加速热老化下丙烯酸酯密封圈力学性能与气密性的协同退化行为研究

宋　博[1]，蔚　超[1]，林元棣[2]，王同磊[2]，高思航[3]，刘咏熙[3]，何维晟[3]

（1. 国网江苏省电力有限公司，南京 211703； 2. 国网江苏省电力有限公司电力科学研究院，南京 211103；
3. 重庆邮电大学自动化学院，重庆 400065）

摘要：文中针对广泛应用于油浸式变压器的丙烯酸酯密封圈，开展其在热—应力—油侵蚀多因素作用下的加速老化试验，定期测试密封圈关键力学参数，通过氮气保压气密性试验确定密封圈气密性失效终点，结合 FTIR 与 SEM 探究其老化机理，揭示老化过程中密封圈力学性能退化与气密性失效的关联规律，并以气密性失效作为寿命终点，建立丙烯酸酯密封圈寿命预测模型。结果表明：热老化过程中丙烯酸酯力学性能呈显著退化趋势，其中压缩永久变形率先升后平缓、拉断伸长率先降后平缓、硬度先降后升、拉伸强度先升后降。110、120、130 ℃下丙烯酸酯分别老化至第 53 天、38 天、17 天时出现气密性失效；FTIR 结果表明断链、交联及氧化反应是密封圈力学性能退化与气密性失效的原因。SEM 结果表明老化过程中密封圈的表面和断面孔隙率升高，颗粒物聚集、孔洞、局部裂痕等逐渐增多，老化过程中变形率持续上升并逐渐平缓的拐点与气密性失效点的密封圈微观形貌差异较大，表明老化过程中密封圈内部分子结构损伤是导致其气密性失效的关键因素。基于 Arrhenius 定律预测丙烯酸酯密封圈在热—应力—油侵蚀环境下使用温度为 30～80 ℃时的服役寿命分别为 9.24～0.42 年。

关键词：油浸式变压器；丙烯酸酯密封圈；热—应力—油侵蚀；气密性失效；寿命预测

Study on the Synergistic Degradation Behavior of Mechanical Properties and Air Tightness of Acrylate Seals Under Accelerated Thermal Aging

SONG Bo[1]，WEI Chao[1]，LIN Yuandi[2]，WANG Tonglei[2]，GAO Sihang[3*]，LIU Yongxi[3]，HE Weisheng[3]

(1. State Grid Jiangsu Electric Power Co.，Ltd.，Nanjing 211703，China；2. Electric Power Research Institute of State Grid Jiangsu Electric Power Co.，Ltd.，Nanjing 211103，China；3. School of Automation，Chongqing University of Posts and Telecommunications，Chongqing 400065，China)

Abstract: This paper conducts accelerated aging tests on acrylate seals widely used in oil-immersed transformers under the combined action of multiple factors including heat，stress，and oil erosion. The key mechanical parameters of the seals are regularly tested，and the end point of airtightness failure of the seals is determined through the nitrogen pressure-holding airtightness test. The aging mechanism is explored by combining FTIR and SEM. The correlation law between the degradation of the mechanical properties of the seals and airtightness failure during the aging process is revealed. Taking airtightness failure as the end point of the service life，a life prediction model for acrylate seals is established. The results show that during the thermal aging process，the mechanical properties of acrylate seals exhibit a significant degradation trend. Specifically，the compression set first increases and then levels off，the elongation at break first decreases and then levels off，the hardness first decreases and then increases，and the tensile strength first increases and then decreases. Airtightness failure occurs on the 53rd，38th，and 17th days of aging at 110°C，120°C，and 130°C，respectively. FTIR results indicate that chain scission，cross-linking，and oxidation reactions are the causes of the degradation of the mechanical properties and airtightness failure of the seals. SEM results show that the porosity of surface and cross section of seal ring increases，particle aggregation，pores and local cracks increase gradually during aging. The micro-morphology of the seals at the inflection point where the deformation rate continuously increases and then gradually levels off during the aging process differs

基金项目：国家自然科学基金资助项目(52307162)。
Project Supported by National Natural Science Foundation of China(52307162).

significantly from that at the airtightness failure point，indicating that the damage to the internal molecular structure of the seals during the aging process is the key factor leading to airtightness failure. Based on the Arrhenius law，the service life of acrylate seals in a heat-stress-oil erosion environment at operating temperatures of 30 - 80°C is predicted to be 9.24 - 0.42 years，respectively.
Key words：oil-immersed transformer；acrylate sealing ring；thermal-mechanical force-oil erosion；airtightness failure；life pre-diction

0 引言

油浸式电力变压器的密封系统可靠性直接影响绝缘油保持和设备安全运行。随着特高压电网的发展，密封失效导致的渗漏油问题日益突出[1-3]。统计显示，110 kV 及以上变压器故障中，密封系统失效占比超 20%，其中密封圈老化是主因。传统定期更换密封圈的检修方式缺乏科学依据，易造成资源浪费。高温重载工况下，密封圈会加速老化，但其性能退化规律和剩余寿命预测研究仍不足，制约了状态检修技术的应用[4-6]。

目前变压器密封圈材料主要包括丙烯酸酯橡胶(ACM)、丁腈橡胶(NBR)、氟橡胶(FKM)和乙丙橡胶(EPDM)4 类[7]，其中 ACM 密封圈凭借优异的耐油性和耐高温性能，成为变压器关键密封部位的首选橡胶材料[8]。在油浸式电力变压器运行过程中，密封圈的老化失效是导致设备渗漏油故障的主要原因。国内外研究表明，变压器密封圈的老化主要受温度、机械应力、油介质和氧气等因素的共同作用[9-11]。针对密封圈老化方面，国内外学者开展了大量研究。学者 Zhang 等人通过加速老化试验证实，ACM 密封圈在 120 ℃下老化 500 h 后拉伸强度下降 40%，压缩永久变形率增至初始值的 3 倍[12]。学者 Wang 等人研究指出 0.25 MPa 持续压应力作用下密封圈的应力松弛速率随温度升高呈指数增长[13]。学者 Li 等人研究指出矿物油中的芳香烃成分会导致 ACM 橡胶体积膨胀率达 15%，同时加速抗氧化剂的溶出[14]。学者 Thomas 等人采用 FTIR 分析证实氧化反应优先发生在橡胶分子不饱和键位置，生成羰基和羟基等极性基团[15]。学者 Liu 等人研究指出局部放电产生的臭氧会优先侵蚀橡胶表面，形成微裂纹并降低密封性能[16]。值得注意的是，当前关于密封圈老化研究忽略了其力学性能退化与气密性失效规律及关联，而由老化引发的密封圈气密性失效则是导致密封圈漏油的关键因素。

