第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200300

200 ℃加砂硅酸盐水泥配方优化设计及强度衰退机理

李 宁[1]，庞学玉[2,3]，艾正青[1]，秦建鲲[3]，刘忠飞[1]，王洪路[3]，王银东[1]

(1. 中石油塔里木油田分公司油气工程研究院，新疆 库尔勒 841000；
2. 非常规油气开发教育部重点实验室，中国石油大学(华东)，山东 青岛 266580；
3. 中国石油大学(华东)石油工程学院，山东 青岛 266580)

摘 要：通过研究 200 ℃超高温环境下 2 种不同目数硅砂以及微硅等外掺料加量和配比对水泥石矿物成分及物理力学性能的影响，发现优化颗粒级配可以显著提高水泥石 7 d 抗压强度，同时提高 SiO_2 总加量可以明显改善 30 d 长期强度。经过优化后的 2 套配方 30 d 抗压强度达到 40 MPa 以上，水测渗透率低于 2×10^{-6} μm^2。通过分析该两套配方物理力学性能在 30 d 内物理力学性能及微观结构成分随养护时间的演化规律，发现水泥石矿物成分及矿物结晶状态在 7 d 至 30 d 基本没有变化，但微观结构有粗化现象，从而导致其抗压强度、弹性模量等力学性能随时间降低，水测渗透率随时间近乎线性增长。

关键词：高温；高压；强度衰退；水测渗透率；气测渗透率；弹性模量；Poisson 比；物相分析
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1824–10
网络出版时间：2020–09–23

Composition Optimization and Strength Decline Mechanism of Oil Well Cement Slurry at 200 ℃

LI Ning[1], *PANG Xueyu*[2,3], *AI Zhengqing*[1], *QIN Jiankun*[3], *LIU Zhongfei*[1], *WANG Honglu*[3], *WANG Yindong*[1]
(1. Oil and Gas Engineering Research Institute, Petro China Tarim Oilfield Company, Korla 841000, Xinjiang, China;
2. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development, China University of Petroleum (East China), Ministry of Education, Qingdao 266580, Shandong, China;
3. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: The influence of adding crystalline silica and silica fume on the mineral composition and physical-mechanical properties of the set-cement was investigated. The results show that optimizing the particle size distribution of cement dry blend can improve the 7-d compressive strength. Increasing the total silica addition can enhance the 30-d compressive strength. At 30-d curing, two optimized systems have an average compressive strength of greater than 40 MPa and a water permeability of lower than 2×10^{-6} μm^2. The physical, mechanical, mineral and microstructual property evolution of the two systems within 30 d were analyzed. It is indicated that there are little changes in the mineral compositions and their crystallinity during 7–30 d. However, apparent microstructure coarsening occurs, leading to the decline in compressive strength and modulus of elasticity as well as the almost linear increase in water permeability of the set cement as a function of time.

Keywords: high temperature; high pressure; strength retrogression; water permeability; gas permeability; modulus of elasticity; Poisson's ratio; phase analysis

随着浅层石油资源逐渐枯竭，油气勘探开发逐渐向深地、深水等复杂环境拓展。深井、超深井的井底高温高压环境给油气资源的开发利用带来巨大挑战。硅酸盐油井水泥是油气井固井的主要胶凝材

收稿日期：2020–04–27。　修订日期：2020–05–27。
基金项目：国家自然科学基金项目“油井水泥水化动力学实验研究及数值模拟”(51974352)；中石油重大专项 2018E-1808“超深进钻井提速提质关键技术研究与应用”；中石油塔里木油田“200 ℃超高温水泥石长期强度稳定研究与应用”。
第一作者：李 宁(1970—)，男，高级工程师。
通信作者：庞学玉(1982—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–04–27.　**Revised date:** 2020–05–27.
First author: LI Ning (1970–), male, Senior Engineer.
E-mail: lining-tlm@petrochina.com.cn
Correspondent author: PANG Xueyu (1982–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: x.pang@upc.edu.cn

料，但常规硅酸盐水泥石在养护温度为 110 ℃左右时，会因为水化产物由无定形 C-S-H 凝胶转变为性能较差的晶体型硅酸二钙水合物(α-C_2SH)而出现强度衰退现象[1–4]。当井底温度大于 110 ℃时，通过掺加二氧化硅降低油井水泥配方中的总钙硅比，可使水泥水化产物转变为性能相对较好的雪硅钙石($C_5S_6H_{5.5}$)和硬硅钙石(C_6S_6H)而保持强度稳定[3–5]。多年来公认的最优硅砂加量为水泥质量的 30%~40%；但近年来的研究表明，在较高温度环境(>150℃)，添加硅砂的硅酸盐水泥体系仍会出现明显的微观结构粗化和强度衰退现象[5–7]；实际最优硅砂加量可能与硅砂的颗粒大小、粒径级配、水泥浆密度(固相体积含量)、以及水泥石养护温度等因素密切相关[8]。多项最新研究推荐在 200 ℃以上超高温环境下提高硅砂加量(50%~65%或更高)[9–11]。由于实验条件等方面的限制或考虑到实际应用环境的需求，过去对于水泥石高温强度衰退的研究较多采用低温成型、脱模，然后高温高压养护的方法模拟稠油热采井井况[10–15]，而非深井中遇到的水泥浆在高温高压环境凝固成型并长期养护的状态；而且文献中关于抗高温水泥石稳定性的研究多专注于 7 d 以内的短期抗压强度，对其更长时间内的强度变化规律以及其他物理力学性能演化规律尚不明确；超声波强度测试虽然可以准确模拟深井的高温高压状态，但存在超声波强度和实测抗压强度差异较大以及同样测试时间较短等问题[9]。因此，如何在高于 150 ℃环境下确保水泥石长期强度稳定性仍然是固井工程中亟待解决的问题。

