第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

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

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200451

# 高温高压环境中 MgO 膨胀剂的性能与作用机理

孙 刚[1]，曹丰泽[2]，廖易波[1]，代 丹[1]，阎培渝[2]

(1. 中海油田服务股份有限公司，河北 三河 065201；2. 清华大学土木工程系，北京 100084)

**摘 要**：观察了不同 MgO 掺量的补偿收缩水泥浆在高温高压环境中的自由膨胀率，并结合显微形貌、浆体孔隙率等微观测试手段，分析了高温高压环境中 MgO 膨胀剂的作用机理。结果表明：掺加适量适当活性 MgO 膨胀剂，可以在对浆体强度影响不大的前提下有效补偿油井水泥浆在高温高压环境中的收缩；在 150 ℃、20 MPa 下，宜使用低活性的 S 型 MgO 膨胀剂，掺量应控制在 3%左右；在高温、高压环境中，$Mg^{2+}$的迁移速度更快，$Mg(OH)_2$ 晶体的生长范围更广，体积更大；除扩张微裂缝外，$Mg(OH)_2$ 晶体还与水泥水化产物雪硅钙石晶簇相互穿插，扩大水化产物间的距离，所产生的膨胀率远高于常温常压条件时的。

**关键词**：氧化镁；膨胀剂；油井水泥；高温高压环境；膨胀机理
**中图分类号**：TU578.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1683–08
**网络出版时间**：2021–06–17

## Behavior and Expanding Mechanism of MgO Expansive Agent at High Temperature and High Pressure

*SUN Gang*[1], *CAO Fengze*[2], *LIAO Yibo*[1], *DAI Dan*[1], *YAN Peiyu*[2]

(1. China Oilfield Services Limited, Sanhe 065201, Hebei, China; 2. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** High-temperature high-pressure (HTHP) working conditions of oil-well cement paste alter the expansive mechanism of MgO expansive agent, thus significantly accelerating the expansion speed and increasing the ultimate expansion. The free expansion rate of shrinkage-compensating pastes with MgO expansive agent at different contents was investigated. The microstructural characteristics, including morphology and porosity, were evaluated to reveal the expansive mechanism of MgO expansive agent in HTHP environment. It is indicated that the shrinkage of oil-well cement paste can be compensated by admixing MgO expansive agent at proper contents and reactivity. At 150 ℃ and 20 MPa, S-type (220 s) MgO with a relatively low reactivity is recommended and its dosage is less than 4%. At HTHP, the migration of $Mg^{2+}$ from MgO particles is accelerated. Besides the formation of expanding mircocracks, $Mg(OH)_2$ crystals also are interlocked with tobermorite crystals as a hydration product of cement, thus enlarging their gap and causing an extraordinary expansion, compared to the expansive binder cured at normal temperature and pressure.

**Keywords:** magnesium oxide; expansive agent; oil-well cement; high-temperature-high-pressure environment; expanding mechanism

水泥基材料的凝结、硬化和正常使用过程中都会伴随着体积收缩。如果这种收缩受到外部约束，材料就会发生开裂和劣化，影响结构安全。用于石油钻井过程中固井作业用油井水泥浆面临的收缩开裂问题尤为严重。固井作业是油气开采的重要环节，油井水泥浆的水胶比大、服役温度与压力高，因此在使用中往往收缩率较大[1–3]。一旦固井作业出现质量问题，会严重降低油气井的采收效率和服役寿命[1]。如果硬化油井水泥浆(水泥环)的层间封隔能力不够，高压区的流体就会窜入低压区，导致层间环

收稿日期：2020–06–24。　修订日期：2020–12–10。
基金项目：国家自然科学基金项目(51678344，51878381)。
第一作者：孙 刚(1978—)，男，工程师。
通信作者：阎培渝(1955—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2020–06–24.　**Revised date:** 2020–12–10.
**First author:** SUN Gang (1978–), male, Engineer.
**E-mail:** sungang@cosl.com.cn
**Correspondent author:** YAN Peiyu (1955–), male, Ph. D., Professor.
**E-mail:** yanpy@tsinghua.edu.cn

空窜流，造成油气资源污染和流失[2]。

研究表明，水泥环的收缩开裂是造成环空窜流，进而导致固井质量不合格的主要原因[3–4]。使用膨胀剂是避免油井水泥环开裂的重要手段[5]。由于油井水泥浆在高温高压环境中工作，因此并不是所有在常温下使用的膨胀剂在超过 100 ℃的高温工作环境中都仍然适用。硫铝酸钙类膨胀剂的水化产物—钙钒石的物理化学性质很不稳定，在 70 ℃以上会发生分解，使已发生的体积膨胀倒缩[6–7]，不能满足固井需要。CaO 类膨胀剂则有水化过快的问题[8]，无法在水泥浆硬化后产生有效膨胀。发气类膨胀材料则是通过在水泥浆体中反应产生氢气、氮气等气体，均匀分布在水泥浆体内，进而产生宏观膨胀[9–10]。然而，这类膨胀剂通常在 75 ℃以下时效果较为明显，在温度超过 100 ℃工作环境中的效果并不理想。相比较而言，MgO 膨胀剂具有稳定的高温性能，在高温固井作业中有比较好的应用前景[1]。