针对密封圈寿命评估方面，国内外学者开展了大量研究。学者廖姗姗等人利用 Arrhenius 方程，考虑温度影响，对 EPDM 密封圈寿命进行评估，为实际运维中判断密封圈剩余寿命提供了量化方法[17]。学者韩哲文等人开展了 NBR 密封圈在热空气、热油、热空气压缩和热油压缩中的加速老化试验，利用 Arrhenius 方程建立了密封圈在热油压缩环境下的寿命预测模型[18]。学者王振龙等人研究指出 NBR 密封圈在老化过程中会发生交联、氧化和断链反应，绝缘油会抑制老化过程中丁腈橡胶压缩永久变形的增大[19]。学者罗恒煜等人分别对 FKM 和 NBR 制品的耐热氧老化性能以及其储存寿命和使用寿命进行了研究与预测[20]。值得注意的是，目前关于密封圈寿命研究对象主要集中在 NBR，而关于 ACM 密封圈在温度、压缩应力、油介质协同作用下的老化和使用寿命预测更是鲜有报道。此外，关于密封圈寿命终点的判定标准，目前尚无明确的规范。现有的判定方法多以密封圈力学性能退化至某一特定数值为依据，但这一数值在不同研究和应用中差异较大，缺乏通用性和准确性。

因此，本研究以变压器 ACM 密封圈为研究对象，通过设计多温度梯度的加速热老化试验，系统研究其在模拟运行工况下的性能退化规律。创新性地将力学性能测试(硬度、拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形率)与功能性测试(气密性)相结合，建立性能退化与密封失效的关联模型。采用 Arrhenius

方程构建考虑多参数协同作用的寿命预测模型，突破传统单一参数评估的局限性。研究成果将填补变压器密封圈老化评估方法的技术空白，为制定科学的密封系统维护策略提供理论依据。

1 试验设计

1.1 试验材料与平台

1.1.1 试验材料

试验采用江苏神马电力股份有限公司生产的ACM 密封圈，规格为 150 mm×80 mm×6 mm(外径×内径×厚度)，专用于现役 500 kV 油浸式电力变压器。该 ACM 材料具有优异的耐油性和耐高温性能(长期使用温度达 150 ℃)，其初始压缩永久变形率(≤30%)和拉伸强度(≥10 MPa)等关键指标均满足特高压变压器的严苛工况要求。

1.1.2 试验平台

为开展 ACM 密封圈在热—应力—油浸蚀多因素作用下的热老化试验，设计一种法兰不锈钢密封罐，见图 1、2。密封罐采用上下分体式结构，中间通过法兰连接，并使用螺栓紧固。密封罐上半部分顶部设多个开口，用于注油与连接压力表、安全阀等部件。密封罐下半部分的法兰对接面处设有凹槽，以密封圈尺寸为标准开槽，用于放置密封圈。使用时将尺寸为 110 mm×85 mm×6 mm(外径×内径×厚度)环形结构的 ACM 密封圈安装至凹槽内，以相同的力矩拧紧法兰处的各个螺栓。

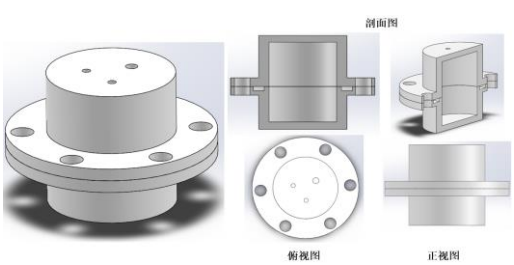


图 1 密封圈不锈钢老化罐三维示意图

Fig. 1 Three-dimensional schematic diagram of the stainless-steel aging tank with a sealing ring



图 2 密封圈不锈钢老化罐实物图

Fig. 2 Physical image of the stainless-steel aging tank with a sealing ring

1.2 试验方法

1.2.1 密封圈老化罐气密性测试

验证所设计的密封圈不锈钢老化罐的气密性是否可靠，以及测试老化过程中密封圈的气密性，具体过程如下：

1)将 ACM 密封圈固定于老化罐法兰处，使用力矩扳手施加固定力矩(10 N·m)对密封罐进行紧固，紧固螺栓。

2)将密封圈老化罐置于水槽内，水面超过密封罐法兰。

3)通过气阀注入氮气 15 min，直至稳定在 0.4 MPa，过程中观察是否出现气泡，出现气泡则表明 ACM 密封圈气密性失效，反之则表明气密性良好。

4)将密封罐静置于水槽内 24 h，持续观察老化罐气压变化。若 24 h 候后密封罐气压依然稳定在 0.4 MPa，则表明 ACM 密封圈气密性良好。

密封罐气密封测试见图 3，密封圈气密性失效判据见表 1。



图 3 密封罐气密封测试

Fig. 3 Gas tightness test of sealed cans

表 1 密封圈气密性失效判据

Table 1 Criterion for air-tightness failure of sealing rings

气密性失效定义	检测方法	判定标准
密封圈丧失密封功能导致变压器油泄漏	目视检查老化罐外部油迹	发现明显油迹
	水槽气密性测试(注入 0.4 MPa 氮气，静置 24 h 观察气压变化)	是否有气泡冒出

1.2.2 热老化试验设计

基于 GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》与 GB/T 5720—2008《O 形橡胶密封圈试验方法》，文中考虑温度、应力、油侵蚀 3 个影响因素，开展 ACM 密封圈在热—应力—油侵蚀多因素作用下的加速老化试验，分别以恒温热老化箱、力矩扳手调节密封罐法兰紧密程度、克拉玛依 25 号矿物绝缘油提供热、应力、油侵蚀作用。具体试验过程安排如下：

1)装配密封罐。将 ACM 密封圈放置于密封罐凹槽处，每次均通过力矩扳手施加相同的紧固力矩(10 N·m)，对法兰连接处的螺栓进行紧固，从而保证密封圈各部位受到一致的应力。

2)向罐内注油。通过密封罐的注油口，向罐内注入绝缘油，使得罐内油面高于法兰，确保油完全浸没密封圈样品，模拟变压器内部的油介质环境。

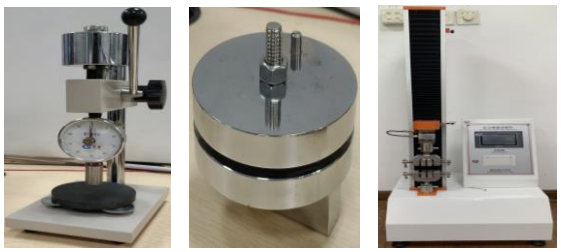
3)加速热老化试验。将一定数量的密封罐置入恒温老化箱内，开展 3 组老化试验，老化温度分别为 110、120、130 ℃。

