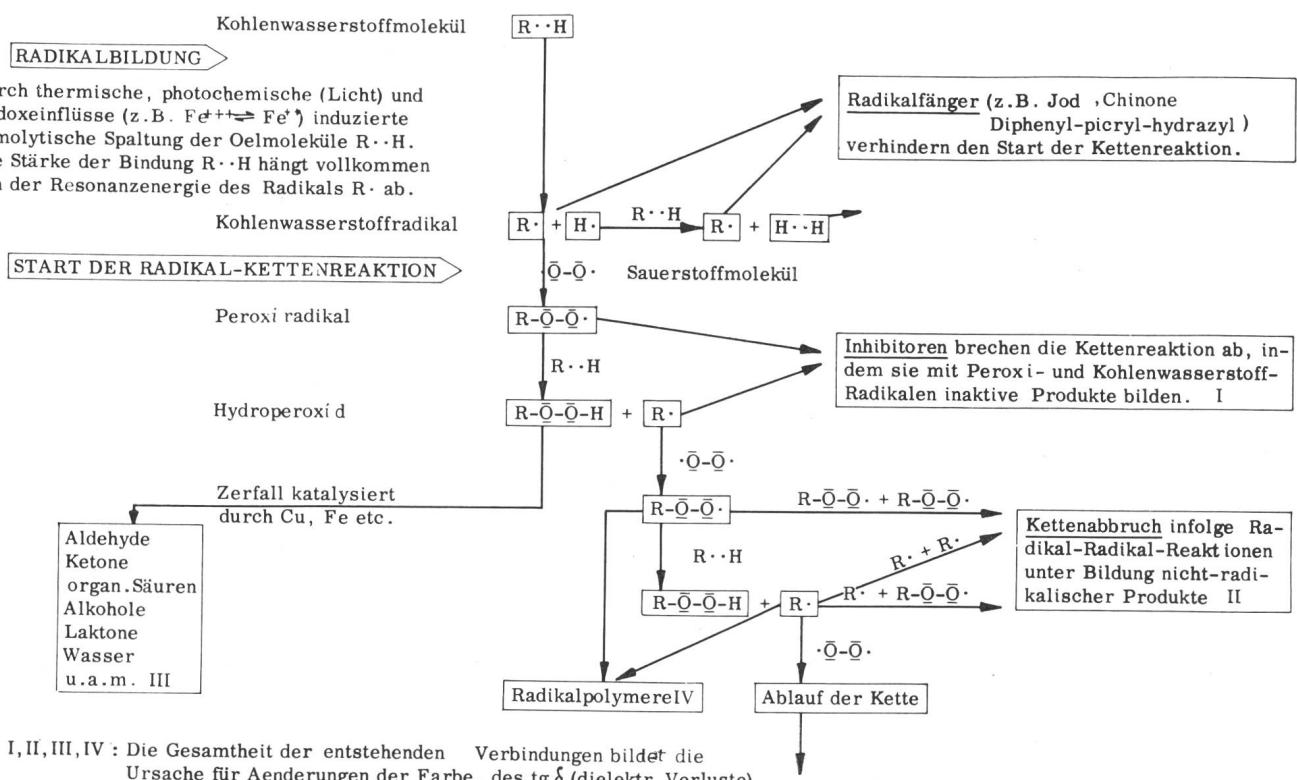
Fig. 4

Dünnschichtchromatogramm verschieden behandelter Isolieröle  
a Öl, bestehend aus fast gleichen Teilen Paraffinen *P* und Naphthenen *N* und inhibiert (*I*) mit 0,01 % DTBP (2,6-Di-tertiär-butyl-4-methyl-phenol); b dasselbe Öl mit 0,1 % DTBP; c dasselbe Öl mit 1 % DTBP; d Isolieröl, bestehend aus Paraffinen *P*, Naphthenen *N*, Aromaten *A* und Inhibitor *I*; e Isolieröl *d* 7 Tage nach Methode der CEI gealtert; f Isolieröl *d* 20 Tage nach Methode der CEI gealtert; g Isolieröl *d* nach der Filtration durch Aluminiumoxyd; *SOx* saure Oxidationsprodukte; *P* Paraffine; *N* Naphthene; *A* Aromaten; *I* Inhibitor

ketten des Octadecen-1,2 und die geringste dem 1,4-Diphenyl-butadien zu. Bei der Wahl entsprechender Sprühmittel und wohl definierter Volumen der aufgetragenen Substanzen ist es möglich, auf Grund der Verschiedenheit und der Grösse der Farbflecke auch Spuren von Beimischungen sicher zu erfassen.

Bei den ersten drei Figuren der Fig. 4 handelt es sich um ein Isolieröl ohne Aromaten, welches bei *a* mit 0,01 %, bei *b* mit 0,1 % und bei *c* mit 1 % inhibiert worden ist. Die untere Nachweisgrenze für diesen Inhibitor zum Beispiel liegt unter 0,01 %, wobei sie aber mit Hilfe einfacher Anreicherungsoperationen noch wesentlich gesteigert werden kann.

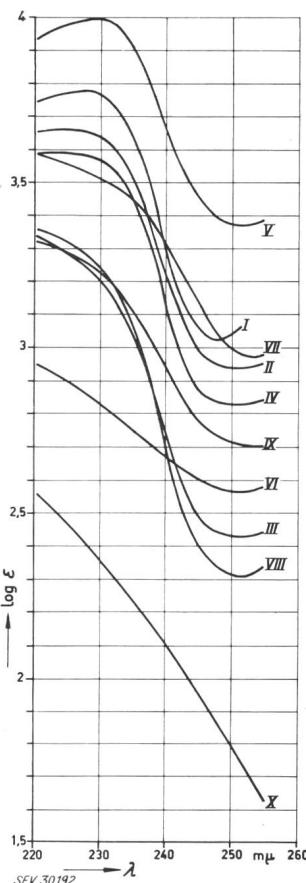
Die für aromatenhaltige, inhibierte Öle typischen Chromatogramme *d...f* veranschaulichen die Abnahme des Inhibitors während der künstlichen Alterung vom ersten (*d*) zum siebten (*e*) bis zum zwanzigsten (*f*) Tag des Versuches. Der bei *f* vom Startpunkt aufwärts strebende schwarzbraune Fleck ist typisch für Alterungsprodukte (Alkohole, Säuren, Ketone, Lactone). Sie lassen sich mit Hilfe einer Filtration durch Silicagel, Floridin- oder Fullererde, Aluminiumoxid oder Bentonit vollständig oder selektiv entfernen (sog. Bleicherdebehandlung), was ausgezeichnet dünn-schicht-chromatographisch verfolgt und kontrolliert werden kann. Dass bei einer solchen Behandlung auch Inhibitoren vollständig entfernt werden, beweist *g* in Fig. 4. Das mit DTBP inhibierte Öl *d* wurde durch Aluminiumoxid filtriert und chromatographiert. Der für DTBP typische Farbfleck tritt nicht mehr auf.



I, II, III, IV : Die Gesamtheit der entstehenden Verbindungen bildet die Ursache für Änderungen der Farbe, des  $\text{tg} \delta$  (dielektr. Verluste), der Viskosität, der Säurezahl und des Schlammgehaltes, wobei organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Laktone, Wasser - zum Teil unter Wasserstoffbrückenbildung - weitgehend die dielektrischen Verluste, die Säuren die Säurezahl und die hochpolymeren Produkte den Schlammgehalt bestimmen.

SEV 30193

Der Inhibitor wurde durch die Absorptionskraft des Aluminiumoxids dem Isolieröl entzogen; eine weitergehende Veränderung der Grundzusammensetzung ist dabei nicht eingetreten.