油井深度每增加 100 m，温度提高约 3 ℃，压力提高约 1~2 MPa[1]。因此，固井水泥浆往往需要在 100 ℃、10 MPa 以上的高温高压环境中服役。油井水泥的组分与普通水泥没有太大差别，其在常温下的水化过程和水化产物与普通水泥基本一致，主要是由 $C_3S$ 和 $C_2S$ 水化生成非晶态的 C–S–H 凝胶。但当温度升高到 100 ℃以上时，水化产物中开始出现水化硅酸钙晶体，主要是呈板块状或团块状结构的 α-$C_2SH$[1]。该产物会导致水泥石抗压强度下降，渗透率增大。当温度高于 200 ℃时，$C_3S$ 水化会生成 $C_6S_2H_3$，其也会对水泥石的强度不利。

为了避免上述产物对强度的不利影响，通常在油井水泥中加入 35%~40%的硅粉以提高硅/钙比，使得水化产物转变为雪硅钙石($C_5S_6H_5$)以及钙–硅比为 5:6 的托勃莫来石[11–12]。雪硅钙石和托勃莫来石呈纤维网状、粗框架、短平针状结构，晶体相互之间结合紧密，可以有效地细化浆体内的微孔隙，使得强度、渗透性能较之不加硅粉的水化浆而言更优[11–12]。当温度为 100~150 ℃时，添加硅粉的油井水泥的水化产物主要为雪硅钙石和托勃莫来石，且抗压强度随温度升高而增加[13]；当温度高于 150 ℃时，水化产物主要为硬硅钙石($C_6S_6H_5$)和白钙沸石($C_2S_3H_2$)，强度低于以雪硅钙石和托勃莫来石为主要水化产物的试样，但高于以 α-$C_2SH$ 为主要水化产物的试样[2]。在高温下，浆体中的 $Ca(OH)_2$ 几乎都参加了反应，形成钙–硅化合物，很少独立存在。$C_3A$ 与 $C_4AF$ 生成的中间产物则与水化硅酸钙晶体形成一体的水化产物，残余物继续反应生成水石榴石 ($Ca(Al,Fe)_xSiO_4(OH)_{4/3}$) 和单硅铝酸钙 $Ca_3(Al,Fe)SiO_7·8H_2O$[2]。

由于高温下水泥的水化产物与常温下有较大差异，因此 MgO 的膨胀机理也有较大不同。目前，对高温高压工作环境下 MgO 膨胀剂的研究主要集中在应用层面[13–18]。对于高温高压下 MgO 膨胀剂的作用机理研究较少，这限制了 MgO 膨胀剂在油井水泥浆中的应用。此外，传统油井水泥浆的膨胀量是使用套环约束进行评估的，水泥浆实质上处于受限膨胀状态，但在实际工程实践中发现油井水泥浆的工作环境更类似于无约束状态。水泥浆灌注在井筒与岩层之间的环空内，截面上的水泥浆厚度有限。井筒与岩层对于硬化水泥浆的约束很小，其能在一定程度内发生自由体积变形。因而在本研究中，采用自由膨胀的方式对掺加膨胀剂的水泥浆的各项宏观性能与微观结构展开研究，并以自由膨胀率对水泥浆的膨胀性能进行表征。

# 1 实验

## 1.1 原料

油井水泥为 GB/T 10238–2015《油井水泥》规定的 G 级油井水泥；石英粉为 300 目的产品；MgO 膨胀剂为武汉三源特种建材有限责任公司生产的“65 s”、“120 s”和“220 s” 3 种活性指数的产品，分别命名为 R 型、M 型、S 型 MgO，其性能满足 CBMF19–2017《混凝土用氧化镁膨胀剂》的要求。各种原料的化学组分如表 1 所示。

**表 1 原材料的化学成分**

**Table 1 Chemical composition of raw materials** *w*/%

| Material | CaO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $SO_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | LOI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| G-Cement | 58.18 | 25.37 | 2.40 | 1.46 | 5.10 | 1.24 | 0.32 | 0.16 | 1.25 |
| Silica flour | 0.26 | 98.35 | 0.58 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.26 |
| R-MgO | 2.17 | 3.19 | 0.39 | 0.09 | 0.62 | 91.27 | 0.00 | 0.03 | 2.00 |
| M-MgO | 2.43 | 2.17 | 0.24 | 0.29 | 0.50 | 94.01 | 0.00 | 0.00 | 0.40 |
| S-MgO | 2.15 | 3.99 | 0.48 | 0.07 | 0.55 | 89.40 | 0.00 | 0.03 | 3.13 |

*w* is mass fraction; LOI is loss on ignition.