4)气密性测试。在老化过程中，合理设置取样间隔时间，每次取样后均对密封罐进行气密性测试(按照 1.2.1 节方法)，直至密封圈出现漏油现象作为密封圈气密性失效终点，以此判断密封圈达到寿命终点。

5)力学性能测试。老化过程中，理设置取样间隔时间，取样并检测 ACM 密封圈的力学性能参数，包括硬度、压缩永久变形率、拉伸强度、拉断伸长率，老化试验以后期密封圈出现漏气现象为止。

1.2.3 密封圈力学性能测试

文中按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第 1 部分：邵氏硬度计法》[21]，检测密封圈硬度。按照 GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定第 1 部分：在常温及高温条件下》[22]，检测密封圈压缩永久变形率。按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》[23]，检测密封圈拉伸强度与拉断伸长率。搭建的密封圈力学性能测试平台见图 4。



(a) 邵氏硬度计 (b) 压缩永久变形器 (c) 拉力试验机

图 4 密封圈力学性能测试平台

Fig. 4 Mechanical property testing platform for sealing rings

2 结果与讨论

2.1 老化过程中 ACM 密封圈气密性失效结果

按照上述密封圈气密封检测工作方案，分别对老化过程中各取样点的密封圈样品进行气密性测试。将装有密封圈的密封罐浸入水槽，使水面没过密封位置，向罐内注入氮气加压直至稳定在 0.4 MPa，结果表明 110、120、130 ℃老化温度下 ACM 密封圈分别老化至第 53 天、38 天、17 天时出现气密性失效，在注入氮气条件下有连续的气泡从法兰接触处不断冒出，见图 5。

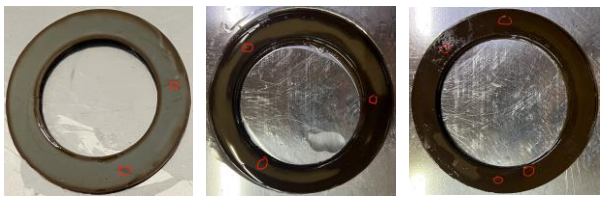


(a) 110 ℃老化罐　(b) 120 ℃老化罐　(c) 130 ℃老化罐

图 5 3 种老化温度下密封圈气密性失效结果

Fig.5　Results of airtightness failure of sealing rings at three aging temperatures

3 种老化温度下 ACM 密封圈气密性失效后的宏观形貌图见图 6。从图 6 可以看出，随着老化温度升高，密封圈颜色变深，这是因为较高的温度导致油品老化加剧，生成更多的老化产物并侵蚀密封圈。此外，ACM 密封圈上的标记处为漏气位置，漏气处未见裂痕，其表面形貌与未漏气处无明显差异，但密封圈漏气处呈现明显的厚度减薄特征，与其他位置相差约 0.07～0.18 mm，表明 ACM 密封圈漏气处形变恢复能力变差，初步证实了密封圈形变恢复能力下降与其密封失效之间的关联。



(a) 110 ℃老化样品 (b) 120 ℃老化样品 (c) 130 ℃老化样品

图 6 3 种老化温度下密封圈气密性失效后的宏观形貌图

Fig. 6　Macroscopic morphology diagrams of the sealing ring after airtightness failure at three aging temperatures

2.2　ACM 密封圈力学性能退化规律

2.2.1 密封圈的硬度变化规律

老化过程中 ACM 密封圈样品的硬度变化规律见图 7。从图 7 可以看出，110 ℃热老化下气密性失效时间点为 53 天，120 ℃热老化下气密性失效时间点为 38 天，130 ℃热老化下气密性失效时间点约 17 天。3 种老化温度下 ACM 密封圈样品的硬度整体变化趋势随老化时间呈现先下降后上升的趋势。3 种老化温度下 ACM 密封圈的硬度随老化时间呈现先下降后上升的变化趋势，其变化规律反映了材料在断链、交联及油介质作用共同影响下的竞争演化关系。在 110 ℃下，反应速率较低，断链与交联过程均较缓慢，硬度下降幅度有限。在 130 ℃下，老化速率显著提升，交联密度在早期快速增加，使橡胶网络结构致密化，油的溶胀作用受到限制，硬度仅轻微下降后即迅速上升。而 120 ℃处于断链与交联竞争的中间区间，断链速率明显增强而交联网点尚未充分形成，导致材料短暂软化，同时油介质的渗透与溶胀倾向增强，小分子助剂析出进一步提升链段活动性，放大了硬度下降的幅度。随着老化时间延长，交联反应逐渐占主导，硬度回升，形成先降后升的趋势。

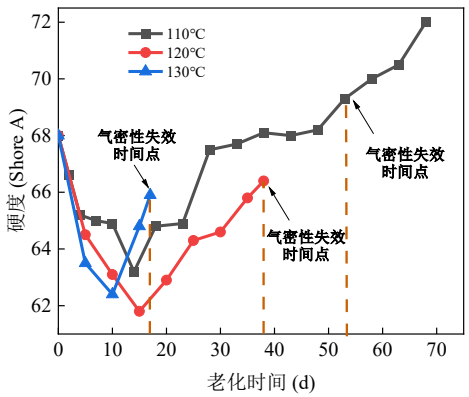


图 7 3 种老化温度下 ACM 密封圈的硬度变化规律

Fig. 7 Hardness change laws of ACM sealing rings under three aging temperatures

2.2.2 密封圈的压缩永久变形率变化规律

老化过程中 ACM 密封圈样品的压缩永久变形率变化规律见图 8。从图 8 可以看出，3 种老化温度下 ACM 密封圈的压缩永久变形率均随老化时间呈上升趋势，并且老化温度越高，同一个取样点的 ACM 密封圈压缩永久形变率更大，表明老化温度会加剧密封圈形变程度。此外，持续作用的压缩应力会加剧密封圈形变程度，而绝缘油的侵蚀作用会

导致密封圈表面发生软化，当橡胶材料浸泡于油介质中时会吸入油分子，由于溶胀作用，使橡胶的体积胀大，弹性减小，压缩力消失后恢复到原来状态的能力也随之降低，进一步加剧密封圈形变程度。由此可见，压缩永久变形率能较为规律性地反映老化密封圈的力学性能退化规律。