本研究中采用了自行设计的不锈钢养护模具浇筑圆柱体油井水泥试样，将其置于养护釜中使水泥浆在高温高压状态下(200 ℃，50 MPa)成型并养护，可以更准确地模拟深井井底环境。养护过程中利用高精度柱塞泵控制养护釜压力，养护之后采用较低的恒定速率降压(1.25 MPa/h)，从而减少降压过程中样品产生的破坏的可能性，提高测试结果的准确性。具体试验方案为：首先，针对 6 套初步设计配方分析了基体材料配比对水泥石 7 d 短期物理力学性能影响，确定了颗粒级配优化的重要性；其次，依据前期测试结果设计了 3 套配方并开展 30 d 长期养护，研究其长期性能稳定性；最终，针对 2 套长期性能较好的配方物理力学性能随时间演化开展了全面研究，分别测试了水泥石在 2，7、14 d 和 30 d 的抗压强度、杨氏模量、Poisson 比、水测渗透率、气测渗透率等参数。同时在整个实验过程中结合 X 射线衍射(XRD)测试手段分析了水泥石矿物成分随时间的变化规律，加深了对加砂硅酸盐水泥强度衰退机理的认识。

1　实验

1.1　原料

用到的水泥和外掺料包括：阿克苏 G 级油井水泥(3.25 g/cm^3，粒径 14 μm)、200 目硅砂(2.67 g/cm^3，粒径 53 μm)、1 250 目硅砂(2.63 g/cm^3，粒径 16 μm)以及微硅(2.39 g/cm^3，粒径 0.4 μm)。各种干粉材料密度由美国康塔公司的 UltraPYC 1200e 型全自动真密度分析仪测得，粒度分布由英国马尔文 Malvern Mastersizer 2000 型激光粒度仪测得。油井水泥添加剂由天津中油渤星科技有限公司生产，具体包括：缓凝剂(BCR-300L)，降失水剂(BXF-200L)，分散剂(BCD-210L)，消泡剂(G603)，高温悬浮剂(BDJ-300S)。微硅和水泥的氧化物组成见表 1。根据 XRD 定量分析(*K* 值法)测得的干水泥的矿物成分见表 2。

表 1　微硅与阿克苏 G 级水泥的氧化物成分

Table 1　Oxide composition of silica fume and Class G cement　　*w*/%

Oxide	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SO_3	SiO_2	MnO	TiO_2	P_2O_5	Free lime	Loss on ignition
Silica fume	0.297	0.597	0.162	0.776	0.322	0.268	0.578	96.697			0.167		
Cement	2.985	65.134	6.675	0.805	1.962	0.179	3.150	18.452	0.218	0.262		1.65	1.17

w is mass fraction. Mass fraction less than 0.1% were not listed.

表 2　阿克苏 G 级水泥矿物成分

Table 2　Mineral composition of Akesu Class G cement *w*/%

Mineral	C_3S	C_2S	(C_4AF+C_2F) or C_4AF	Gypsum
Quantity	46.0	28.0	19.7	6.4

1.2　样品制备

按照 API 10B-2 标准配置水泥浆，浇筑于内径 25 mm、高度 70 mm 的圆柱钢制模具中，置于高温高压养护釜内养护。使用的养护釜加热时依赖釜外壁控制温度，实验后期发现釜内外温度差约为 10 ℃，配方 1~6(表 3)养护釜设定温度为 200 ℃，实测内部温度为 190 ℃。配方 7~9(表 4)养护釜设定温度为 210 ℃，实测内部温度为 200 ℃。取出经过高温高压养护的水泥石样品后，用岩心切磨机对其进

行两端切割处理，并将端面磨平，以减少端面不平对后续各种测试产生的影响，最终样品高度约为 50 mm，其中用于抗压强度、沉降稳定性以及水测渗透率的试样在实验之前浸泡在水中使其始终处于饱和状态。用冷冻干燥机对气测渗透率的试样进行常温抽真空干燥处理，直到真空度达到 1 Pa(通常需要 7 d 左右时间)。

高温环境下油井水泥的配方设计需要同时考虑基体材料配比以及添加剂的加量，其中基体材料配比主要影响水泥石的各种物理力学性能，而添加剂的加量主要影响其浆体性能。首先针对不同基体材料配方对抗压强度的影响展开研究，设计了如表 3 中的 6 套配方，其中配方 1 为水泥和 200 目硅砂混合组成的二元复配体系，配方 2 为水泥、200 目硅砂和 1 250 目硅砂混合组成的三元复配体系，配方 3~6 为水泥、200 目硅砂、1 250 目硅砂和微硅混合组成的四元复配体系。所有配方密度均为 1.90 g/cm^3。因为试验初期不考虑浆体性能，各配方添加剂加量略有不同，但通常认为添加剂对水泥石性能影响较小。

在前期 6 套配方短期养护测试的基础上设计了 3 套配方进一步开展 30 d 长期养护实验及强度衰退研究。各配方具体成分设计如表 4 所示，其中配方 7 和 8 基体材料配比分别与配方 2 和 3 一致；配方 9 则在配方 8 的基础上将 200 目硅砂加量提高 10%，总 SiO_2 加量达到 70%。为使最终水泥浆配方尽可能接近适用于实际工程应用的配方，利用辽宁贝斯瑞德石油装备制造有限公司生产的 BSRD-8042DG 增压稠化仪开展水泥浆稠化试验；对各配方添加剂加量进行了调整，最终配方稠化时间在约 400~500 min 之间(见表 4)；其中含少量微硅的配方 8 和 9 呈现出很好的直角稠化现象。稠化试验具体测试条件为：升温及升压时间为 90 min；井底循环温度及压力分别为 180 ℃和 120 MPa；保持井底循环温度及压力直至试验结束。

表 3 水泥浆配方 1~6 各成分配比设计

Table 3 Formulation design of cement slurries No. 1–6 *w*/%

Formulation No.	Cement	200 mesh silica	1250 mesh silica	Silica fume	Suspension aid	Dispersant	Retarder	Fluid loss additive	Defoamer
1	100	60	0	0	3	4.5	4	3	0.5
2	100	30	30	0	3	4.5	4	3	0.5
3	100	40	15	5	3	4.5	4.5	3	0.5
4	100	35	15	10	0	2	0.5	0	0.5
5	100	25	25	10	3	0	4	3	0.5
6	100	22.5	22.5	15	3	0	4	3	0.5

Slurry density is 1.90 g/cm^3, the same below.