### 1.2　方法

研究 MgO 膨胀剂的活性与掺量 2 种因素对水泥浆性能的影响，制备含 MgO 膨胀剂的补偿收缩油井水泥浆，水泥浆配合比如表 2 所示。G80L (表 2 中的 Filtrate reducer)为油井水泥中常用的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)共聚物类抗失水剂，它的作用原理是利用共聚物的吸附基团(—$CONH_2$)和磺化基团(—$SO_3H$)在水泥颗粒表面形成“水泥颗粒–线型高分子–水分子吸附层”网状结构的凝胶聚合物，可增加水泥浆液相黏度，增强浆体的匀质性，起到防止泌水的效果[19]。各实验组的水泥与硅粉用量不变，改变 MgO 膨胀剂的掺量与活性，并固定水胶比为 0.43，计算时扣除 G80L 中含的水。

将净浆置于 OWC-9360 型恒速净浆搅拌机中，以 4 300 r/min 搅拌 2 min 使之完全均匀后，浇入 40 mm×40 mm×160 mm 两端带孔、孔中镶嵌铜头的三联模中，于(20±2) ℃的养护室内覆膜养护 18 h 后拆模。拆模后，测量试块两端铜头之间的距离作为基准长度以衡量试块的变形。测量初长后，将试块置于 150 ℃、20 MPa 蒸压养护釜中，相互分开一定距离放置以防止粘连。将试块养护至指定龄期，取出缓慢冷却至室温，测量长度。而后将试块从中间折断，测量左右两半块的抗压强度，以 6 块的抗压强度平均值作为最终结果。

表 2　油井水泥浆配合比

**Table 2　Mix proportions of oil-well cement pastes**　　*m*/g

| Group | Cement | Silica flour | Filtrate reducer | Water | MgO | Reactivity |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 600 | 210 | 24 | 329 | 0 | |
| 6% R | 600 | 210 | 24 | 350 | 48.6 | R (65 s) |
| 6% M | 600 | 210 | 24 | 350 | 48.6 | M (120 s) |
| 6% S | 600 | 210 | 24 | 350 | 48.6 | S (220 s) |
| 8% S | 600 | 210 | 24 | 356 | 64.8 | S (220 s) |
| 4% S | 600 | 210 | 24 | 344 | 32.4 | S (220 s) |
| 3% S | 600 | 210 | 24 | 344 | 24.3 | S (220 s) |
| 2% S | 600 | 210 | 24 | 344 | 16.2 | S (220 s) |

C—Control group; R—Rapid; M—Medium; S—Slow.

每个水泥浆配合比同时成型 1 组微观试验用样品。将水泥净浆填充进长度 10 cm 的 10 mL 耐热试管中，与长棱柱试块进行同条件养护。将养护结束的水泥浆体两端切除 5 mm，其余部分夹碎成 0.8 g 左右的小块，并放入异丙醇中脱水 24 h，于 65 ℃干燥至质量恒定并密封保存。采用压汞仪(美国，Quantachrome PM-33-18)测量浆体在 7 nm~10 μm 区间内的孔隙率。采用扫描电子显微镜(日本，日立 SU-8000)观察浆体新鲜断口的显微形貌。观察前，断口表面预先喷镀碳膜。

## 2　结果与讨论

### 2.1　膨胀与力学性能

图 1 为补偿收缩油井水泥浆的自由膨胀率。由图 1 可见，当工作温度高达 150 ℃时，3 种不同活性膨胀剂的膨胀能均在 3 d 内完全发挥。掺入 4%~8%(常温常压下普遍采用的掺量)MgO 膨胀剂，可使高温高压下养护的油井水泥浆的膨胀率达 1.5%以上。尤其是掺 8%S 型 MgO 膨胀剂的 7 d 膨胀量超过了 5%，并在 7 d 后仍然持续发生膨胀，28 d 膨胀量甚至超过 8%，这在工程中显然是不可接受的。可见，在油井水泥浆所处的高温、高压环境下，MgO 会极大地改变浆体结构，导致膨胀率超高。与常温常压环境中的规律类似，在高温高压下水泥浆的膨胀量随 MgO 掺量的增加而显著增加。由于温度高使得各型 MgO 的膨胀速率都很快，因此当掺量同为 6%时，任意龄期的水泥浆膨胀量随 MgO 活性的降低而升高。对于 6%R、6%M 和 4%S 3 组，最终膨胀量低于 2%，膨胀对浆体结构的破坏程度较小，因此当养护龄期到达 28 d 时，膨胀量与 7 d 时基本相当。而对于 6%S 和 8%S 2 组，由于膨胀量过大，$Mg(OH)_2$ 结晶会对浆体造成较大破坏。随着养护时间的延长，$Mg(OH)_2$ 晶体的生长失去有效约束，因此膨胀量会在后期持续增大，使得试块的 28 d 膨胀量远高于 7 d 膨胀量。

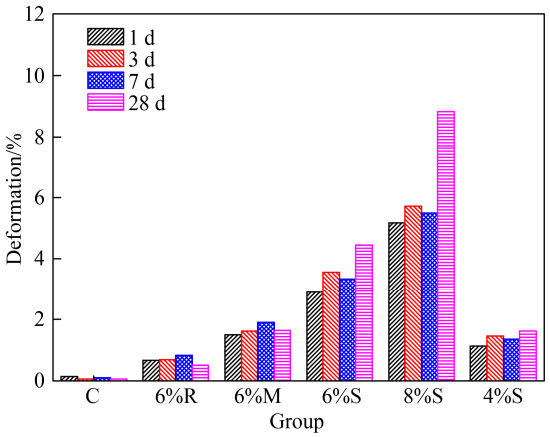



图 1　150 ℃, 20 MPa 养护的补偿收缩油井水泥浆的自由膨胀率

Fig. 1　Free expansion rate of shrinkage-compensating oil-well cement pastes cured at 150 ℃ and 20 MPa