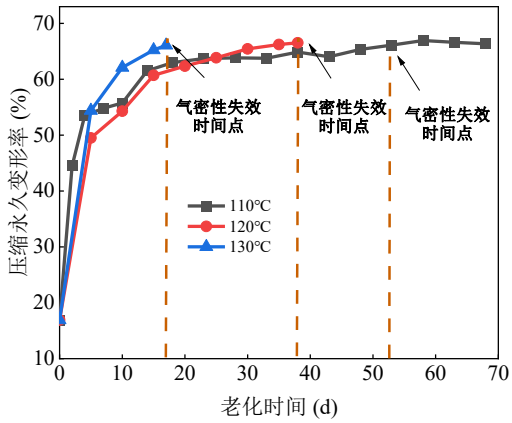


图 8 3 种老化温度下 ACM 密封圈的压缩永久变形率变化规律

Fig. 8 Variation laws of compression set rate of ACM sealing rings at three aging temperatures

2.2.3 密封圈的拉伸性能变化规律

老化过程中 ACM 密封圈样品的拉伸强度变化规律见图 9。从图 9 可以看出，3 种老化温度下 ACM 密封圈的拉伸强度随老化时间呈现波动下降趋势，具体表现为先下降后短暂上升，最终逐步下降的趋势。拉伸强度的变化反应橡胶在老化过程中交联和断链共同作用的结果。老化初期，随着交联密度的增加，分子链间相对滑移的难度也逐渐增加，提高了橡胶的抗拉伸能力，导致拉伸强度上升，但随着老化的继续进行，橡胶内部分子链断链反应加剧，拉伸强度逐渐降低。此外，随着老化温度的升高，拉伸强度下降，分析原因为更高的温度会加剧 ACM 密封圈内部分子断链与氧化反应，使得 AMC 内部分子链逐步降解。

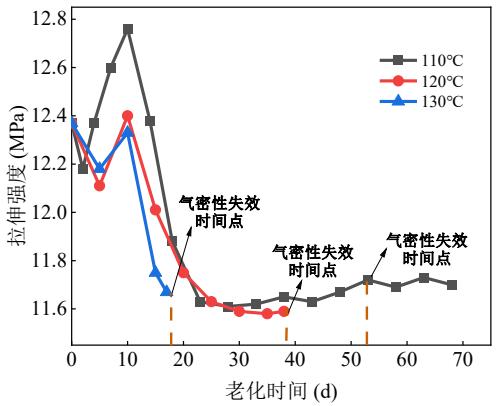


图 9 3 种老化温度下 ACM 密封圈的拉伸强度变化规律

Fig. 9 Variation laws of the tensile strength of ACM sealing rings at three aging temperatures

老化过程中 ACM 密封圈样品的拉断伸长率变化规律见图 10。从图 10 可以看出，3 种老化温度下 ACM 密封圈的拉断伸长率均随老化时间呈下降趋势。由于老化过程中 ACM 密封圈的硬度整体式呈升高趋势，导致随着老化时间增加橡胶呈现更脆的特性，在受到拉力时的伸长量较小。此外，随着老化温度的升高，拉断伸长率下降，分析原因为更高的温度会加剧 ACM 密封圈内部分子断链与氧化反应，破坏了 ACM 内部分子链结构，导致其更容易被拉断。由此可见，拉断伸长率也能较为规律性地反映老化密封圈的力学性能退化规律。

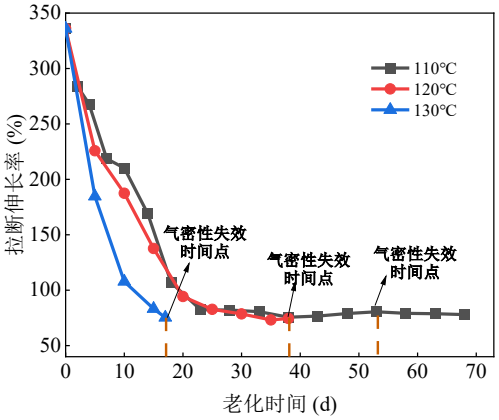


图 10 3 种老化温度下 ACM 密封圈的拉断伸长率变化规律

Fig. 10 Variation laws of the elongation at break of ACM sealing rings under three aging temperatures

图 7- 10 分别展示了 ACM 密封圈在 3 种老化温

度下的硬度、压缩永久变形率、拉伸强度和拉断伸长率的变化规律。虽然各性能曲线的变化形态不同，但从整体趋势可以看出，它们均体现出丙烯酸酯橡胶在热–应力–油侵蚀作用下的共同退化机理。在热老化过程中，ACM 经历了由断链主导到交联补偿再到断链与氧化主导的演化阶段。各阶段虽以不同反应为主导，但断链、交联与氧化 3 类过程始终并存，具体分析如下：

1)在老化初期，压缩应力及热油环境促进聚合物主链的弱键断裂，油介质的溶胀作用与小分子助剂的析出增强了分子链段的活动性，使网络结构松弛。此阶段材料表现为硬度和拉伸强度明显下降、拉断伸长率急剧降低、压缩永久变形率迅速上升，说明断链与溶胀松弛过程占主导。

2)进入老化中期，随着断链产生的自由基浓度增加，交联反应逐渐增强，分子间形成新的化学键，网络结构趋于致密。此时材料的硬度与拉伸强度出现阶段性回升，而拉断伸长率和压缩永久变形率变化趋缓，反映出交联对断链损伤的部分补偿作用。

3)老化后期，交联与氧化在表层形成致密化结构，使硬度维持较高水平，而断链累积导致材料柔顺性下降、压缩永久变形率、拉伸强度与拉断伸长率维持在低平台，反映出更硬、更脆的特征。

2.3 ACM 密封圈老化机理分析

对 110 ℃热老化下的 ACM 密封圈进行傅里叶红外光谱测试，见图 11。红外光谱中 2 917 cm^{-1} 和 2 849 cm^{-1} 对应亚甲基(-CH_2)的反对称伸缩振动峰和甲基(-CH_3)的对称伸缩振动峰，1 426 cm^{-1} 对应甲基(-CH_3)的对称伸缩振动峰，1 103 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} 为 C-O 反对称和对称伸缩振动峰。结合力学性能参数的变化趋势与 FTIR 特征峰的演变规律，对老化过程中断链、交联与氧化反应的相对主导关系进行阶段性分析。