表 4 水泥浆配方 7~9 各成分配比设计

Table 4 Formulation design of cement slurries No. 7–9 *w*/%

Formulation No.	Cement	200 mesh silica	1250 mesh silica	Silica fume	Suspension aid	Dispersant	Retarder	Fluid loss additive	Defoamer	Thickening time/min
7	100	30	30	0	4	5.0	4	6	0.5	404
8	100	40	15	5	4	5.0	5	6	0.5	514
9	100	50	15	5	4	5.5	5	6	0.5	486

Slurry density =1.90 g/cm^3.

1.3 渗透率测试

水泥石渗透率的测试方法通常有 2 种：水测法和气测法。水测法要求试样处于饱和状态，气测法则要求试样处于干燥状态。从养护釜中取出的水泥试样处于饱和状态，可以直接用于水测渗透率试验。气测渗透率试验则需要首先将样品干燥。由于水泥水化产物自身的特性，在干燥的过程中会发生收缩，致使其内部孔隙变大，微观结构粗化。之前的研究表明，常温养护的水泥石气测渗透率通常比水测渗透率高 2 个数量级以上[16]，而且水泥石的干燥方法或干燥程度的不同也会造成其气测渗透率结果的差异。本次研究对不同配方水泥石渗透率的测试中，配方 1~6 主要采取气测法，配方 7~9 则同时采取水测法和气测法，并将 2 种测试方法的结果进行了对比。

气测渗透率测试方法如下：将水泥石试样放入岩心夹持器中，入口端接高压氮气瓶，出口端接气体流量计，在一定围压和驱动压力作用下，记录不

同压差下气体流速稳定后的体积流量，并根据公式(1)计算出气测渗透率，之后绘出气测渗透率−平均压力倒数的曲线，根据截距得出克氏渗透率(即 Klinkenberg permeability)。水测渗透率测试方法如下：将水泥石试样放入岩心夹持器中，入口端接恒压恒速泵，出口端接小玻璃瓶并放置于高精度天平上，小玻璃瓶内液面覆盖一层硅油来减少水蒸发；在一定围压和驱动压力作用下，根据天平读数随时间变化，选取稳定后的直线段部分计算水的体积流量(试验结果表明该计算流量与恒压恒速泵测得的入口端流量一致性非常好)，最后根据公式(2)可计算出水测渗透率。

$$K_g = \frac{2Q_0P_0\mu L}{A(P_1^2 - P_2^2)} \quad (1)$$

$$K_w = \frac{Q\mu L}{A\Delta P} \quad (2)$$

式中：K_g 为气测渗透率，μm²；P_1 为气测渗透率进口压力，0.1 MPa；P_2 为气测渗透率出口压力，0.1 MPa；P_0 为标准大气压力，0.1 MPa；μ为气体黏度，mPa·s；Q_0 为大气压力下的气体体积流量，cm³/s；L 为样品长度，cm；A 为样品截面积，cm²；K_w为水测渗透率，μm²；Q 为水测渗透率流量 cm³/s，ΔP 为水测渗透率压差，0.1 MPa。

1.4　X 射线衍射(XRD)分析

将压碎的干燥水泥石用玛瑙研钵磨细后，取过 325 目筛的细粉末(约 100 mg)用压片法制作 XRD 样品。使用 Bruker D2 phaser X 射线衍射仪对样品进行 XRD 物相成分分析，扫描角度为 5°~70°，速率为 2 (°)/min，步径为 0.02°每步。通过重复制样发现除硅砂峰值之外，XRD 谱可重复性很好，说明该方法用于分析水泥水化产物时样品具有良好的代表性。

1.5　SEM 分析

将常温抽真空干燥处理后的水泥石样品放入冷镶嵌仪进行真空树脂镶嵌；待树脂固化后，用 400 目砂纸对样品进行初步抛光，然后依次使用 9、3 μm 及 1 μm 的金刚石悬浮液进一步抛光；最后使用乙醇溶液对抛光后的水泥石进行超声清洗并常温真空干燥。最后利用 JEOL JSM-7200F 场发射扫描电镜(配备 OXFORD X-Max50 EDS)分析水泥石在不同分辨率下的背散射图像和元素分布。

2　结果与讨论

2.1　水泥石短期养护测试结果

水泥石沉降稳定性、抗压强度以及气测渗透率结果如表 5 所示。表中抗压强度值为平均值±标准差。可见各配方均具有良好的沉降稳定性，同一水泥石试样上下最大密度差不大于 0.03 g/cm³。从抗压强度测试结果来看，四元复配体系高于三元复配体系，后者又高于二元复配体系，体现出一定颗粒级配优化的效果。在总二氧化硅加量一致(60%)的情况下，四元复配体系中各种成分加量变化对抗压强度测试结果影响不大(4 套配方抗压强度均介于 71 MPa 至 81 MPa 之间)，但降低细颗粒(1 250 目细硅砂和微硅)总加量时可能会使水泥石气测渗透率升高。

表 5　配方 1~6 养护 7 d 后的稳定性及物理力学性能
Table 5　Sedimentation, physical and mechanical property of slurries No. 1–6 curing for 7 d

Formulation No.	Density difference/ (g·cm⁻³)	Average cocmpressive strength/MPa	Klinkenberg permeability/ (10⁻⁶μm²)
1	0.03	55.0±3.9	3.9
2	0.03	66.4±10.8	3.0
3	0.03	81.4±5.6	13
4	0.01	71.1±1.5	8.8
5	0.02	81.5±4.8	1.1
6	0.00	71.1±3.9	1.5

各不同配方水泥石 XRD 谱与标准谱对比见图 1，其中 C-S-H 凝胶标准谱系通过分解常温环境下经过 7 d 水化之后的水泥石 XRD 谱而得到[17]。分析实验结果可以发现，所有配方均有一定量的剩余硅砂未参与反应。各配方高温水化产物主要为雪硅钙石($C_5S_6H_5$)和硬硅钙石($C_6S_6H_5$)，也可能含有一定量的无定型(或弱结晶的) C-S-H 凝胶。其中添加微硅的配方 3~6 与不含微硅的配方 1 和 2 最主要区别在于后者雪硅钙石衍射峰明显降低，说明微硅的加入会抑制雪硅钙石的形成。微硅含量较高