图 2 为补偿收缩油井水泥浆的抗压强度。由图 2 可见，向油井水泥浆中引入 MgO 膨胀剂会在一定程度上降低浆体强度。3 d 前油井水泥浆的强度

随龄期延长而升高，3 d 时达到极大值，3 d 后保持稳定或下降。3 d 后，MgO 掺量越高、活性越低，若水泥浆的膨胀量越大则其抗压强度就越低。对于膨胀量较低的 6%R、6%M 和 4%S 3 组水泥浆，3 d 后由于膨胀不再继续增加，因此抗压强度基本保持稳定。而对于膨胀较大的 6%S 和 8%S 2 组水泥浆，由于过度膨胀对浆体结构破坏较大，加之膨胀持续增加，因此后期强度下降较为严重：8%S 水泥浆的 28 d 强度甚至不足 20 MPa，相比空白对照组下降了近 60%。

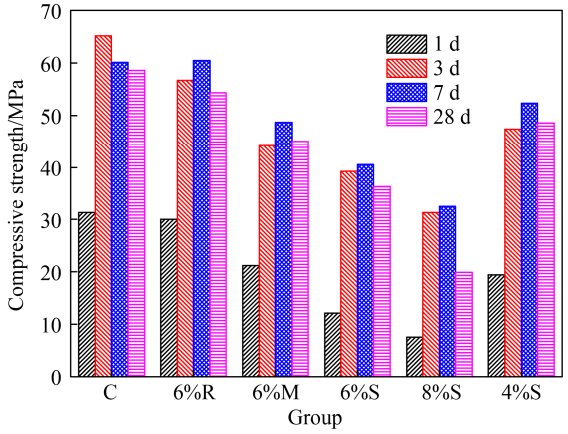



图 2 150 ℃, 20 MPa 养护的补偿收缩油井水泥浆的抗压强度

Fig. 2 Compressive strength of shrinkage-compensating oil-well cement pastes cured at 150 ℃ and 20 MPa

活性指数为“220 s”的 S 型 MgO 膨胀剂配制水泥浆在 150 ℃环境中养护 7 d 时，其抗压强度与自由膨胀率汇总结果如图 3 所示。当 MgO 掺量不高于 3%，水泥浆的自由膨胀率随 MgO 掺量增加而少量增加；不超过 4%，抗压强度与对照组基本相当；但超过 4%后，自由膨胀率随 MgO 掺量增加而剧烈增加，且抗压强度明显下降。在固井水泥浆的实际使用过程中，通常将膨胀率控制在 0.4%左右则既可起到良好的收缩开裂抑制作用，又不至于膨胀过度而导致固井水泥与内侧套管脱离，且硬化水泥浆的强度基本不下降。基于此，高温高压下 MgO 掺量宜控制在 3%左右。

## 2.2 水化产物

图 4 为各油井水泥浆养护不同龄期后的 XRD 谱。由图 4 可见，当浆体在 150 ℃、20 MPa 环境下养护 1 d 时(图 4a)，水化较快的 $C_3S$ 已经消耗殆尽，而水化较慢的 $C_2S$ 仍有少量剩余(编号 2)。此时，浆体中的 $SiO_2$ 反应程度较低，大量 $SiO_2$ 仍然以晶态形式存在于浆体中。水化产物主要为晶态 α-$C_2SH$ (编号 7)，少量的雪硅钙石(编号 3)以及 $Ca(OH)_2$ (编号 5)，相应地油井水泥浆强度较低(图 2)。此时，浆体中的 MgO 膨胀剂已水化并生成 $Mg(OH)_2$：掺高活性 MgO 膨胀剂(R 型和 M 型)的试样中，MgO 已基本水化殆尽，全部转化为 $Mg(OH)_2$；而掺低活性 MgO 膨胀剂(S 型)的试样中则有一定量的剩余。

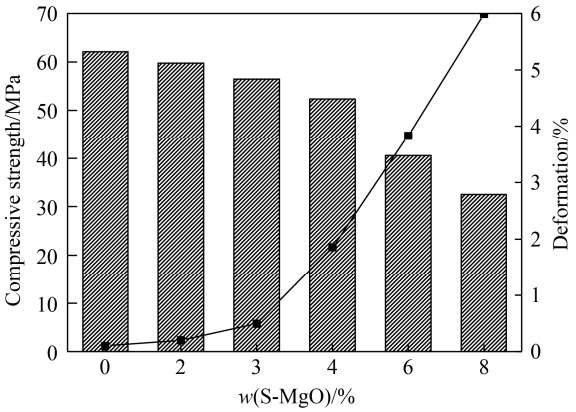



图 3 150 ℃养护 7 d 补偿收缩油井水泥浆的抗压强度与自由膨胀率

Fig. 3 Compressive strength and free expansion rate of shrinkage-compensating oil-well cement pastes cured at 150 ℃ for 7 d

当水化反应进行到 3 d 时(图 4b)，观察 $SiO_2$ (编号 1)与雪硅钙石(编号 3)的相对峰高可知，与 1 d 龄期相比浆体中的 $SiO_2$ 含量有明显下降，其参与水化并转化为雪硅钙石。浆体中的 $Ca(OH)_2$ 含量明显下降，对浆体强度发展有害的晶态 α-$C_2SH$ 则几乎完全消失，说明由于大量 $SiO_2$ 参与反应，水化产物的 Ca/Si 比降低，产物逐渐转化为强度较高的雪硅钙石。因此，相比于 1 d 强度，浆体的 3 d 强度明显提高。此时，各组浆体中的 MgO 均已消耗殆尽，全部转化为 $Mg(OH)_2$。