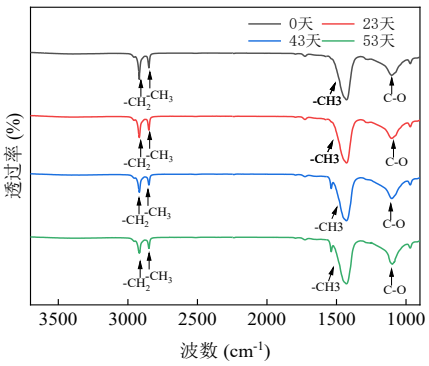


图 11 110 ℃老化过程中 ACM 密封圈红外光谱数据

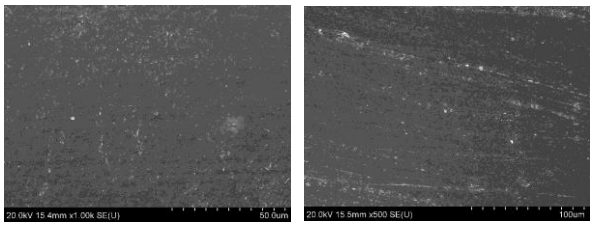
Fig. 11 Infrared spectral data of ACM sealing rings during the aging process at 110 ℃

老化初期，随着老化时间的增加，-CH_2与-CH_3特征峰强度减弱，表明高温环境下聚合物主链中的饱和碳链结构发生断裂并生成自由基，反映出断链反应占主导。进入中期阶段，C-O 与 C=O 特征峰强度逐渐增强，说明自由基交联反应及氧化产物的生成同步进行，对断链造成的结构松弛产生一定补偿作用。老化后期，C-O 与 C=O 峰进一步增强，而-CH_2、-CH_3峰变化趋缓，表明断链过程仍在持续，同时氧化反应加剧，导致极性基团积聚并在表层形成局部致密化结构。

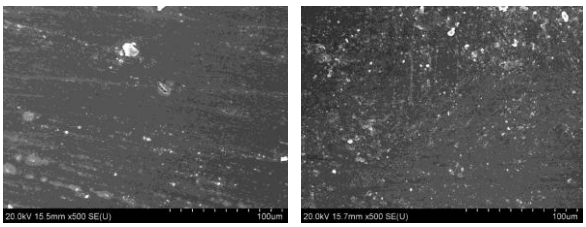
此外，油介质的溶胀作用会促进小分子助剂析出、增强链段活动性，为断链、交联与氧化反应提供有利条件；持续的压缩应力则会加剧分子链的应力集中与碰撞几率，进一步降低断链能垒并促进交联形成。由此可见，热、应力与油介质协同作用加速了 ACM 密封圈的化学退化与结构劣化，最终导致其密封性能失效。

对 110 ℃热老化下的 ACM 密封圈的表面微观形貌进行扫描电镜测试，见图 12。随老化时间的增加，密封圈表面形貌发现了显著的变化。未老化 ACM 密封圈表面较为平整，颗粒附着物少且细小，

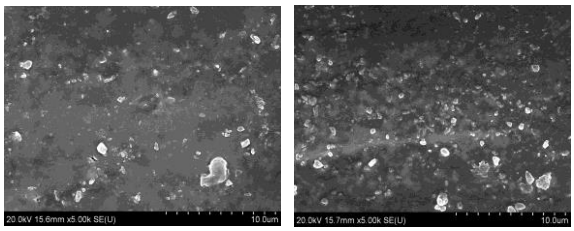
有轻微的孔洞，未见明显沟槽，表面未出现明显损伤。



(a) 未老化样品　　(b) 老化 7 天样品



(c) 老化 14 天样品　　(d) 老化 28 天样品



(e) 老化 43 天样品　　(f) 老化 53 天样品

图 12 110 ℃热老化不同时期 ACM 密封圈的表面微观形貌

Fig. 12 Surface micro-morphologies of ACM sealing rings under thermal aging at 110 ℃ for different periods

采用图像处理技术对 ACM 密封圈 SEM 图像进行定量分析，通过灰度转换、中值滤波和对比度增强等预处理方法优化图像质量，应用大津阈值法实现孔隙区域分割，结合形态学操作消除噪声干扰，最终基于二值化图像统计计算得到孔隙率数据。为保障统计结果的可靠性，对每个样品的 SEM 图不同区域进行多次测量取平均值。110 ℃热老化不同时期 ACM 密封圈表面孔隙率变化规律见图 13。从图 13 可以看出，随着老化时间加剧，ACM 密封圈表面孔隙率处于上升趋势。在老化初期(0～7 天)，热油溶胀和添加剂析出主导，ACM 表面开始变得粗糙，孔隙率缓慢上升。在老化中期(14～28 天)，氧化反应加剧，ACM 表面出现明显沟槽、裂纹，孔隙率加速增长。在老化后期(43～53 天)，ACM 表面完整性被破坏，裂纹扩展并连接，形成宏观缺陷，孔隙率急剧增加。随着老化持续进行，热油溶胀作用促使内部添加剂析出，伴随热氧化及其他老化反应的产物在表面团聚，导致颗粒状物质明显增多，表面粗糙度显著上升，表面出现沟槽，并伴随裂纹、孔隙等损伤，材料表面完整性逐步破坏。

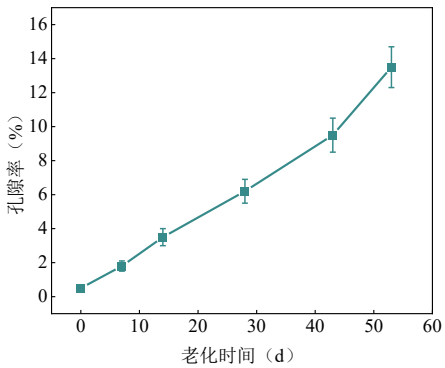
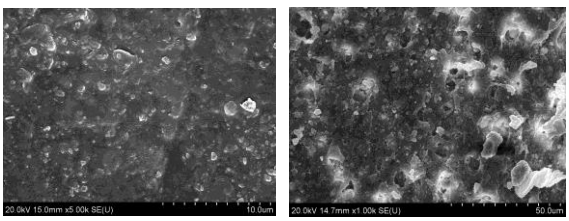


图 13 110 ℃热老化不同时期 ACM 密封圈的表面孔隙率

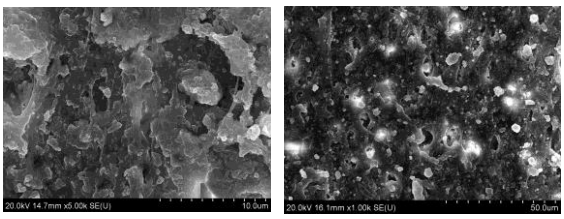
Fig. 13 The surface porosity of ACM sealing rings at different periods of 110 ℃ thermal aging