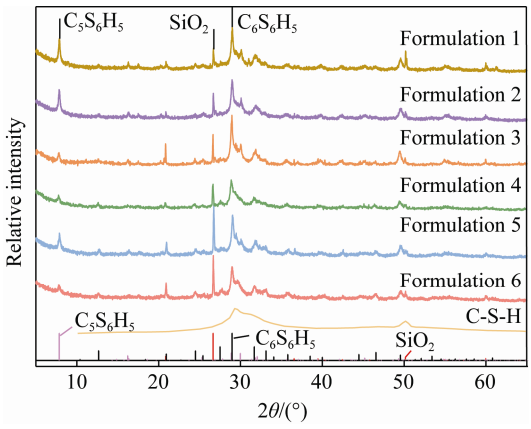
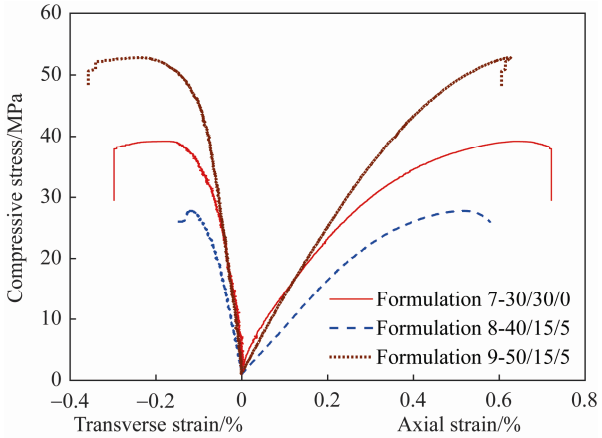


图 1　配方 1~6 水泥石养护 7 d 后的 XRD 谱
Fig. 1　XRD patterns of set cement curing for 7 d

(≥10%)的配方 4~6 在 29°处衍射峰形状相对更接近于 C-S-H 凝胶；该产物在高温养护过程中向晶体型产物的转变可能会不利于水泥石长期强度稳定，因此配方中微硅加量不宜过高。

2.2 水泥石 30 d 长期养护测试结果

配方 7~9 的物理力学性能测试结果如表 6 所示。对比表 5 测试结果，可见相似配方水泥石 30 d 长期养护试样较 7 d 短期养护试样气测(克氏)渗透率有所上升，抗压强度更是显著降低。说明在 200 ℃超高温环境，高含 SiO_2 的硅酸盐水泥仍然可能发生长期强度衰退问题。由表 6 还可以看出各配方水测渗透率值远低于气测渗透率(前者约为后者的 1/8~1/18)，这与之前的研究结果相似[16, 18]，主要是由于水泥石在干燥过程中水化产物失去水分，微观结构发生粗化造成。此外，实验结果显示各配方水测渗透率值差别极小，但气测渗透率值则差别较大，这可能是因为不同水化产物在干燥过程中结构粗化程度不一致造成的。由于水泥石气测渗透率测试结果可能受到干燥方法和干燥程度的影响，水测渗透率更能准确代表原配方的渗透性。虽然配方 7~9 的水测渗透率值几乎完全一致，但其抗压强度和杨氏模量差别巨大。对比成分相似的配方 8 和 9，发现后者通过略微提高 200 目粗硅砂加量，抗压强度和弹性模量分别提高了 74%和 55%。各配方代表性应力–应变测试曲线如图 2 所示，可见样品发生破坏时最大轴向应变在 0.5%~0.7%之间，最大横向膨胀约为 0.1%~0.2%。



x/*x*/*x* in the legend stands for the dosages of 200 mesh silica/1250 mesh silica/silica fume based on cement mass.

图 2 配方 7~9 水泥石应力–应变曲线

Fig. 2 Representative stress-strain curves of Formulation No. 7–9

配方 7~9 水泥石 XRD 谱如图 3 所示。可见在养护 30 d 之后各配方仍然有未反应的硅砂剩余，水化产物中以晶体型雪硅钙石和硬硅钙石为主，无定型 C-S-H 凝胶含量极少。虽然各配方基体材料配比设计不一致，但养护 30 d 之后 XRD 谱差别很小。尤其是配方 7 和配方 9 谱几乎完全重叠。根据峰值大小判断，相对于其它两套配方，配方 8 雪硅钙石含量略低，硬硅钙石含量略高，这可能是导致其强度和弹性模量等力学性能较低的原因之一。

表 6 养护 30 d 的配方 7~9 水泥石的物理力学性能测试结果

Table 6 Physical and mechanical property test results of Formulation No. 7–9 curing for 30 d

Formulation No.	Compressive strength/ MPa	Elastic modulus/ GPa	Poisson's ratio	Water peameability/ (10^{-6}μm^2)	Klinkenberg permeability/ (10^{-6}μm^2)
7	40.5±6.0	10.5±2.5	0.14±0.02	1.3	11
8	27.7±0.8	7.4±0.4	0.19±0.02	1.3	18
9	48.3±5.9	11.5±0.6	0.19±0.05	1.6	28