Im Zusammenhang mit der Bestimmung der aromatischen Strukturgruppen wurden auch die Ultraviolet - Absorptionspektren sämtlicher Öle aufgenommen (Fig. 5). Sie geben vermehrten Aufschluss über den aromatischen Charakter.

#### 4.2 Das Verhalten bei der künstlichen Alterung

Die künstliche Alterung verläuft im Prinzip ähnlich wie diejenige unter den Bedingungen der Praxis, d. h. unter relativ

Fig. 5

Ultraviolet-Spektren der in Tabelle II angegebenen Öle I...IX vor der künstlichen Alterung und von Paraffinöl (Nujol) X

Extinktionskoeffizient:  
 $\epsilon = M\mu/c$   
*M* mittleres Molekulargewicht (durchwegs 350 angenommen);  
*c* Lösungskonzentration; *μ* Absorption; *λ* Wellenlänge

milden Bedingungen. Sie hat deshalb den Charakter einer Autoxidation, also eines Oxidationsprozesses, der unmittelbar mit der Chemie freier Radikale [41] zusammenhängt. Die dabei auftretenden Reak-

mechanismen sind heute in den wesentlichen Teilen erforscht; sie sind in Fig. 6 schematisch zusammengefasst.

Als Methode wurde den Untersuchungen eine leicht modifizierte Alterung nach CEI zu Grunde gelegt, gemäss den «Regeln für Transformatoren- und Schalteröl» des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins [9]: Temperatur 100 °C; Ölmenge 25 g; Kupferdraht von 1 mm Durchmesser und 122 cm Länge; 1 Lit. Sauerstoff pro h; Alterungsdauer 164 h. In Tabelle II sind die interessierenden Werte der Öle I bis IX, wie sie sich nach der Alterung präsentieren, zusammengestellt. Das Verhalten der vier inhibierten Ölproben Nr. III, VII, VIII und IX ist auffallend. Der Schlammgehalt beträgt null und die Neutralisationszahlen bewegen sich an der unteren Grenze. Die nicht inhibierten Öle verhalten sich erwartungsgemäss schlechter, indem die an Aromaten reichen zu vermehrter Schlammbildung Anlass geben, während die Bildung von sauren Produkten davon unabhängig ist. Man könnte versucht sein, aus diesen Zahlen die bessere Eignung inhibierter Öle herauszulesen. Die Verlustwinkelmessung (Tabelle II und Fig. 7) mit den ganz bedenklichen Werten für das

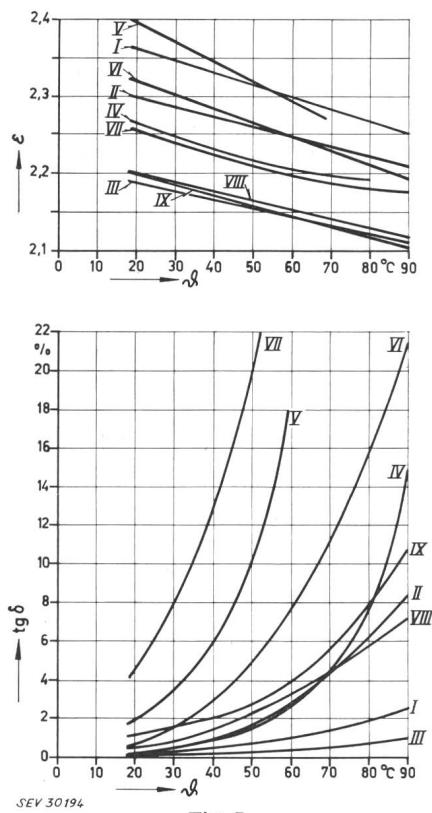


Fig. 7

Verlustfaktor  $\text{tg}\delta$  und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  mit steigender Temperatur  $\theta$  von Ölen gemäss Tabelle II nach der künstlichen Alterung (7 Tage)

Öl Nr. VII zeigt aber deutlich, dass eine sinnvolle Interpretation von Alterungsresultaten nur im Zusammenhang mit Messungen des Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur möglich ist. Ganz falsch wäre es, von Alterungsmessungen auf die Struktur von Isolierölen Schlüsse ziehen zu wollen. Solange man keine ganz konkreten Anhaltspunkte hat, welcher prozentuale Anteil der nicht aromatisch gebundenen Kohlenstoffatome primär, sekundär oder tertiär gebunden ist — das tertiär gebundene H-Atom ist am reaktiv-

sten — und zu welchem Betrag diese Kohlenstoffatome durch induktive Effekte von aromatischen Ringen und Doppelbindungen aktiviert werden, ist es nicht möglich, die Ergebnisse der künstlichen Alterung mit der Struktur der Isolieröle zuverlässig in direkte Beziehung zu bringen.

#### 4.3 Beziehungen zwischen Verlustfaktor und künstlicher Alterung

Ein Zusammenhang zwischen den Alterungskennzahlen wie Neutralisationszahl und Schlammgehalt bzw. dem Verlustfaktor kann nicht unmittelbar abgeleitet werden, was auf die mannigfaltige und komplizierte Zusammensetzung der gealterten Öle zurückzuführen ist. Die gemessenen Verlustfaktoren können verschiedene Ursachen haben. So gehen in die Messung die Leitfähigkeitverluste, Verluste inhomogener Dielektrika und Dipolverluste ein. Bei einem gealterten Isolieröl handelt es sich um ein komplexes Gemisch von zum Beispiel Säuren, Schlammanteilen, Lactonen, Ketonen, Alkoholen und auch assoziationsfähigen Hydroxylgruppen, welche in ihrer Quantität je nach dem Typ des Grundöls verschiedenartig in den Kohlenwasserstoffen verteilt sind und demnach völlig unübersichtlich den Verlustfaktor bestimmen. Grundlegende Untersuchungen mit Modellsubstanzen zeigten, dass schon geringe Mengen an Alkoholen, Lactonen und Ketonen einen grösseren Verlustfaktoranstieg mit der Temperatur verursachen können, als zum Beispiel Säuren allein in gleicher Quantität. Ähnlich wie für den Verlustfaktor kann auch für die Dielektrizitätskonstante kein sicherer Zusammenhang mit den chemischen Alterungszahlen gefunden werden (Fig. 7), was sowohl auf die chemisch nicht konkret erfassbaren Alterungsprodukte als auch auf die elektrische Messtechnik zurückzuführen ist.

Trotzdem ist der Verlustfaktor einer der wesentlichen und richtungweisenden Indikatoren, um über den Zustand des Öles im Hinblick auf die Eignung als hochwertiger Isolator entscheiden zu können. Er kann jedoch keineswegs die früher erwähnten chemischen und physikalischen Bestimmungsmethoden ersetzen.

Für die Verlustwinkelmessungen stand ein Zylinderkondensator mit Schutzringen nach Schering mit folgenden Daten zur Verfügung:

Volumen 180 cm<sup>3</sup>, Ölspalt 3,7 mm, Messfeldstärke 1 kV/mm,  $C = 120 \text{ pF}$ .

Zur Erreichung der nötigen Ölmenge von 180 cm<sup>3</sup> wurden gleichzeitig mehrere Ölproben gealtert und anschliessend vereinigt. Einzelne Vergleichsmessungen mit anderen Einrichtungen haben eine genügende Übereinstimmung der Resultate ergeben. Gemessen wurde jeweils das gealterte Öl mit dem öllöslichen Schlammanteil.