对 110 ℃热老化下的 ACM 密封圈的拉伸断面微观形貌进行扫描电镜测试，见图 14。从未老化密封圈的断面中可观察到微孔分布，推测为材料的原始孔隙结构，在老化初期，密封圈内部结构整体较为完整。随着老化时间的延长，在高温、热油渗透和持续压缩应力的共同作用下，聚合物主链结构受到破坏，导致内部组织剥落，断面中的孔洞数量增加并逐渐扩展，结构完整性下降。110 ℃热老化不同时期 ACM 密封圈断面孔隙率变化规律见图 15。从图 15 可以看出，随着老化时间加剧，ACM 密封圈断面孔隙率也处于上升趋势，并且高于相同老化时间下 ACM 表面孔隙率。断面孔隙率显著高于表面的现象主要源于材料内部受三向应力约束及介质扩散梯度的协同作用，导致微孔洞更易形核与扩展。同时，拉伸断面选择性暴露了材料内部损伤最

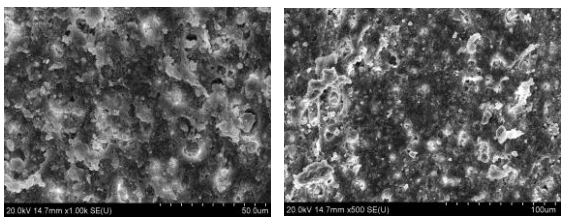
严重的路径，其统计结果本质上是缺陷集中区域的表征，而非材料的平均状态。综上所述，ACM 密封圈在热油压缩老化过程中，其表面和断面均发生结构劣化，出现颗粒物聚集、孔洞、局部裂痕等缺陷。



(a) 未老化样品　　(b) 老化 7 天样品



(c) 老化 14 天样品　　(d) 老化 28 天样品



(e) 老化 43 天样品　　(f) 老化 53 天样品

图 14 110 ℃热老化不同时期 ACM 密封圈的拉伸断面微观形貌

Fig. 14 Micro-morphology of the tensile fracture surface of ACM sealing rings under thermal aging at 110 ℃ for different periods

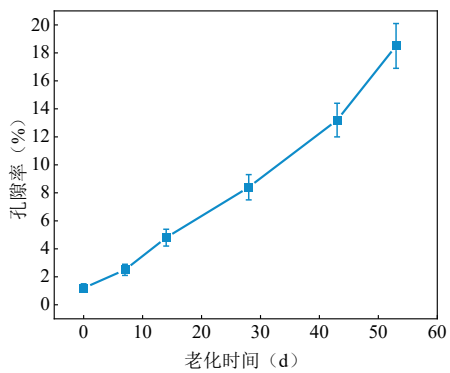


图 15 110 ℃热老化不同时期 ACM 密封圈的断面孔隙率

Fig. 15 The cross-sectional porosity of ACM sealing rings at different periods of 110 ℃ thermal aging

结合 2.2 节 ACM 密封圈力学性能退化规律可知，以 110 ℃热老化为例，ACM 密封圈的压缩永久变形率与拉断伸长率在老化第 23 天至 53 天内变化已经不显著，但在老化第 53 天气密性失效。分析原因，随老化时间延长，ACM 表面与断面处的缺陷逐渐加剧。虽然在二维图像中未直接观察到贯通通道，但缺陷间距的减小与分布密度的增加表明潜在的连通性显著增强。结合气密性测试结果可知，当缺陷发展至一定程度后，残余接触应力的下降使得气体更易沿这些微观通道渗透，从而导致宏观气密性失效。此外，老化后期表层区域存在一定程度的致密化现象，这是由于交联与氧化反应生成极性基团导致的局部重构，但内部区域仍以断链和孔洞扩展为主，呈现出“表层致密—内部劣化”的双层结构特征。这种微观结构演化最终导致 ACM 密封圈的气密性衰退直至失效。

2.4 ACM 密封圈服役寿命预测

由压缩永久变形率变化可知，随着老化时间的增加，ACM 密封圈的压缩永久变形率变化最为显著，始终呈现稳定上升趋势且高于新密封圈，表明随着老化程度的增加，ACM 密封圈的形变恢复能力下降，密封圈的密封效果随之下降，最终出气密性失效现象。从气密性失效 ACM 密封圈样品的形貌外观来看，密封圈漏气位置厚度明显低于其他位置，进一步表明其形变恢复能力与气密性失效的关联。综上所述，以压缩永久变形率作为评价 ACM 密封圈力学性能退化的关键指标，该参数能够有效反映 ACM 密封圈的老化状态与气密性失效的关联，为寿命评估提供可靠的量化依据。

文中参考 GB/T 20028—2005《硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温

度》，在橡胶老化过程中，其性能保持率随老化时间的变化关系可用式(1)来表示，利用式(1)对 3 种老化温度下 ACM 密封圈压缩永久变形率随时间的变化关系进行回归分析，得到相应的性能退化模型，计算出各温度下的老化速度常数 K。橡胶材料的老化过程本质上是热激活的化学反应过程，温度直接影响老化反应速率。阿伦尼乌斯方程(Arrhenius)作为描述化学反应速率与温度关系的经典理论，能够定量表征温度对反应速率的影响，揭示温度与反应速率常数之间的指数关系。因此，借助 Arrhenius 方程(2)建立温度与性能退化之间的关联，预测密封圈在特定贮存温度下的使用寿命。

$$1-\varepsilon = Be^{-Kt^{\alpha}} \tag{1}$$

$$K = A\times\exp(\frac{-E}{RT}) \tag{2}$$

式(1)、(2)中：t 为橡胶材料的老化时间；ε 为经老化时间 t 后橡胶密封圈的压缩永久变形率；1-ε 为经 t 时间退化后橡胶的压缩永久变形保持率；B 为压缩永久变形率初始值；K 为与温度有关的老化速度常数；α 为老化常数(0<α<1)；A 为与橡胶材料特性和试验方法有关的常数；E 为活化能，J/mol；R 为摩尔气体常数；T 为热力学温度，K。

其次，通过最小二乘法确定参数 A 和 E，建立 K 与 T 的定量关系。基于此关系，推算出 ACM 密封圈在特定贮存温度下的老化速度常数 K_s，得到相应的 ACM 密封圈性能退化轨迹模型。

最后，在不同温度老化试验中，选取 ACM 密封失效时压缩永久变形率的平均值，作为该类型密封圈的失效阈值，代入性能退化轨迹模型，即可求出该贮存温度下密封圈的使用寿命。

具体地，利用式(1)对各老化温度下的压缩永久变形率进行回归分析，得到不同温度下 ACM 密封圈的性能退化轨迹模型见式(3)-(5)，ACM 密封圈性能退化曲线见图 16。

110 ℃热老化：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.2973t^{0.3}}$ (3)