当水化反应进行到 7 d 时(图 4c)，浆体中的 $SiO_2$ 继续消耗，但不同试样之间的 $SiO_2$ 消耗程度不同。掺 S 型 MgO 膨胀剂的 3 组中，仅有 4%S 组中还含有少量 $SiO_2$，其余 2 组中的 $SiO_2$ 则几乎耗尽。而随着 MgO 活性的升高，浆体中剩余的 $SiO_2$ 含量也随之升高，其中 6%R 组中的 $SiO_2$ 含量最高，与对照组 C 中的 $SiO_2$ 含量接近。同时应当注意到，7 d 时 6%R、6%M 和 6%S 3 组中的 $Mg(OH)_2$ 峰高基本相当，说明各组间 $SiO_2$ 含量的差异并非是由 $SiO_2$ 与 $Mg(OH)_2$ 直接反应生成 Mg-Si 化合物导致的，而是另有原因。

当水化反应继续进行到 28 d 时(图 4d)，各组的

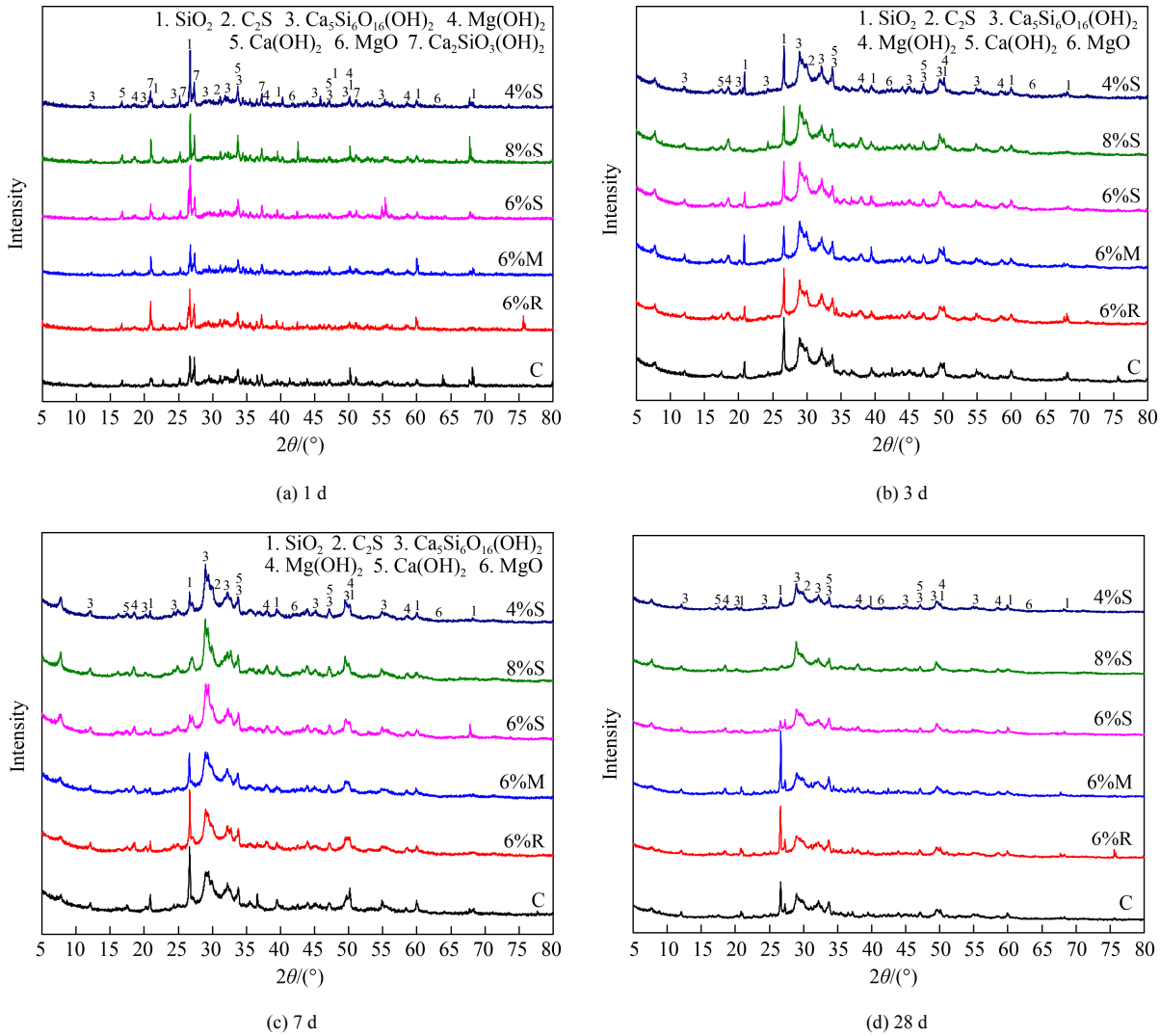
XRD 谱基本与 7 d 时相同，说明在 150 ℃反应 7 d 后油井水泥的水化已经基本完成，水化产物的化学组成基本保持稳定。此外，MgO 膨胀剂的引入并未在水化后期产生新物质。