Es kann aus den verschiedenen Ergebnissen erkannt werden, dass die inhibierten Öle nach der künstlichen Alterung die kleinsten Verlustfaktoren aufweisen, mit Ausnahme von Öl Nr. VII, das sich aber auch in seiner Zusammensetzung von allen anderen wesentlich unterscheidet. Die Notwendigkeit einer Heranziehung des Verlustfaktors als Beurteilungsgröße für die Brauchbarkeit eines Isolieröles wird hier besonders deutlich. Gemäss dem Schlammgehalt und der Neutralisationszahl könnte das Öl als gut befunden werden, während der Verlustfaktor nach der Alterung unzulässig hohe

Werte erreicht. Dieses Öl wurde als inhibiert ermittelt und das rasche Verschwinden des Inhibitors während der Alterung kann aus dem Chromatogramm (Fig. 8) herausgelesen werden. Die These, es dürfte sich hier wie in ähnlichen Fällen um ein relativ schlechtes Grundöl handeln, welches mit einem In-

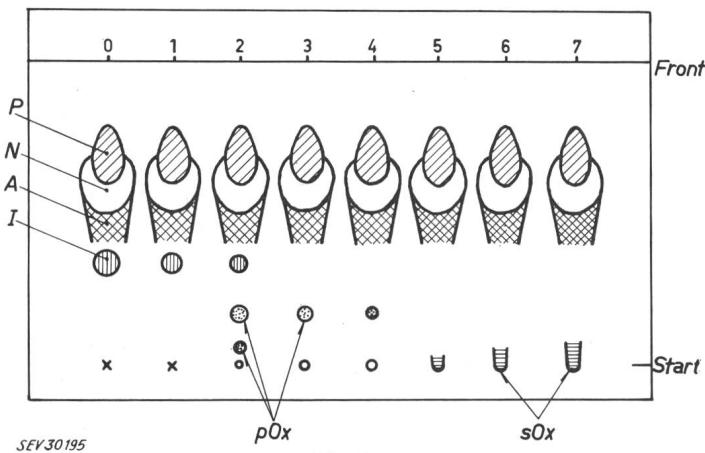


Fig. 8

Dünnschichtchromatogramm von Isolieröl Nr. VII während 7 Tagen Alterung nach CEI

Adsorptionsmittel: Silicagel G; Laufmittel: Hexan; aufgetragene Menge: je 750 Gamma; Sprühmittel: Antimon-(V)-chlorid  
 P Paraffine (hellbraun); N Naphthene (blaugrün); A Aromaten (gelb); I Inhibitor (blauviolett); pOx polare Oxidationsprodukte (rot); sOx saure Oxidationsprodukte (braun)

hibitor unzulässig verbessert worden ist, lässt sich nicht immer bestätigen, da oft die Kombination aus Grundöl und Inhibitor etwas ganz anderes darstellt als die Summe der verwendeten Teile. Immerhin kann im vorliegenden Fall das Fehlen genügender Naphthenmengen für das geschilderte Verhalten verantwortlich gemacht werden.

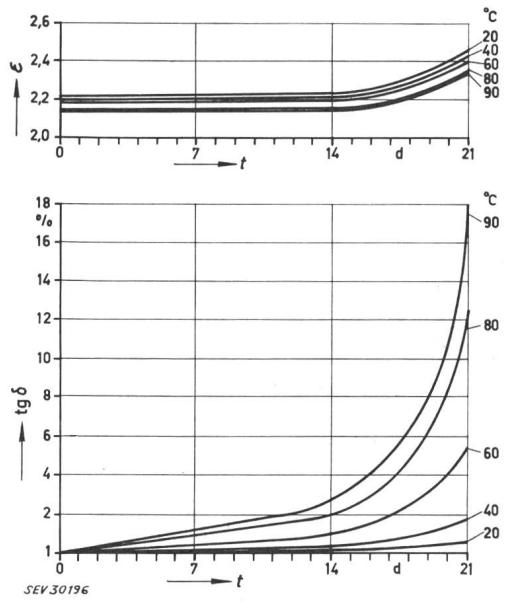


Fig. 9

Verlustfaktor und Dielektrizitätskonstante eines inhibierten Öls in Funktion der Alterungsdauer bei verschiedenen Temperaturen  
 tg δ Verlustfaktor; ε Dielektrizitätskonstante

Während bei einer 7tägigen künstlichen Alterung eines guten Isolieröls bereits merkliche Alterungsprodukte und ein wesentlicher Verlustwinkel bei 90 °C gemessen werden können (Fig. 7), bricht ein gutes inhibiertes Isolieröl erst nach einer längeren Alterungs-

dauer zusammen (Fig. 9). Diese sog. Induktionsperiode wird von der Ölstruktur sowie der Art und Menge des Inhibitors beeinflusst. Nach unserer Erfahrung sind jedoch bestimmte Gesetzmäßigkeiten für die qualitative [50] und quantitative Inhibierung zu beachten. So werden zum Beispiel bei einem Inhibitorgehalt von 5 %, der aber praktisch nicht angewendet wird, die Durchschlagsspannung um etwa 20 % reduziert, während der Verlustfaktor beim Neuöl etwa 5...10fach anwächst, welches Phänomen auf den polaren Charakter des Inhibitors zurückzuführen ist. Anderseits ist auch die Alterungsbeständigkeit der Inhibitorkonzentration keineswegs proportional.

#### 4.4 Gasverhalten der Öle

Es ist bekannt, dass Isolieröle bei der Einwirkung hoher elektrischer Felder oder radioaktiver Strahlung [30] unter Bildung von hochmolekularen, wachsartigen Verbindungen und Abspaltung von Gasen langsam zerstört werden, wobei sich das Dielektrikum stark verschlechtert. Ist das Isolieröl nicht in der Lage, diese Gase — vorwiegend Wasserstoff — welche angeblich in Form kleinsten Bläschen in Gebieten höchster Feldstärke entstehen können, chemisch zu binden, dann besteht die Gefahr eines Durchschlages [22...31]. Am beständigen sind dabei Öle mit bestimmten Anteilen an Aromaten. Das ist weiter nicht erstaunlich, wenn man annimmt, dass die den aromatischen Systemen zugeführte Energie weitgehend über die konjugierten Doppelbindungen verteilt wird, und diese Energie auf benachbarte aromatische Moleküle übertragen werden kann, unter Umwandlung in Oszillations- und Rotationsenergie und schliesslich in Wärme. Auf dieses auch experimentell bestätigte Phänomen lässt sich vermutlich die Pufferwirkung von Aromaten zurückführen.

Neuerdings hat G. Garton [42] auch beobachtet, dass in einem gemischten Dielektrikum Öl—Papier mit steigender relativer Feuchtigkeit die Gasabspaltung unter der Einwirkung des elektrischen Feldes sehr gefördert wird. An trockenem Öl konnte keine Gasabspaltung festgestellt werden.

Freund und Földiak [30] kamen zur Erkenntnis, dass die Zusammensetzung der abgespaltenen Gase unabhängig vom Molekulargewicht ist und nur durch die Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette beeinflusst wird. Im übrigen stellen die beiden Autoren eine Analogie fest zu den Reaktionen von flüssigen Kohlenwasserstoffen unter der Wirkung von Strahlen. Modelluntersuchungen zum Verhalten des Benzols und seiner Homologen in der Glimmentladung, welche 1958 von Wildt [43] veröffentlicht worden sind, bestätigen die Ergebnisse, dass unter den erwähnten Bedingungen eine ganze Reihe von chemischen Vorgängen mit- und nebeneinander ablaufen: Umlagerung von Molekülen, Ab- und Aufspaltung von Seitenketten, Bildung von hochmolekularen Feststoffen (X-Wachs) unter Kondensation mehrerer Kerne, Zerfall von Ringen unter Bildung von Azetylen, Neubildung von Toluol, Athan, Methan usw.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt Stoffe zu finden, welche sozusagen als Inhibitoren den Isolierölen appliziert die Gasabspaltung verhindern bzw. die abgespaltenen Gase wieder aufzunehmen im Stande sind und so eine gasaufnehmende Wirkung gewährleisten. Erfolgreich scheinen interessanterweise nicht aromatische sondern alicyclische Verbindungen vom Typus

der alkylierten Dicyclopentadiene und Fulvene zu sein, welche schon in kleinen Mengen von 0,01 bis 1 % zugesetzt die Gasverhaltens-Charakteristik von Isolierölen vorteilhaft zu beeinflussen vermögen.