120 ℃热老化：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.3177t^{0.3}}$ (4)

130 ℃热老化：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.3836t^{0.3}}$ (5)

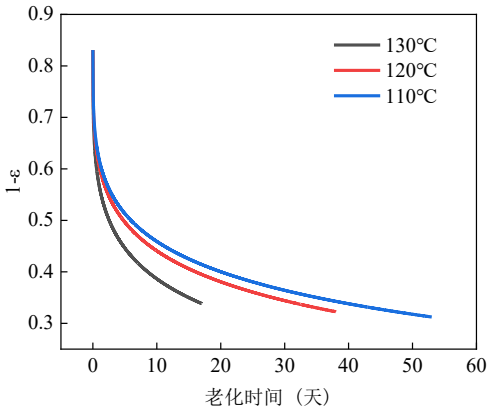


图 16 ACM 密封圈的性能退化曲线

Fig. 16 Performance degradation curve of ACM seals

进一步地，利用 Arrhenius 方程建立温度与性能退化的关联，其核心在于揭示温度对反应速率常数的指数影响规律。通过最小二乘法求解活化能、指前因子等参数，得到式(6)，该曲线见图 17。从图 17 可以看出，K 值随温度升高呈指数增长，进一步验证了高温对密封圈老化的加速作用。

$$K = 54.0541\times\exp(\frac{-1980.14}{T}) \tag{6}$$

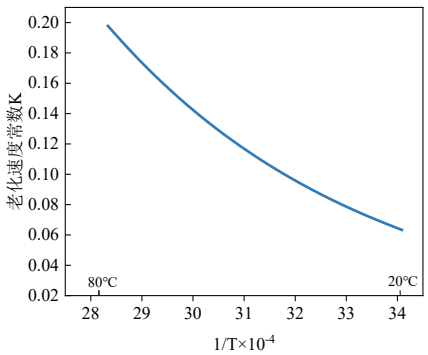


图 17 老化速度常数 *K* 随温度的变化规律

Fig. 17 Variation law of the aging rate constant *K* with temperature

油浸式变压器在正常运行工况下的油温不超

过 80 ℃，因此变压器密封圈的实际工作温度通常处于 40 ℃至 80 ℃之间，根据式(6)外推计算出该类型密封圈在温度分别为 30、40、50、60、70、80 ℃下的老化速度常数 K_s，对应密封圈性能退化轨迹模型见式(7)-(12)，不同贮存温度下的 ACM 密封圈性能退化曲线见图 18。

正常工况 30 ℃：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.0787t^{0.3}}$ (7)

正常工况 40 ℃：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.0970t^{0.3}}$ (8)

正常工况 50 ℃：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.1179t^{0.3}}$ (9)

正常工况 60 ℃：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.1417t^{0.3}}$ (10)

正常工况 70 ℃：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.1686t^{0.3}}$ (11)

正常工况 80 ℃：$1-\varepsilon = 0.8308e^{-0.1985t^{0.3}}$ (12)

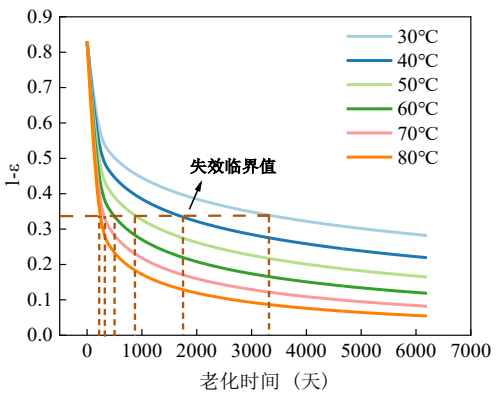


图 18 不同贮存温度下的 ACM 密封圈性能退化曲线

Fig. 18 Performance degradation curves of ACM seals at different storage temperatures

参考 3 种老化温度下 ACM 密封圈气密性失效时的压缩永久变形率数值，取平均值 66.24%作为 ACM 密封圈寿命终点阈值，分别代入式(7)至式(12)，可得到 ACM 密封圈在 30-80℃服役温度下的预测使用寿命，见表 2。

表 2 ACM 密封圈服役寿命预测结果

Table2 Prediction results of the service life of ACM seals

服役温度/℃	30	40	50	60	70	80
预测寿命/年	9.24	4.61	2.40	1.30	0.73	0.42

3 结论

文中开展丙烯酸酯密封圈在热—应力—油侵蚀联合作用下的加速老化试验，探究了丙烯酸酯密封圈力学性能退化与气密性失效的关联，通过建立丙烯酸酯密封圈寿命模型，预测其在典型工作温度下的使用寿命。文中取得主要结论如下：

1)110、120、130 ℃老化温度下丙烯酸酯密封圈分别老化至第 53 天、38 天、17 天时出现气密性失效。丙烯酸酯密封圈的硬度整体变化趋势随老化时间呈现先下降后上升的趋势，压缩永久变形率随老化时间呈上升趋势，拉伸强度随老化时间呈现先下降后上升、最终下降的趋势，拉断伸长率随老化时间呈下降趋势。

2)丙烯酸酯密封圈在老化过程中发生了断链和交联反应，是热—应力—油侵蚀联合作用的结果，其中断链行为占主导，同时伴随着一定程度的氧化过程。此外，虽然在热老化中后期密封圈力学性能参数变化不显著，但其表面和拉伸断面处的孔隙率逐渐变高，颗粒物聚集、孔洞、局部裂痕等逐渐增多，密封圈内部分子断链和氧化反应仍在持续，最终导致密封失效。

3)以老化过程中丙烯酸酯密封圈的压缩永久变形率作为表征密封性能退化的关键特征参量，利用橡胶性能退化公式拟合 3 种老化温度下的性能退化模型，借助 Arrhenius 方程建立温度与性能退化之间的关联，建立了丙烯酸酯密封圈热寿命模型。进一步根据热寿命模型计算出密封圈在典型工作温度 30、40、50、60、70、80 ℃下的服役寿命，分别为 9.24、4.61、2.40、1.30、0.73、0.42 年。

4)本研究建立的恒温老化寿命模型较好地揭示了丙烯酸酯密封圈在热—应力—油侵蚀耦合作用下的退化规律。但在实际变压器运行中，油温与载

荷存在周期性波动，密封圈长期经历温度循环和热机械应力作用，可能产生附加疲劳损伤，使实际寿命低于恒温预测值。后续研究将考虑在不同温度循环条件下开展对比试验，建立考虑热循环疲劳效应的修正寿命模型，以提升寿命预测结果对工程服役环境的适用性。

参考文献：

[1] 麻守孝，邓　军，黎大健，等．基于 Arrhenius 的换流主变压器密封寿命预估[J]．广西电力，2023，46(4)：8-14．
Ma Shouxiao，Deng Jun，Li Dajian，et al. Seal life estimation of converter main transformer based on arrhenius[J]. Guangxi Electric Power，2023，46(4)：8-14.