### 2.3　孔结构

图 5 为各龄期油井水泥浆的压汞实验结果。1 d 时(图 5a 和图 5b)，由于水泥浆的水化程度尚低，因而浆体的大孔比例较高。空白对照组 C 的孔隙主要分布区间为 10~400 nm，最可几孔径约为 80 nm。向浆体中掺入 6%R 型 MgO 膨胀剂会降低浆体的总孔隙率，并显著降低浆体中 200~1 000 nm 大孔的体积，对孔结构起到细化作用。而掺 M 型或 S 型 MgO 膨胀剂则会提升浆体总孔隙率，同时增加浆体中较大孔的比例。MgO 膨胀剂的活性越低，掺量越高，则浆体孔隙率越大，大孔隙比例越高，相应地浆体孔隙结构越差。对于 8%S 组，浆体孔隙在 3~10 000 nm 区间内近似均匀分布，这严重阻碍水泥浆的强度发展。

3 d 时(图 5c 和图 5d)，随着水化程度增加，各组水泥浆的总孔隙率基本保持不变或略有增加，但大孔的体积显著减少，已基本不存在 100 nm 以上的孔隙，各组水泥浆的孔隙大都分布在 3~40 nm 区间内。随着 MgO 的水化和 $Mg(OH)_2$ 晶体的逐渐生长，掺 MgO 膨胀剂的各组水泥浆的孔隙率均高于对照组。MgO 活性越低，掺量越高，总孔隙率越大，最可几孔径越大。

7 d 时(图 5e 和图 5f)，由于 $Mg(OH)_2$ 晶体的持续生长而扩张了浆体的孔隙，加之浆体在高温高压下时间过长，浆体结构开始劣化，因而相比起 3 d 龄期时各组水泥浆的孔隙率，尤其是 100~1 000 nm 大孔的比例略有升高。其中，8%S 组的总孔隙率和大孔比例升高最为明显，这说明该水泥浆由于低活




(a) 1 d　　(b) 3 d

(c) 7 d　　(d) 28 d

图 4　水化油井水泥浆的 XRD 谱(150 ℃，20 MPa)