In der Absicht die Kenntnisse zu vertiefen, und gestützt auf die gewonnenen Erfahrungen, haben die Autoren sechs der in die Untersuchung einbezogenen Öle in Bezug auf das Gasverhalten mit modifizierten Apparaten nach *Wörner* und *Pirelli* [24...26; 31] unter verschiedenen Gasatmosphären untersucht, wobei man über die Schwierigkeiten einer für die praktischen Verhältnisse gültigen Interpretation von Anfang an

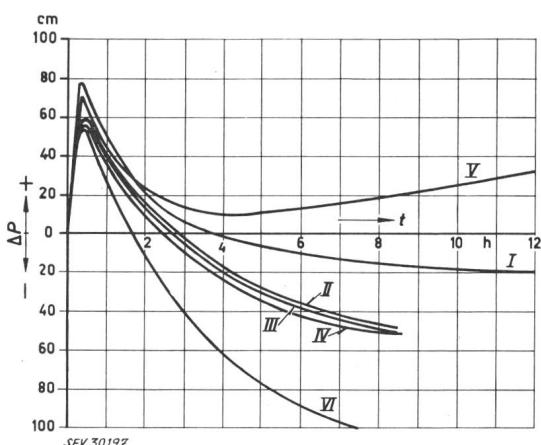


Fig. 10

Gasverhalten der Isolieröle Nr. I...VI unter Luft, gemessen bei 3,3 kV/mm im Öl an der inneren Glaselektrode, 80 °C, 200 Hz  
+ΔP Bereich der Gasaufnahme; —ΔP Bereich der Gasabspaltung

im klaren war. In den Fig. 10, 11 und 12 sind die Messergebnisse zusammengestellt. In diesem Zusammenhang darf darauf hingewiesen werden, dass alle in der Literatur veröffentlichten Messergebnisse, welche auf Gasverhaltens-Untersuchungen unter Anwendung von Apparaten mit Metallelektroden basieren, die in direkte Berührung mit dem Prüfföll und der Gasatmosphäre gelangen, höchstens qualitativ brauchbar sind, da unter solchen Verhältnissen die durch Metalle katalysierten Reaktionen wie Hydrierungen usw. das Bild vollkommen verfälschen können.

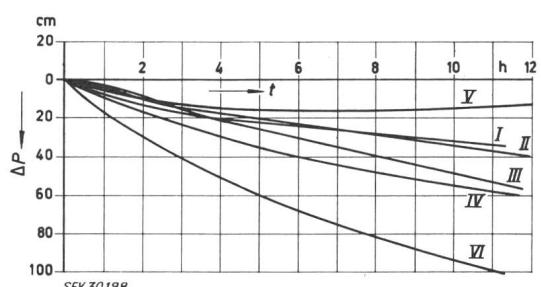


Fig. 11

Gasverhalten der Isolieröle Nr. I...VI unter Stickstoff, gemessen bei 3,3 kV/mm im Öl an der inneren Glaselektrode, 80 °C, 200 Hz; ΔP Druckänderung in der Messzelle

Von den sechs geprüften Ölen ist Nr. V trotz auffälligen Gehaltes an Aromaten nur beschränkt gasfest. Es konnte bestätigt werden, dass die Gasaufnahme bzw. Gasabgabe, wie sie mit den erwähnten Apparaturen gemessen wurde, weitgehend eine Funktion des Aromatengehaltes darstellt. Die infrarot- und

ultraviolett-spektrographische Untersuchung der behandelten Ölproben gab einige Anhaltspunkte über die in der modifizierten Wörner-Zelle ablaufenden Reaktionsmechanismen:

- Unter allen drei Gasatmosphären (Luft, Stickstoff, Wasserstoff) findet bei sämtlichen Ölen in erster Linie eine Dehydrierung statt.
- Die rapide anfängliche «Gasaufnahme» unter Luftatmosphäre ist auf die Bildung von Ozon und Stickstoffdioxid zurückzuführen.
- Unter Luftatmosphäre oxydieren sich die Öle. Inhibierte Öle nehmen langsamer Sauerstoff auf als nicht inhibierte.
- Unter Wasserstoffatmosphäre spielt sich parallel zur Hydrierung eine Dehydrierung ab.

Ausserdem wurde in Übereinstimmung mit der Literatur noch folgendes festgestellt:

Bei der Prüfung unter Luft (Fig. 10) wird anfänglich die Wasserstoffabspaltung durch die erwähnte Ozon- und Stickstoffdioxidbildung und die damit verbundene Oxidation des Öls überlagert, während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe gleichzeitig Wasserstoff anlagern und für den Kurvenverlauf, d. h. für das Gasverhalten massgebend sind. Unter Wasserstoff erfolgt bei allen Ölen, mit Ausnahme von Öl Nr. V, eine Gasabspaltung (Fig. 12). Der frei werdende Wasserstoff kann sich entsprechend der Struktur nicht anlagern. Schliesslich zeigte erwartungsgemäss auch die Prüfung unter Stickstoff nur Gasabspaltung (Fig. 11). Die Apparatur zur Messung des Gasverhaltens ist aus Fig. 16 ersichtlich.

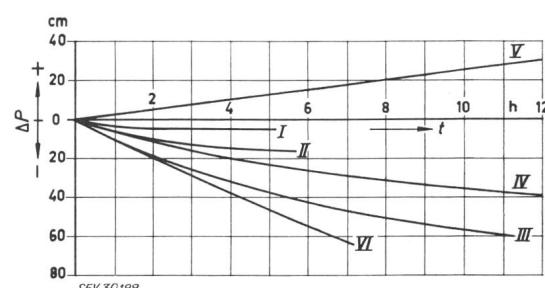


Fig. 12

Wie Fig. 11, aber unter Wasserstoff

Die Anwendung gasfester Öle bei Hochspannungskabeln und Öl-Papier-Kondensatoren ist heute allgemein verbreitet. Diese Isolieröle mit einer speziellen Zusammensetzung gegenüber Transformatorenölen werden auch andersartig beansprucht und gegen Luftzutritt entsprechend geschützt [49]. Zudem verhält es sich bei Isolierölen für Transformatoren und Wandler noch etwas anders.

Bekanntlich neigen gasfeste Isolieröle mit ihrem notwendigerweise hohen Gehalt an leicht hydrierbaren Aromaten zu einer raschen Alterung mit allen Nebenerscheinungen, einem starken Verlustwinkelanstieg und damit zu einer Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften der Gesamtisolation. Anderseits sollen gasfeste Isolieröle aus Glimmentladungen stammende Gase absorbieren. Ein bei der Betriebsspannung an einzelnen Stellen glimmender Wandler kann aber kaum mit einem gasfesten Isolieröl über längere Zeit ernsthaft mit Erfolg betrieben werden. Die berechtigte Forderung, dass der Glimmeinsatz bzw. die Löschspannung von Wandlern weit über der Betriebs-

spannung liegen muss, gestattet ohne Weiteres einen Kompromiss zwischen Gasfestigkeit und Alterungsbeständigkeit des Öles zu finden, so dass die Betriebs tüchtigkeit eines Transformators oder Wandlers zuverlässig garantiert werden kann. Eigene Messungen der Störspannungscharakteristik an Messwandlern der laufenden Produktion, die sich bereits über viele Jahre erstrecken, haben bewiesen, dass mit geringem Aufwand beste Ergebnisse erzielt werden können, indem die innere Ionisation im Durchschnitt erst über der 2...3fachen Betriebsspannung beginnt, wie die Messresultate in Fig. 12 zeigen.