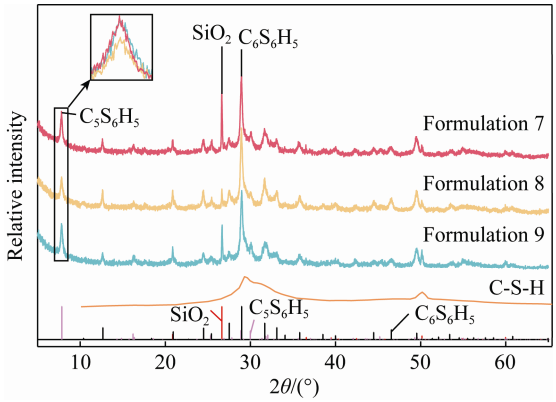


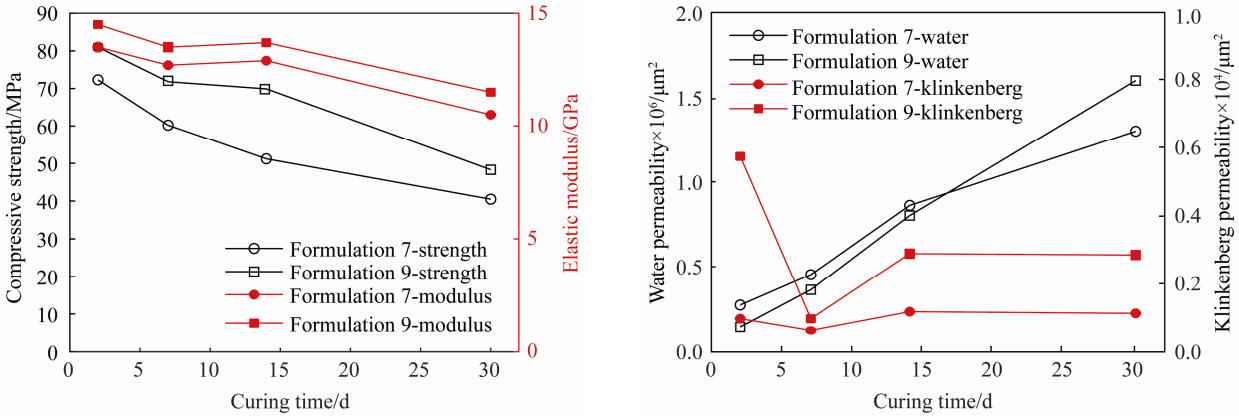
图 3 养护 30 d 的配方 7~9 水泥石的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Formulation 7–9 set cement cured for 30 d

2.3 水泥石性能随时间演化规律

为明确水泥石物理力学性能随养护时间的变化规律，针对配方 7 和 9 进一步开展了 2、7 d 和 14 d 不同养护周期物理力学性能测试，结果如表 7 所示。可见各养护周期水测渗透率值均远低于气测渗透率值，而且在养护初期(2 d)最为明显，可能与水泥石凝固初期水化产物中无定形 C-S-H 凝胶含量较高有关。C-S-H 凝胶干燥后由于层间水丧失产生收缩，微观结构粗化尤其严重，可导致常温养护的普通硅酸盐水泥石水测渗透率值比气测渗透率值低 2 个数量级以上[16]。力学测试结果显示两套配方的泊松比高度一致，且 14 d 内随养护时间增长几乎没有变化；抗压强度和弹性模量在 2 d 至 7 d 之间略有降低(前者约 11%~17%，后者约 5%~7%)，7 d 至 14 d 则几乎没有变化；其中配方 7 的 14 d 养护抗压强度测试

结果例外，因该组测试标准差较大，目前难以判定是否是因为配方设计不同造成了强度变化规律不一致。将表 6 和 7 的测试结果汇总可以得到图 4。可见配方 7 和 9 虽然在养护 30 d 后物理力学性能良好，但在 30 d 养护期内呈现明显衰退现象；其中水测渗透率值随养护时间呈线性增长趋势，气测渗透率值未见明显变化趋势，可能主要是由于其测试结果受干燥方法影响较大(2 d 和 14 d 样品干燥温度略高，约为 40 ℃)。本研究结果表明，加砂硅酸盐水泥在超高温环境下养护 30 d 后物理力学性能可能仍未达到稳定状态，后期需要进一步研究其长期性能变化规律。



Strength and modulus are the averages of 3 specimens, permeability is the average of 2 specimens.

图 4　配方 7 和 9 物理力学性能随养护时间变化规律

Fig. 4　Evolution of physical and mechanical properties of Formulation 7 and 9 as a function of time

表 7　配方 7 和 9 不同养护时间水泥石物理力学性能测试结果

Table 7　Physical and mechanical property test results of Formulation 7 and 9 at various curing time

Formulation No.	Curing time/d	Compressive strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Poisson's ratio	Peameability×10^{-6}/μm^2	
					Water	Klinkenberg
7	2	72.3±3.1	13.5±0.5	0.23±0.01	0.27	9.5
7	7	60.2±0.9	12.7±0.4	0.22±0.02	0.45	6.0
7	14	51.2±10.2	12.9±3.2	0.22±0.03	0.86	12
9	2	81.0±2.0	14.5±1.1	0.23±0.03	0.14	58
9	7	71.8±1.5	13.5±0.5	0.23±0.01	0.36	9.5
9	14	69.9±1.4	13.7±0.5	0.24±0.06	0.80	29

硅砂颗粒比水泥水化产物更加坚硬，因此在 XRD 样品研磨制作过程中可能难以磨细，并在过筛时被筛除。本研究进一步测定了配方 7 和配方 9 未经过筛的水泥石粉末 XRD 谱，其中 7 d 和 30 d 养护周期的结果如图 5 所示(14 d 结果与其它 2 个时间一致，未在图中显示)。可见两套配方在不同养护时间的 XRD 谱几乎完全一致，说明水泥石矿物成分以及其结晶状态在该段时间内变化不大。对比过筛后的样品测试结果(图 3)可以发现，配方 9 未过筛样品的硅砂衍射峰明显增强，说明过筛确实会降低样品中硅砂含量。通常认为，晶体型产物含量的提高以及晶粒粗化是导致水泥石高温强度衰退的主要因素。但这里的研究结果表明，加砂硅酸盐水泥长期强度衰退可能由其它原因造成。

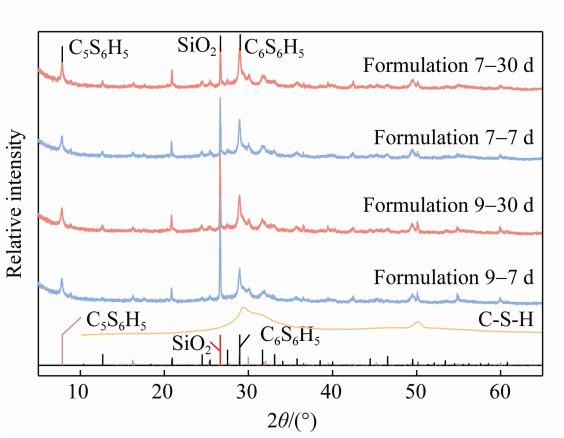


图 5　不同养护时间配方 7 和配方 9 水泥石的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of Formulations 7 and 9 set cements cured for different time