Fig. 4　XRD patterns of hydrated oil-well cement at 150 ℃ and 20 MPa

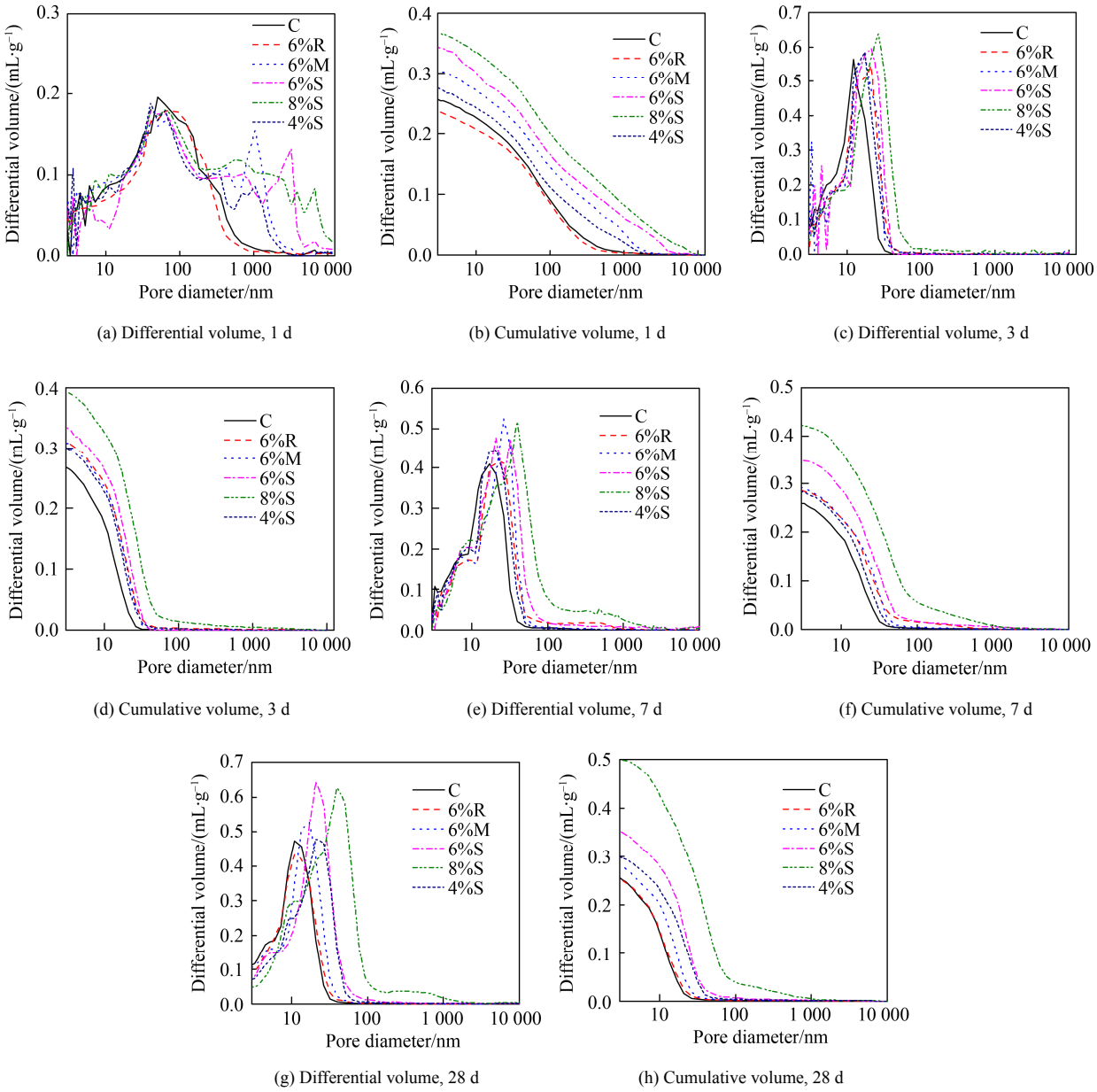



图 5 油井水泥浆体的压汞实验结果(150 ℃，20 MPa)

Fig. 5 Results of Mercury intrusion porosimetry (MIP) of hydrated oil-well cement paste at 150 ℃ and 20 MPa

性 MgO 掺量较大，$Mg(OH)_2$ 晶体的生长对浆体孔结构破坏较大。

从 7 d 到 28 d (图 5g 和图 5h)，除 8%S 组外，其余各组水泥浆的孔隙率与孔隙分布都基本上保持不变，说明 7 d 以后水泥浆体的结构已经基本稳定，MgO 的膨胀能也发挥殆尽。结合图 3b 与图 3d 可知，除 8%S 组外，各组水泥浆的 28 d 膨胀率与强度都与 7 d 基本相当，说明在 MgO 膨胀剂活性与掺量选择适当时，油井水泥浆的长期性能稳定性很好。然而，8%S 组的总孔隙率从 7 d 时的 0.43 mL/g 增长到了 28 d 时的 0.5 mL/g，同时其宏观膨胀从 4.6%上升到 8.8%，相应地强度则从 33 MPa 下降到 20 MPa。

### 2.4 显微形貌

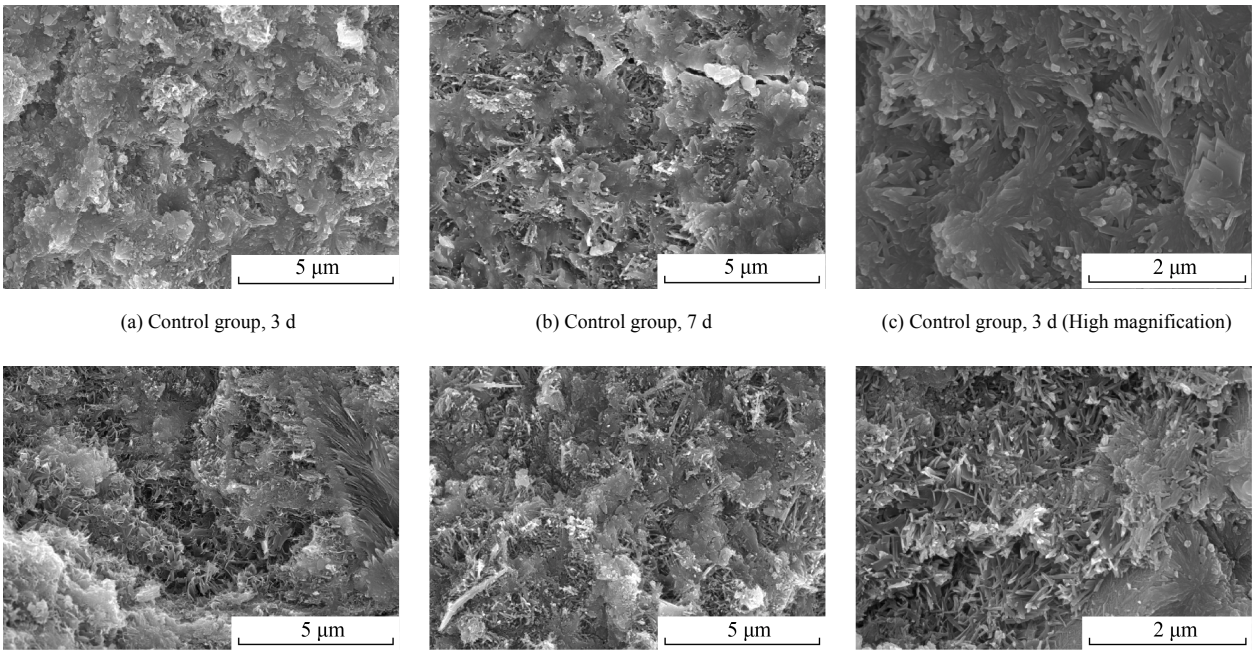
图 6 为不同龄期油井水泥浆的显微形貌。与常温下水泥的主要水化产物为无定形 C–S–H 凝胶不同，在 150 ℃、20 MPa 下油井水泥的主要水化产物为呈放射状晶簇的雪硅钙石等晶态矿物。在无 MgO 膨胀剂的空白对照组中(图 6a 和图 6c)，放射状晶簇之间相互搭接甚至结合，进而使得水泥石形成一个整体，结构较为致密。