#### 4.5 Inhibierte Isolieröle

Die Frage der Beimischung geeigneter Inhibitoren zu Isolierölen, welche imstande sind, die mit der Ölalterung zusammenhängenden ungünstigen Erscheinungen zu verhindern und eine Verlängerung der Lebensdauer in Aussicht stellen, gehört heute zu den aktuellsten Problemen der Ölorschung.

Aus Fig. 6 geht hervor, dass die Alterung der Öl moleküle, welche zu Oxidations- und Polymerisationsprodukten führt, mit einer Startreaktion beginnt, die auf die beschriebene Art ein freies Radikal  $R\cdot$  liefert. In den Kettenfortpflanzungsschritten addiert sich das freie Radikal  $R\cdot$  an das Sauerstoffmolekül  $\cdot\overline{O}-\overline{O}\cdot$ , wodurch ein neues Radikal  $ROO\cdot$  entsteht, das sich an ein weiteres Kohlenwasserstoffmolekül unter Bildung eines Hydroperoxids  $ROOH$  und eines neuen Radikals  $R\cdot$  anlagert usw. Das Hydroperoxid zerfällt unter dem katalytischen Einfluss von Metallspuren (Kupfer, Eisen usw.) in saure oder zum mindesten polare Oxidationsprodukte. Die Peroxiradikale  $ROO\cdot$  und die Kohlenwasserstoffradikale  $R\cdot$  lagern sich z. T. aneinander, so dass Polymerenketten entstehen, die Hunderte von Monomereneinheiten lang werden. Diese Vorgänge können durch verschiedene Kettenabbruchreaktionen beendet werden.

Inhibitoren sind nun Substanzen, welche in der Lage sind, gegenüber freien Radikalen sehr reaktiv zu wirken, und dementsprechend mit kettenfortpflanzenden Radikalen zu reagieren vermögen unter Bildung inaktiver Produkte. Der Radikalketten-Mechanismus, wonach mehrere Hundert Wachstumschritte pro Start, Abbruch- oder Inhibitionsschritt erfolgen können, erklärt einfach, dass es nur wenige angeregte Öl moleküle braucht, die eine grosse Zahl weiterer Öl moleküle zur Oxidation oder Polymerisation verlassen können, und ähnlich, dass eine geringe Menge Inhibitor die Oxidation und Polymerisation einer grossen Menge Öl moleküle verhindern kann [44]. Der Einfluss der Inhibitoren erklärt auch die bei der Alterung zu beobachtende Induktionsperiode, d. h. die Zeitspanne zu Beginn der Alterungsprozesse, in der infolge von Inhibitionen weder Oxidation noch Polymerisation stattfindet. Die Reaktion beginnt erst anzu laufen, wenn der Vorrat an Inhibitoren erschöpft ist. Zu den besten Inhibitoren zählen heute zum Beispiel Chinone, Phenole und aromatische Stickstoff- und Schwefelverbindungen, wobei bestimmte Anforderungen eingehalten werden müssen [50]. Die Reaktivität der Inhibitoren wird gesteigert durch Einführung von Alkyl- oder anderen Elektronendonator-Gruppen als Substituenten am aromatischen Kern. Aromaten mit

hoher Elektronendichte sind besonders stark reaktiv gegen Peroxiradikale. Da Metallspuren, wie bereits erwähnt, den Oxidationsablauf katalysieren, werden den eigentlichen Oxidationsinhibitoren auch etwa Chelate zugesetzt, die im Stande sind, die Aktivität der Metalle auf bekannte Weise zu hemmen [45].

Mit wenigen Ausnahmen vermögen aber die heute zur Anwendung gelangenden Inhibitoren nur zwei Oxidationsketten pro Inhibitormolekül zu stoppen. Das ist an sich schon bemerkenswert, aber trotzdem in Bezug auf die immer höher steigenden Anforderungen der Praxis ungenügend. Es müssen Inhibitoren gefunden werden, die eine unbeschränkte zeitliche Wirksamkeit entfalten können. Ansätze dazu sind vorhanden. So haben sich kürzlich in speziellen Fällen Dibenzanthrazen, Benzpyren und Perylen als hochwirksam erwiesen [46; 47].

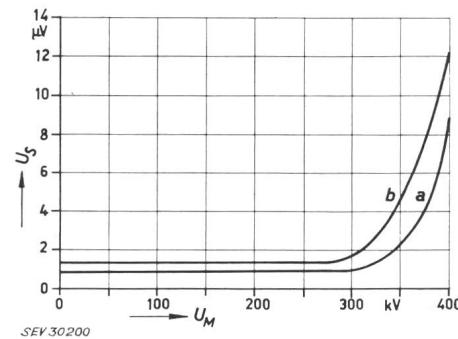


Fig. 13  
Störspannungscharakteristik eines Spannungswandlers (a) und Stromwandlers (b) für eine Betriebsspannung von  $245/\sqrt{3}$  kV  
Die obere Grenze war durch äussere Störquellen bestimmt  
 $U_s$  Störspannung;  $U_M$  Meßspannung

Es war bisher meistens nur dem Spezialisten möglich, Inhibitoren und andere für die Beurteilung von Isolierölen wichtige Ölzusätze analytisch qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die genaue Kenntnis über das Vorhandensein solcher normalerweise nur in geringer Menge vorliegender Beimischungen ist aber für die Deutung und Interpretation der zur Beurteilung der Isolieröle ausgeführten Messungen unerlässlich. Inhibierte Öle verhalten sich besonders während der künstlichen Alterungsversuche grundsätzlich anders als nicht inhibierte. Dieser wichtigen Tatsache wurde naturgemäß bis heute zu wenig Beachtung geschenkt, da es nicht möglich war, die von den Ölherstellerfirmen den Isolierölen einverleibten (und oft geheim gehaltenen) Inhibitoren einfach und rasch nachzuweisen. Es wäre nützlich, wenn die Autoren von Arbeiten über Isolierölalterung und Beurteilung künftig Angaben machen würden, ob die untersuchten Ölproben Inhibitoren enthalten oder nicht. Gerade beim Studium der kürzlich erschienenen Arbeit von Wörner und Müller [48] fällt sofort das Verhalten der Ölproben Nr. 1...4 auf, und es stellt sich die Frage, ob alle diese Öle oder einzelne davon, wie zum Beispiel der amerikanische Öltyp Nr. 4, nicht inhibiert waren. Je nachdem wären die Schlussfolgerungen etwas anders zu ziehen. Man wird diesen Problemen vermehrt Rechnung tragen müssen.