2.4 水泥石扫描电镜(SEM)微观结构分析

水泥石的代表性 SEM 背散射图像及元素分析结果如图 6 所示。与硅酸盐水泥在常温下水化类似，加砂硅酸盐水泥的水化产物可以分为内部产物和外部产物，前者在原始颗粒内部形成，后者在原本由水占据的空间内(即颗粒间的空隙)形成。可以发现

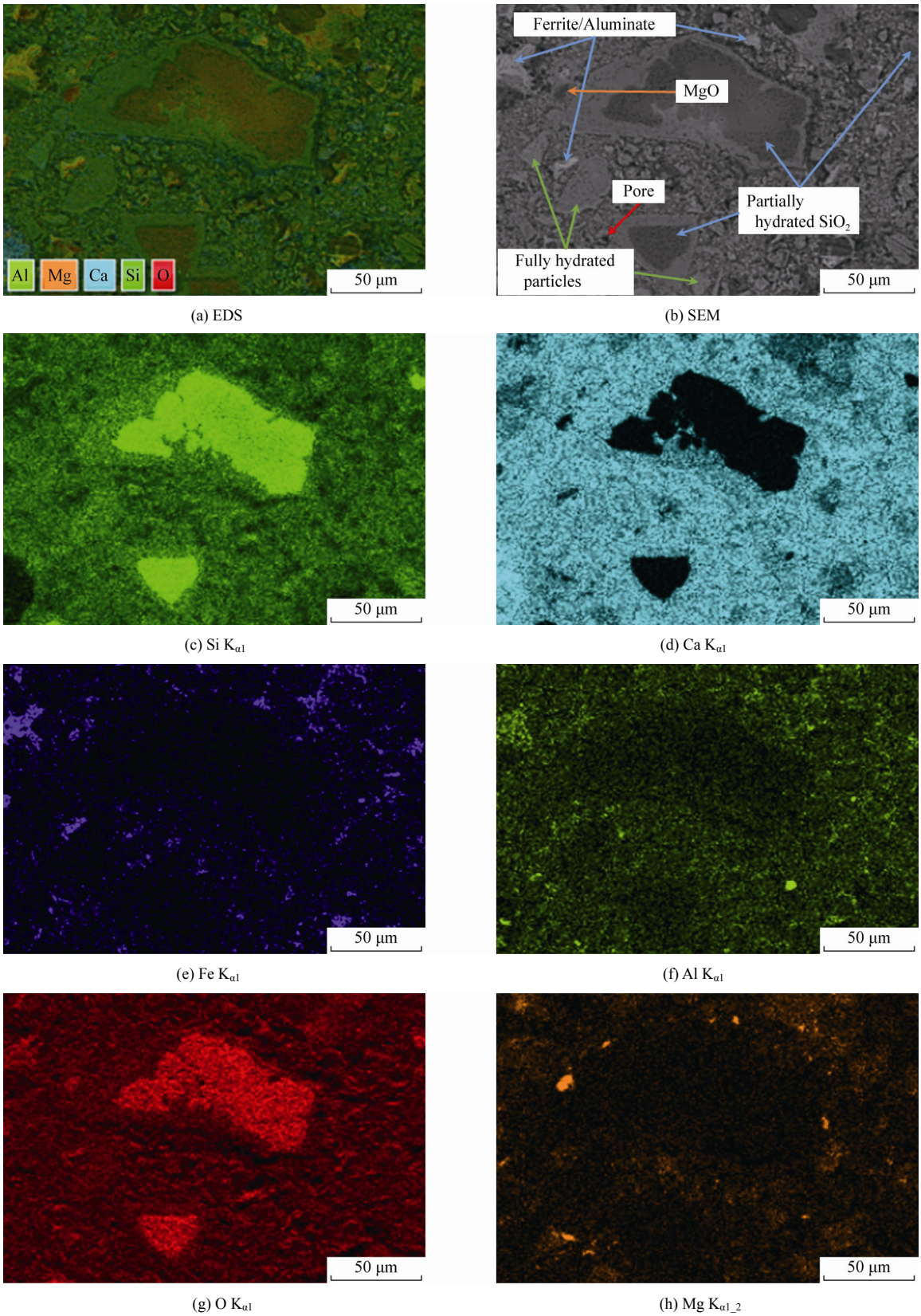
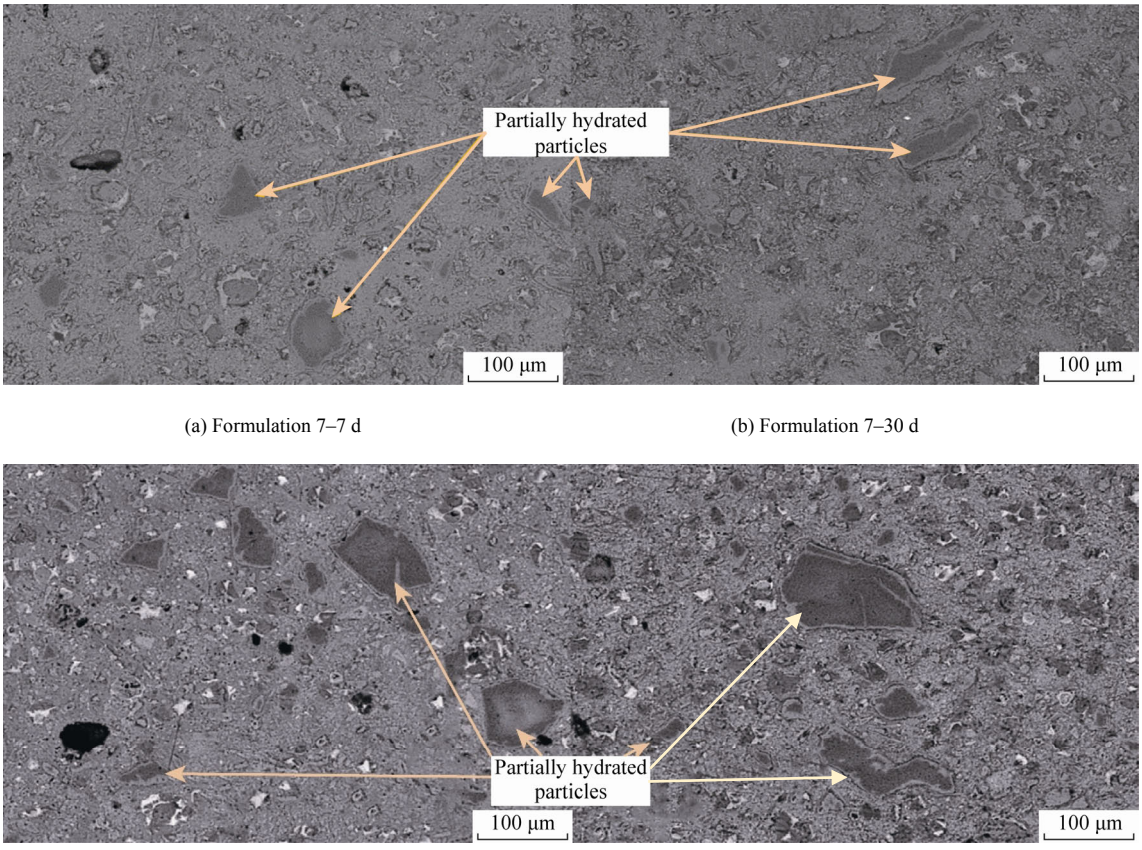