[2] 连鸿松．电气设备橡胶密封件失效原因分析与对策[J]．高压电器，2019，55(12)：234-239．
Lian Hongsong. Analysis and countermeasures of the failure of rubber seals in electrical equipment[J]. High Voltage Apparatus，2019，55(12)：234-239.

[3] 王欣欣，何　成，陈　军，等．GIS 设备用三元乙丙橡胶密封材料老化前后力学性能变化研究[J]．高压电器，2024，60(8)：106-112．
Wang Xinxin，He Cheng，Chen Jun，et al. Study on mechanical property variation of EPDM sealing materials for GIS equipment before and after aging[J]. High Voltage Apparatus，2024，60(8)：106-112.

[4] Wen Xishan，Yuan Xiaoqing，Lan Lei，et al. Effect of transformer oil on room temperature vulcanized silicone rubber[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation，2017，24(4)：2337-2343.

[5] 赵耀洪，钱艺华，陈天生，等．SF_6 气密封橡胶材料气体渗透特性研究[J]．高压电器，2019，55(10)：116-120．
Zhao Yaohong，Qian Yihua，Chen Tiansheng，et al. Experimental study on SF_6 gas permeation characteristics of rubber sealing materials[J]. High Voltage Apparatus，2019，55(10)：116-120.

[6] Ghosh P，Chakraborty R，Das C K. Thermal degradation characteristics of acrylate rubber in transformer oil environment[J]. Polymer Degradation and Stability，2017(136)：58-67.

[7] 张保卫．碳纤维/炭黑/丁腈橡胶复合材料的物理性能和导电性能研究[J]．橡胶工业，2017，64(12)：709-713．
Zhang Baowei. Physical properties and electrical conductivity of carbon fiber/carbon black/nitrile butadiene rubber composite[J]. China Rubber Industry，2017，64(12)：709-713.

[8] Liu Ying，Wang Xing. Research on property variation of silicone rubber and EPDM rubber under interfacial multi-stresses[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation，2019，26(6)：2027-2035.

[9] Chen Can，Jia Zhidong，Ye W，et al. Thermo-oxidative aging analysis of HTV silicone rubber used for outdoor insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation，2017，24(3)：1761-1772.

[10] Liu Qiaobin，Shi Wenku，Li Kunhen，et al. Performance degradation prediction and reliability evaluation of rubber aging in natural environment under alternating cyclic thermal load[J]. IEEE Access，2019(7)：63027-63035.

[11]李　呆，卓文越，杨　国，等．多因素耦合作用下丁腈橡胶的老化行为和机理研究[J]．高分子学报，2021，52(7)：762-774．
Li Dai，Zhuo Wenyue，Yang Guo，et al. Aging behavior and mechanisms of nitrile rubber under multi-factor coupling effects[J]. Chinese Journal of Polymer Science，2021，52(7)：762-774.

[12]Zhang L，Wang J，Li X. Accelerated aging behavior of ACM rubber seals for power transformers under thermal stress[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation，2020，27(3)：1021-1028.

[13]Wang Y，Chen H，Liu M. Stress relaxation behavior of rubber seals under combined thermal and mechanical loading[J]. Polymer Testing，2019(75)：12-19.

[14]Li H.，Zhang K，Yang W. Swelling and degradation of ACM rubber in mineral insulating oil[J]. Materials Chemistry and Physics，2021(258)：123456.

[15]Chen C，Thomas S. Oxidation mechanism of acrylate rubber in oil-immersed environment[J]. Polymer Degradation and Stability，2018(149)：52-61.

[16]Liu X，Zhao Y，Sun Q. Ozone attack on rubber seals under partial discharge in transformers[J]. High Voltage，2022，7(2)：321-330.

[17]廖姗姗，何东升，覃凯宁，等．基于 Arrhenius 模型的油浸式变压器橡胶密封圈寿命评估[J]．绝缘材料，2022，

55(3)：59-66.
Liao Shanshan，He Dongsheng，Qin Kaining，et al. Life evaluation of rubber sealing ring for oil-immersed transformer based on Arrhenius model[J]. Insulating Materials，2022，55(3)：59-66.
[18]韩哲文，季昌国，林　林，等．丁腈橡胶热空气和热油老化力学性能研究及服役寿命预测[J]．绝缘材料，2024，57(12)：66-73．
Han Zhewen，Ji Changguo，Lin Lin，et al. Mechanical properties research and service life prediction of nitrile rubber in thermal air ageing and oil ageing[J]. Insulating Materials，2024，57(12)：66-73.
[19] 王振龙，季昌国，韩哲文，等. 不同加速老化条件对500 kV 变压器用丁腈橡胶老化行为的影响[J]. 绝缘材料，2025，2025，58(6)：105-114.
Wang Zhenlong，Ji Changguo，Han Zhewen，et al. Effect of different accelerated ageing conditions on ageing behavior of nitrile rubber for 500 kV transformer[J]. Insulation Materials，2025，2025，58(6)：105-114.
[20] 罗恒煜，李斐婕，李俊宇，等.氟橡胶和丁腈橡胶的耐热氧老化性能与寿命预测研究[J]. 橡胶工业，2026，73(7)：503-508.
Luo Hengyu，Li Feijie，Li Junyu，et al. Research on the heat and oxygen aging resistance and life prediction of fluoroelastomers and nitrile butadiene rubber[J]. China Rubber Industry，2026，73(7)：503-508.
[21] GB/T 531.1—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第 1 部分：邵氏硬度计法[S].
GB/T 531.1 — 2008 Rubber，vulcanized or thermoplastic-determination of indentation hardness-part 1：duromerer method[S].
[22] GB/T 7759.1—2015 硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定第 1 部分：在常温及高温条件下[S].
GB/T 7759.1 — 2015 Rubber，vulcanized or thermoplastic-determination of compression set-part 1：at ambient or elevated temperatures[S].
[23] GB/T 528—2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S].
GB/T 528—2009 Rubber，vulcanized or thermoplastic-determination of tensile stress-strain properties[S]. 2009.

宋　博(1989—)，男，硕士，高级工程师，主要从事高电压与试验技术(E-mail：1430769166@qq.com)。
高思航(1990—)，男，博士，副教授，主要从事电工装备故障诊断与在线监测(通信作者)(E-mail：gaosh@cqupt.edu.cn)。