Als Erläuterung der dünnenschichtchromatographischen Verfolgung der Alterung nach CEI zweier ver-

schiedener inhibierter Öle Nr. *VII* und *VIII* sollen Fig. 8 und 14 dienen. In Fig. 8 ist klar zu erkennen, dass sich der Inhibitor I des Öles Nr. *VII* nach zwei Tagen künstlicher Alterung in polare Oxidationsprodukte *pOx* umwandelt und total verschwindet. Sofort

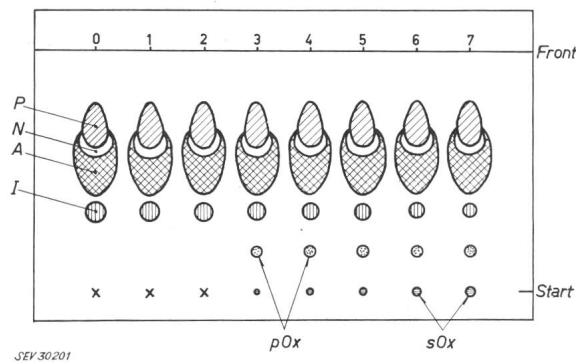


Fig. 14

Dünnschichtchromatogramm von Isolieröl *VIII* während 7 Tagen nach Methode der CEI gealtert

Adsorptionsmittel, aufgetragene Mengen usw. analog wie bei Chromatogramm Fig. 9

P Paraffine (hellbraun); N Naphthene (blaugrün); *pOx* polare Oxidationsprodukte (rot); *sOx* saure Oxidationsprodukte (braun); A Aromaten (gelb); I Inhibitor (blauviolett)

bilden sich saure Oxidationsprodukte *sOx*, die bis zur Beendigung des Versuchs nach sieben Tagen ständig zunehmen, was mit einem ungewöhnlich starken Anstieg des Verlustfaktors verbunden ist. Das Öl Nr. *VIII* vermag hingegen den Inhibitor I während der ganzen siebentägigen strengen Prüfung zu halten. Saure Produkte, treten praktisch nicht auf, und der Verlust

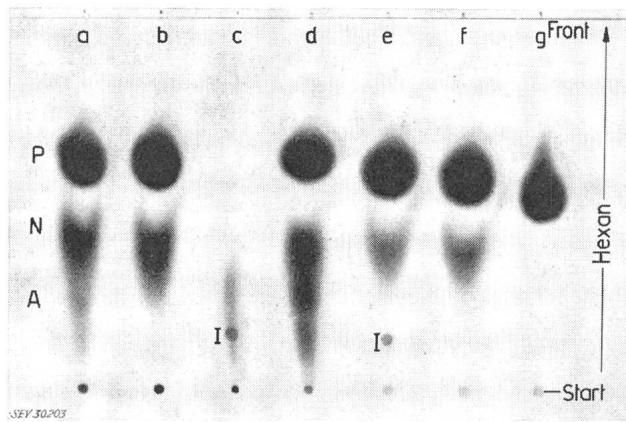


Fig. 15

Photographische Wiedergabe eines Dünnschichtchromatogramms

a ziemlich aromatenreiches Isolieröl; b aromatenhaltiges, inhibiertes Isolieröl durch Aluminiumoxid filtriert; c aus Aluminiumoxid mit Methanol extrahierter Rückstand des Öles in b, Inhibitorfleck und höhere Aromaten; d aromatenreiches Isolieröl; e Isolieröl ohne Aromaten, inhibiert; f Öl in e durch Aluminiumoxid filtriert, Inhibitor entfernt; g reinestes Paraffinöl

P Paraffine; N Naphthene; A Aromaten; I Inhibitoren

faktor ändert sich nur unbedeutend. Das unterschiedliche Verhalten muss vorläufig mit dem auffallend niedrigen Naphthengehalt (11%) und dem relativ hohen Paraffingehalt (78%) der Ölprobe Nr. *VII* in Zusammenhang gebracht werden, die offenbar dem

verwendeten Inhibitor nicht adäquat sind. Die fotografische Wiedergabe eines Dünnschichtchromatogramms ist aus Fig. 15 ersichtlich.

Man weiss, dass Isolieröle und Inhibitoren aufeinander abgestimmt sein müssen, da die von Natur aus beigemengten «natürlichen» Antioxidantien als kräftige Antagonisten der «synthetischen» Inhibitoren auftreten können. Auch beim Mischen von Ölen, welche verschiedene Inhibitoren enthalten, werden unter Umständen Oelverschlechterungen an Stelle von Oelverbesserungen erzielt.

Abschliessend kann zusammenfassend folgendes festgestellt werden: Die positive Wirkung der künstlich zugesetzten Inhibitoren ist besonders im Hinblick auf eine radikale Verminderung der Schlamm- und Wasserbildung, der Bildung von sauren und polaren Produkten und der damit verbundenen enormen Steigerung der Lebensdauer so aussergewöhnlich und vorteilhaft, dass in Zukunft eigentlich nur noch inhibierte Isolieröle zur Anwendung gelangen sollten.

## 5. Zusammenfassung

Bei der Entwicklung von Transformatoren und Wandlern für höchste Spannungen steht als eine der Hauptaufgaben die Erhaltung der Neuwertegenschaften der Gesamtisolation über eine lange Dauer im Vordergrund. Die natürliche Beeinflussung durch atmosphärische Verhältnisse wie Luft und Feuchtigkeit auf die Alterung kann durch hermetischen Abschluss und unter Verwendung bestgeeigneter Isolieröle wesentlich verbessert werden. Die Probleme des Wärmedurchschlages werden angegeben. Zahlenwerte von Verlustfaktormessungen von Wandlern und Isolierölen aus dem Betrieb werden mitgeteilt.

Obwohl heute zahlreiche Isolieröle den Mindestanforderungen der einschlägigen Regeln entsprechen, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, so sind doch durch verfeinerte Untersuchungsmethoden erhebliche Qualitätsunterschiede festzustellen, die be-

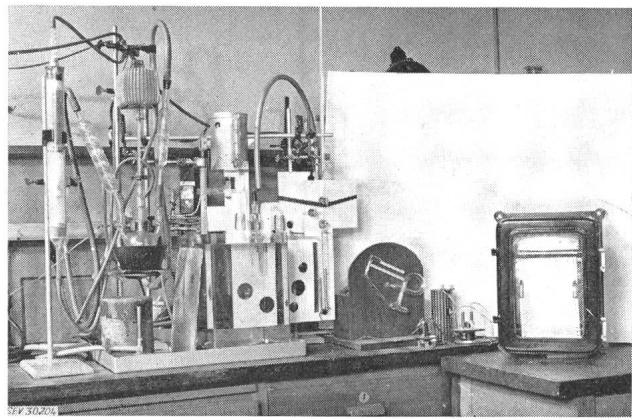


Fig. 16

Apparatur für die Bestimmung des Gasverhaltens von Isolierölen

sonders, durch Verlustfaktormessungen nach der künstlichen Alterung deutlich sichtbar sind. Bei der Beurteilung von Isolierölen müssen inhibierte Öle verschärft geprüft werden, wobei die Struktur des Öles und die Art des Inhibitors mit Vorteil vor, wäh-

rend und nach einer künstlichen Alterung untersucht werden. Als einfache Ölauf trennung wurde neben der klassischen Infrarot-Spektrographie die Dünnschichtchromatographie erfolgreich angewendet. Auf die für diesen Zweck neu entwickelte und einfache Methode der Dünnschichtchromatographie wird näher eingegangen und an zahlreichen Beispielen gezeigt, wie sich diese Methode für den Nachweis von Inhibitoren, Alterungsprodukten u. a. m. bestens eignet.

Das Gasverhalten einiger Isolieröle zeigte, dass gasaufnehmende Öle schlechte Alterungseigenschaften aufweisen, jedoch sind in dieser Richtung durch Zusätze Verbesserungen zu erwarten. Nach unserer Erfahrung können moderne Wandler völlig ohne innere Ionisation gebaut und geprüft werden, so dass der guten Alterungsbeständigkeit des Öles eine primäre und der Gasfestigkeit eher eine sekundäre Bedeutung beigemessen werden kann.