图 6 代表性样品 SEM 背散射图及 EDS 元素分析

Fig. 6 Representative SEM backscatter image and EDS element mapping of Formulation 7 cement cured for 30 d

部分较小硅砂和水泥颗粒已经完全水化并在原颗粒占据的空间内生成硅相水化产物，较大硅砂颗粒则主要在其外围发生反应，根据元素分布图可以看出，颗粒外围已经水化部分同时含有钙元素和硅元素，而未水化内核则不含钙元素。这种水化产物包裹未水化内核的现象与普通硅酸盐水泥颗粒在常温下的水化进程相似[19]。此外，通过元素分布图可以轻易分辨出照片中未反应的氧化镁颗粒。水泥石 SEM 背散射照片中各成分灰度值从大到小依次为：孔隙，未水化的硅砂、水泥或其它颗粒内核，硅相水化产物(包括已参与水化反应的硅砂颗粒外围)，铁相和铝相水化产物。虽然铝相水化产物因为含量低信号较弱，但其空间分布基本与铁相产物吻合。

图 7 比较了配方 7 和配方 9 在养护 7 d 和 30 d 之后的水泥石 SEM 背散射照片(放大倍数为 200 倍)。可以看出随着养护时间的延长，2 种配方水泥石的 SEM 照片粗糙感略微增强，可能意味着微观结构有粗化的趋势；配方 9 微观结构相对配方 7 更加粗糙和不均匀，这些现象与气测渗透率测试结果基本吻合。此外，2 套配方均存在较大颗粒硅砂水化反应程度较低的现象(仅在边缘处有少量水化产物形成)，其中以配方 9 更为明显，主要是因为其 200 目粗硅砂加量相对更大；随着养护时间延长至 30 d，大颗粒硅砂也没有明显的进一步反应。图 8 比较了同样 4 个样品在放大倍数为 500 倍时的 SEM 背散射照片，可以看出在更高分辨率下，不同样品粗糙度差别相对更明显一些；得到的规律同样是配方 9 较配方 7 更加粗糙和不均匀，而且随着养护时间的延长 2 种配方微观结构都变得更加粗糙。此外不难发现同样大小的颗粒有些已经完全水化(元素分布分析发现颗粒内部同时含有钙和硅元素，且基本与颗粒周围融为一体)，而有些仅在边缘处发生少量水化(颗粒内部不含钙元素)。完全水化颗粒可能大多为水泥颗粒，其反应活性相对于硅砂更强，而仅发生边缘水化的多为较大的硅砂颗粒。

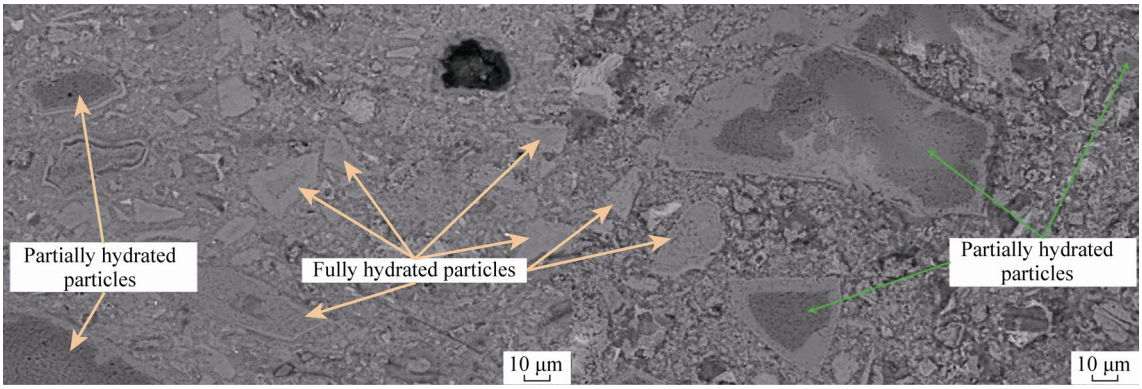


(a) Formulation 7–7 d　　(b) Formulation 7–30 d

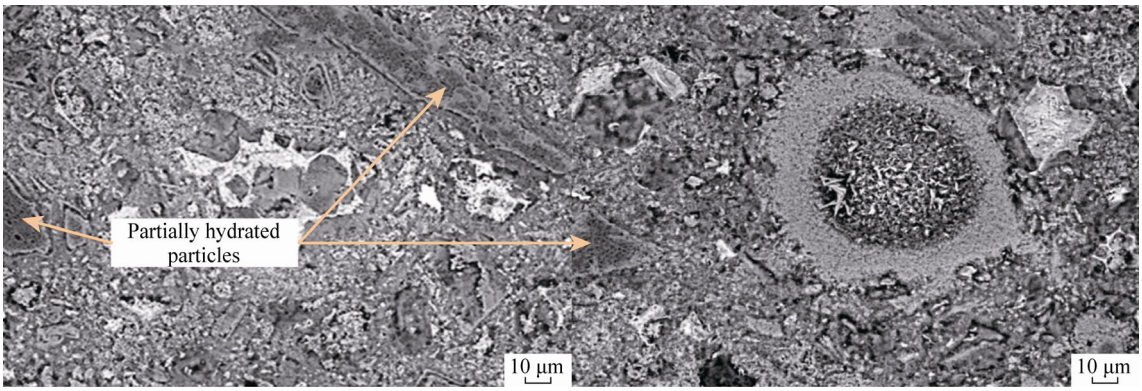
(c) Formulation 9–7 d　　(d) Formulation 9–30 d