Für das Mass der Anforderungen an Isolieröle sind die Anwendungsverhältnisse und Betriebserfahrungen gebührend zu berücksichtigen. Die Beurteilung von Isolierölen erfordert eine grosse Erfahrung. Durch Anwendung von neuesten, im besonderen der aufgezeigten Methoden, ist es heute möglich, Öle in kurzer Zeit hinsichtlich dem zu erwartenden Betriebsverhalten einwandfrei zu prüfen.

## Literatur

- [1] Roth, A.: Hochspannungstechnik. 4. Aufl. Wien: Springer 1959.
- [2] Baumann, E.: Messungen des Durchschlages in Isolierölen. Bull. SEV 51(1960)6, S. 254...257.
- [3] Dreyfus, L.: Mathematische Theorien für den Durchschlag fester Isoliermaterialien. Bull. SEV 15(1924)7, S. 321...344.
- [4] Stier, F.: Lebensdauer von Transformatoren mit fester Isolierung. ETZ-A 81(1960)1, S. 12...14.
- [5] Degnan, W. J. und E. J. Shimanski: A Field Survey of Transformer Oil Quality. Trans. AIEE-I, Commun. & Electronics, 75(1956)27, S. 575...579.
- [6] Lutz, H.: Systèmes de préservation d'huile de transformateurs et problèmes associés. Conférence Internationale des Grands Réseaux Electriques (CIGRE), 18. Session 1960, Bd. 2, Rapp. 134.
- [7] Kind, D.: Hermetischer Luftabschluss isolierter Hochspannungsgeräte mittels Stickstoffpolster. Elektr.-Wirtsch. 58(1959)5, S. 143...149.
- [8] Erhart, L.: Spannungswandler mit Stabkern für Höchstspannungen. Bull. SEV 47(1956)25, S. 1150...1155.
- [9] SEV/0124.1960: Regeln für Transformator- und Schaltöl. 5. Aufl. Zürich: Schweiz. Elektrotechn. Verein 1960.
- [10] Nes, K. van und H. A. van Westen: Aspects of the Constitution of Mineral Oils. Amsterdam/New York: Elsevier 1951.
- [11] Rossini, F. D., B. J. Mair und A. J. Streiff: Hydrocarbons from Petroleum. New York: Reinhold 1953.
- [12] Rossini, F. D.: Hydrocarbons from Petroleum. J. Inst. Petrol. 44(1958)412, S. 97...107.
- [13] Rossini, F. D. und B. J. Mair: The Work of the API-Research-Project 6 on the Composition of Petroleum. Proc. of the Fifth World Petroleum Congress, New York 1959.
- [14] Leendertse, J. J., H. J. Tadema, J. Smittenberg, J. C. Vlugter, H. I. Waterman, H. A. van Westen und K. van Nes: Strukturgruppenanalyse von Erdölfraktionen nach der n-d-M-Methode. Erdöl und Kohle 6(1953)9, S. 537...542.
- [15] Cornelissen, J. und H. I. Waterman: Methode für die Strukturanalyse von Mineralölfraktionen auf Grund der Viskosität, des Brechungsindex und der Dichte. Brennstoff-Chemie 37(1956) 23/24, S. 404...408.
- [16] Costantinides, G., G. Arich und S. Rotterie: Determinazione del contenuto in aromatici degli estratti. Riv. Comustibili 10(1956) 7/8, S. 515...530.
- [17] Schwarz, G.: Eine einfache Methode zur chromatographischen Zerlegung von Schmierölfraktionen. Erdöl und Kohle 10(1957)9, S. 588...592.
- [18] Brook, B. M. und B. T. Whitham: A Rapid Method for the Determination of the Aromatic Contents of Petroleum Frac-
- tions Boiling Above the Kerosine Range. J. Inst. Petrol. 44(1958) 415, S. 212...215.
- [19] Rey, Ed.: Einfache Nachweismethode von Inhibitoren und anderer für die Beurteilung wichtiger Bestandteile in elektrischen Isolierölen. ETZ-B 13(1961)11, S. 299...303.
- [20] Wörner, Th.: Die Furfurolzahl als Bewertungsmass für Isolieröle. ETZ-A 74(1953)17, S. 513...514.
- [21] Maurer, L. und Th. Wörner: Untersuchungen an Betriebsölen aus Wandertransformatoren für 220 kV. ETZ-A 77(1956)24, S. 885...888.
- [22] Schoepfle, C. S. und L. H. Conell: Effect of Cathode Rays on Hydrocarbon Oils and on Paper. Ind. Engng. Chem. 21(1929)6, S. 529...537.
- [23] Schoepfle, C. S. und C. H. Fellows: Gaseous Products from Action of Cathode Rays on Hydrocarbons. Ind. Engng. Chem. 23(1931)12, S. 1396...1398.
- [24] Beaven, G. H., J. A. Cockburn und C. N. Thompson: The Evaluation of Gassing Tendencies of Insulating Oils. (Apparatus, Procedure and Effect of Experimental Variables.) J. Inst. Petrol. 35(1949)311, S. 735...754.
- [25] Wörner, Th.: Über die Gasfestigkeit und Gasabspaltung von Isolierölen im elektrischen Feld. Erdöl und Kohle 3(1950)9, S. 427...436.
- [26] Wörner, Th.: Über die Gasfestigkeit von Isolierölen im elektrischen Feld. ETZ 72(1951)22, S. 656...658.
- [27] Büchler, H.: Über das Gasverhalten von Isolierölen. Diss. ETH. Zürich: Leemann 1956.
- [28] Freund, M. und G. Földiák: Über das Verhalten der Kohlenwasserstofföle im elektrischen Kraftfeld. Erdöl und Kohle 10 (1957)11, S. 758...761.
- [29] Basseches, H. und M. W. Barnes: Gassing of Liquid Dielectrics under Electrical Stress. Influence of Voltage and Pressure. Ind. Engng. Chem. 50(1958)6, S. 959...966.
- [30] Freund, M. und G. Földiák: Trasformazioni degli idrocarburi in un campo ad alta tensione e analogia con le reazioni indotte da radiazioni. Riv. Combustibili 12(1958)4, S. 291...302.
- [31] Held, F. und H. Büchler: Das Verhalten flüssiger Isolieröle unter Glimmladung. Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 26 (1960)1, S. 13...17.
- [32] Brandes, G.: Die Strukturgruppenanalyse von Erdölfraktionen. 1. Mitt.: Die Strukturgruppenanalyse mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie. Brennstoff-Chemie 37(1956), S. 263...267.
- [33] Brandes, G.: Die Strukturgruppenanalyse von Erdölfraktionen. 2. Mitt.: Erfahrungen bei der Strukturgruppenanalyse mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie. Erdöl und Kohle 11(1958)10, S. 700...702.
- Brandes, G.: Die Strukturgruppenanalyse von Erdölfraktionen. 3. Mitt.: Die Aussagemöglichkeiten der Strukturgruppenanalyse zur Beurteilung von Schmieröl-Destillaten und -Raffinaten. Erdöl und Kohle 11(1958)11, S. 781...785.
- [34] Bain, G. H.: A Direct Infrared Method for Determining 4-Methyl-2,6-Di tertiarybutylphenol in Mineral Oil. Appl. Spectroscopy 10(1956)4, S. 193...194.
- [35] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie. 1. Mitt.: Methode, Einflussfaktoren und einige Anwendungsbeispiele. Pharmazie 11(1956)10, S. 633...637.
- [36] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie. 2. Mitt.: Standardisierung, Sichtbarmachung, Dokumentation und Anwendung. Chemiker-Ztg. 82(1958)10, S. 323...329.
- [37] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie. 3. Mitt.: Parfümerie und Kosmetik 39(1958)9, S. 564...568.
- [38] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie. 4. Mitt.: Einsatzschema, Randeffekt. «saure und basische» Schichten, Stufentechnik. Arch. Pharm. 64(1959)8/9, S. 411...416.
- [39] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie in der Pharmazie. Pharm. Rdsch. -(1959)2, S. 1...6.
- [40] Demole, E.: Chromatostrips and Chromatoplates. Chromatographic Rev. 1(1959), S. 1...10.
- [41] Walling, Ch.: Free Radicals in Solution. New York: Wiley 1957.
- [42] Krosucki, Z., H. F. Church und C. G. Garton: A New Explanation of Gas Evolution in Electrically Stressed Oil Impregnated Paper Insulation. Paper No. 2 Symp. of Liquid Dielectrics, Philadelphia 1959.
- [43] Wilde, H. A.: Untersuchungen zum Verhalten des Benzols und seiner Homologen in der Glimmladung. Diss. TH Braunschweig 1958.
- [44] Hine, J.: Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Stuttgart: Thieme 1960.
- [45] Wood-Mallock, J. C., H. Steiner und L. G. Wood: The Effect of Metals on Transformer Oils and Some Methods of Protection Against Adverse Effect. J. Inst. Petrol. 44(1958)418, S. 320...332.
- [46] Mayo, F. R.: Some New Ideas in Oxidation. Ind. Engng. Chem. 52(1960)7, S. 614...618.

- [47] Massey, L. und A. C. M. Wilson: The Oxygen Absorption Characteristics of Inhibited Transformer Oils. J. Inst. Petrol. 44 (1958) 418, S. 336...356.
- [48] Müller, R. und Th. Wörner: Untersuchungen über die Alterungsbeständigkeit von Transformatorenölen, abhängig von ihrer Konstitution. ETZ-A 80 (1959) 18, S. 623...628.
- [49] Elsner, H.: Alterung und Verluste von Imprägniermitteln für Kondensatoren. Bull. SEV 51 (1960) 15, S. 733...739.

[50] Stoll, P. und R. Schmid: Neue Erkenntnisse über die Eigenschaften der Mineralöle im Hinblick auf die Pflege von Transformatorenölen. Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 26 (1960) 12, S. 455...477.

#### Adressen der Autoren:

E. Rey, Dr. sc. nat., Prof., Chem. Abteilung, Aarg. Kantonsschule, Aarau und L. Erhart, Ingenieur, Sprecher & Schuh AG, Aarau.

## Calcul rapide de circuits à transistors à l'aide des paramètres $h$

Par J. Engdahl, Neuchâtel

621.382.3.06.001.24

*La méthode exposée dans cet article permet de calculer rapidement la plupart des circuits à transistors sans faire intervenir de fastidieuses transformations de paramètres, ceci grâce à l'utilisation de quelques tableaux d'un emploi facile. Les caractéristiques des transistors basse fréquence étant le plus souvent données à l'aide des paramètres  $h$ , ceux-ci sont exclusivement utilisés ici. Le schéma à calculer est tout d'abord décomposé en quadripôles simples (transistors, groupes de résistances transformateurs, etc.). On procède ensuite par associations successives de ces quadripôles pour obtenir finalement la matrice de l'ensemble du circuit étudié. De là découlent immédiatement les gains de courant et de tension ainsi que les résistances d'entrée et de sortie. Deux exemples pratiques sont traités en détails.*

*Die in diesem Artikel angegebene Methode ermöglicht eine schnelle Berechnung der meisten Transistorschaltungen ohne ermüdende Parameterumrechnungen, und zwar mit Hilfe einiger leicht anzuwendenden Tabellen. Da in den Datenblättern für NF-Transistoren meistens die  $h$ -Parameter gegeben sind, werden diese hier ausschliesslich verwendet. Das zu berechnende Schema wird zunächst in einfache Vierpole aufgeteilt (Transistoren, Widerstandsnetze, Übertrager usw.); daraufhin werden diese Vierpole schrittweise kombiniert, um schliesslich die Matrix der ganzen Schaltung zu erhalten. Diese gestattet, die Strom- und Spannungsverstärkung sowie Ein- und Ausgangswiderstände zu berechnen. Zwei praktische Beispiele werden detailliert behandelt.*

### 1. Introduction

On est, semble-t-il, encore bien loin d'une normalisation des caractéristiques et des paramètres des transistors. A peu près aussi loin que d'une uniformité dans les dénominations. Cependant, l'Europe a admis, d'une manière plus ou moins unanime, l'utilité des paramètres  $h$  pour les transistors basse fréquence. Malheureusement, il semble que leur emploi ne soit guère familier à beaucoup de techniciens travaillant au développement de circuits à transistors.

Le but de cet article n'est pas de faire la théorie de l'analyse matricielle. On se référera pour cela aux ouvrages cités en note. Nous nous bornerons à montrer comment un quadripôle peut être entièrement défini par quatre coefficients et à donner quelques règles d'association de quadripôles. Deux exemples montreront la manière d'utiliser ces principes et le gain de temps qui en résulte.

### 2. Matrice d'un quadripôle

Tout quadripôle, actif ou passif, linéaire dans un certain domaine, peut être représenté dans ce domaine par un système de deux équations linéaires traduisant les relations existant entre les tensions et courants d'entrée et de sortie. Rappelons que le quadripôle est

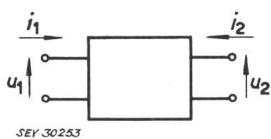


Fig. 1

Représentation générale d'un quadripôle

$u_1$  Tension d'entrée;  $u_2$  Tension de sortie;  $i_1$  Courant d'entrée;  $i_2$  Courant de sortie

un élément ou un ensemble d'éléments caractérisé par une paire de bornes d'entrée et une paire de bornes de sortie. On le représente par ce que les anglo-saxons nomment «black-box», représenté sur la fig. 1 avec les sens conventionnels des tensions et des courants.

Soit par exemple le quadripôle de la fig. 2. Les lois de Kirchhoff nous permettent d'écrire:

$$u_1 = i_1 R_1 + (i_1 + i_2) R_3$$

$$u_2 = i_2 R_2 + (i_1 + i_2) R_3$$

ou encore:

$$u_1 = (R_1 + R_3) i_1 + R_3 i_2$$

$$u_2 = R_3 i_1 + (R_2 + R_3) i_2$$

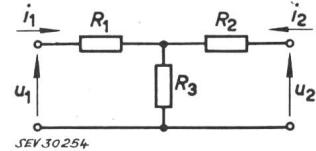


Fig. 2

Exemple pratique d'un quadripôle passif formé de trois résistances:

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$

Indications voir fig. 1

La forme matricielle de ce système d'équations est:

$$\begin{vmatrix} u_1 \\ u_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} R_1 + R_3 & R_3 \\ R_3 & R_2 + R_3 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} i_1 \\ i_2 \end{vmatrix}$$

C'est ce qu'on appelle une matrice aux impédances ou matrice  $Z$ . Sa forme générale est:

$$\begin{vmatrix} u_1 \\ u_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} z_{11} z_{12} \\ z_{21} z_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} i_1 \\ i_2 \end{vmatrix}$$

ou plus simplement:

$$\begin{vmatrix} u_1 \\ u_2 \end{vmatrix} = \| Z \| \cdot \begin{vmatrix} i_1 \\ i_2 \end{vmatrix}$$

Il est évident que ce n'est pas le seul système qui puisse représenter le quadripôle. Par transformation de ces deux équations, nous pourrons aboutir à d'autres matrices dont les coefficients ne seront plus toujours des impédances, mais aussi des admittances ou des nombres sans dimension.