图 7　水泥石不同养护周期 SEM 背散射照片

Fig. 7　SEM backscatter images of set cement at different curing time



(a) Formulation 7–7 d (b) Formulation 7–30 d



(c) Formulation 9–7 d (d) Formulation 9–30 d

图 8 水泥石不同养护周期 SEM 背散射图像对比

Fig. 8 SEM backscatter images of set cement at different curing time

3 结论

1) 优化加砂硅酸盐水泥干混材料的颗粒级配有利于提高其 7 d 抗压强度，但微硅的加入会在一定程度上抑制抗高温性能较好的雪硅钙石矿物的形成，因此微硅加量不宜过高。

2) 在 200 ℃超高温环境下成型的高含 SiO_2 的硅酸盐水泥配方在长期养护过程中(14~30 d)仍然会发生比较明显的强度衰退；更长时间内的强度变化规律需要进一步研究。

3) 由于干燥过程中的微观结构粗化，高温养护的加砂硅酸盐水泥石气测克氏渗透率值较水测渗透率值高约 1~2 个数量级，水测渗透率值可更准确反映原水泥石的渗透性。

4) 加砂硅酸盐水泥的水化产物可以分为内部产物和外部产物，前者在原始颗粒内部形成，后者在原本由水占据的空间内形成，较大硅砂颗粒主要在外围发生水化。

5) 水泥石矿物成分及其结晶状态在 7~30 d 无明显变化，但微观结构有较明显的粗化现象，可能是导致其强度衰退的主要原因。

参考文献:

[1] HEWLETT P C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete [M]. Amsterdam: Elsevier, 1998: 783–811.

[2] 张景富, 徐明, 高莉莉, 等. 温度及外加剂对 G 级油井水泥强度的影响[J]. 石油钻采工艺, 2003, 25(3): 19–23.
ZHANG Jingfu, XU Ming, GAO Lili, et al. Oil Drill Prod Technol (in Chinese), 2003, 25(3): 19–23.

[3] Taylor H F W. The Chemistry of Cements[M]. London: Academic Press, 1964: 168–232.

[4] 张景富, 俞庆森, 徐明, 等. G 级油井水泥的水化及硬化[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 167–171.
ZHANG Jingfu, YU Qingsen, XU Ming, et al. J Chin Ceram Soc, 2002, 30(2): 167–171.

[5] KRAKOWIAK K J, THOMAS J J, MUSS S, et al. Nano-chemo-mechanical signature of conventional oil-well cement systems: Effects of elevated temperature and curing time[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 103–112.

[6] 符军放. 掺硅粉高水灰比水泥石高温强度衰退现象分析[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(1): 112–115.
FU Junfang. Drill Fluid Completion Fluid (in Chinese), 2017, 34(1): 112–115.

[7] 路飞飞, 李斐, 田娜娟, 等. 复合加砂抗高温防衰退水泥浆体系[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(4): 85–89.
LU Feifei, LI Fei, TIAN Najuan, et al. Drill Fluid Completion Fluid (in Chinese), 2017, 34(4): 85–89.

[8] 庞学玉, 秦建鲲, 步玉环, 等. 高温高压环境固井水泥研究进展[J]. 石油与天然气学报, 2020, 42(1): 13–23.
PANG Xueyu, QIN Jiankun, BU Yuhuan, et al. J Oil Gas Technol (in Chinese), 2020, 42(1): 13–23.

[9] REDDY B R, ZHANG Jilin, ELLIS M. Cement strength retrogression issues in offshore deep water applications - Do we know enough for safe cementing[C]. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 2016: OTC-27012-MS.

[10] IVERSON B, WAUGH B, MAXSON J. High-temperature exposure of oil well cements, Characterization of Minerals[C]//Metals and Materials, 2014: 17–24.

[11] PERNITES R B, SANTRA A K. Portland cement solutions for ultra-high temperature wellbore applications[J]. Cem Concr Compos, 2016, 72: 89–103.

[12] KRAKOWIAK K J, THOMAS J J, JAMES S, et al. Development of silica-enriched cement-based materials with improved aging resistance for application in high-temperature environments[J]. Cem Concr Res, 2018, 105: 91–110.

[13] 张颖, 陈大钧, 罗杨, 等. 硅砂对稠油热采井水泥石强度影响的室内试验[J]. 石油钻采工艺, 2010, 32(5): 44–47, 52.
ZHANG Ying, CHEN Dajun, LUO Yang, et al. Oil Drill Prod Technol (in Chinese), 2010, 32(5): 44–47, 52.

[14] 罗杨, 陈大钧, 尹水, 等. 抗高温蒸汽吞吐固井水泥浆体系研究[J]. 钻井液与完井液, 2009, 26(5): 50–54, 92.
LUO Yang, CHEN Dajun, YIN Shui, et al. Drill Fluid Completion Fluid (in Chinese), 2009, 26(5): 50–54, 92.

[15] 柳世杰. 微硅水泥体系的开发及其现场应用研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.
LIU Shijie. Development of micro-silica cement system and its field application (in Chinese, dissertation). Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012.

[16] ZHOU Chunsheng, REN Fangzhou, WANG Zhendi, et al., Why permeability to water is anomalously lower than that to many other fluids for cement-based material?[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 373–384

[17] SNELLINGS R. X-ray powder diffraction applied to cement, in A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials[M]. Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016: 137.

[18] GALLUS J P, WATTERS L T, PYLE D E. Performance of oilwell cementing compositions in geothermal wells[J]. SPE J, 1979, 19(4): 233–241.

[19] SCRIVENER K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: Understanding and quantification[J]. Cem Concr Compos, 2004, 26(8): 935–945.