在掺 MgO 膨胀剂的水泥浆中，由于高温的作用，$Mg^{2+}$离子的扩散能力远比常温时强，扩散距离更远，不形成较大的 $Mg(OH)_2$ 晶体，而形成微小的 $Mg(OH)_2$ 晶体并扩散到水泥石的缝隙中，与水泥的

水化产物相互混杂(图 6d 和图 6f)。

### 2.5　MgO 在高温下与常温下的作用机理异同

由图 6 可见，相比空白对照组，掺 MgO 膨胀剂的水泥浆中出现了许多直径在 100 nm 以下的微小孔隙。这些孔隙是由于细小的 $Mg(OH)_2$ 晶体在雪硅钙石等水泥水化产物晶簇之间分散所形成的。结合图 5 的浆体孔隙率曲线可知，MgO 膨胀剂的引入主要增加了浆体中孔径在 20~80 nm 的孔隙体积。




(a) Control group, 3 d　(b) Control group, 7 d　(c) Control group, 3 d (High magnification)

(d) 6%S group, 3 d　(e) 6%S group, 7 d　(f) 6%S group, 3 d (High magnification)

Water-binder ratio is 0.43.

图 6　在 150 ℃, 20 MPa 养护的油井水泥浆体的显微形貌

Fig. 6　Morphology of oil-well cement paste hydrated in water at 150℃ and 20 MPa

Cao 等[20]阐述了 MgO 膨胀剂在常温环境下的作用机理。常温下，水泥浆体中微小的 $Mg(OH)_2$ 晶核在 MgO 颗粒表面或其附近的水泥石壁上形成。随后，MgO 中的 $Mg^{2+}$离子逐渐溶解进入溶液中，使得 $Mg(OH)_2$ 晶体发生重结晶并生长，成为宽约 1 μm、厚约 60 nm 的六边形片状晶体。这些晶体相互接触进而交叠形成支架状，晶体与晶体之间、晶体与孔隙壁之间相互挤压，形成膨胀压，扩张硬化水泥浆体的孔隙壁，进而产生宏观体积膨胀。由 $Mg(OH)_2$ 晶体交叠以及微孔隙扩张所增加的孔隙，孔径主要分布在 100~1 000 nm 之间。

在高温高压环境下，MgO 膨胀剂的作用机理与常温下有所不同。在常温下，由于 $Mg^{2+}$的扩散速度以及 $Mg(OH)_2$ 的晶体生长速度均较慢，$Mg(OH)_2$ 晶体主要在 MgO 颗粒表面以及其周边区域内生长，最终形成的 $Mg(OH)_2$ 体积较大，主要是靠扩张水泥浆体中原本存在的微孔隙产生膨胀的；相应地产生的孔隙也较大，可达 100~1 000 nm。在高温环境下，$Mg^{2+}$离子的扩散速度较快，因此不易像常温时在 MgO 颗粒表面以及周边孔隙中富集，而是会分散到较大的范围内，与水泥水化产物雪硅钙石晶簇相互穿插，扩张水泥水化产物晶簇之间的缝隙来产生膨胀。如此形成的孔隙相对较小，仅为 20~80 nm，但孔隙的总体积较大(图 5)。

在常温下，水泥浆体中 MgO 的水化反应较为温和，S 型 MgO 的水化周期长达 1 a，期间生成的 $Mg(OH)_2$ 会利用孔隙水缓慢生长，因此产生的总膨胀率较小，同时对水泥浆体强度的削弱幅度也较低。在高温下，MgO 的水化过程较为剧烈，会在 3 d 内水化完成，因此产生的膨胀率更高[14]，对强度的削弱也更明显。当 MgO 掺量过高(超过 4%)时，$Mg(OH)_2$ 晶体在短时间内的快速生长会破坏硬化水泥浆结构，大幅增加孔隙率，使得外部水分等有害物质大量进入硬化水泥浆内部，使得原本相互胶结的晶态水化产物松散化，造成强度显著降低，对固井作业造成损害。结合图 4 的 XRD 结果可知，对于膨胀量较大的水泥浆(6%S、8%S)，$Mg(OH)_2$ 晶体形成的微孔隙还为雪硅钙石晶簇的进一步生长留出

空间。由于外部水分的进入，硅粉与水泥水化产物进一步反应，消耗硅粉，形成更多的雪硅钙石，这是水化后期 6%S 和 8%S 2 组水泥浆中 $SiO_2$ 消耗殆尽的真实原因。

由上可知，在 150 ℃、20 MPa 的工作环境中，掺适量适当活性的 MgO 膨胀剂，可在对浆体强度影响不大的前提下产生有效膨胀，且后期安定性良好，既不会发生回缩，也不会发生持续膨胀。但当膨胀剂掺量过高(S 型膨胀剂掺量超过 6%)时，不仅浆体强度相对于空白对照组有较大削弱，而且会在水化后期持续膨胀，造成强度持续下降，对固井作业造成不利影响。此外，由于反应温度较高，MgO 的水化速率较快，因此采用 R 型或 M 型 MgO 膨胀剂会使得膨胀能在过短的时间内发挥完毕(图 1)，起不到很好的补偿收缩效果。因此，在 150 ℃、20 MPa 条件下宜使用低活性的 S 型 MgO 膨胀剂，掺量应在 3%左右。

## 3 结论

1) 掺适量适当活性的 MgO 膨胀剂，可在对浆体强度影响不大的前提下有效补偿油井水泥浆在高温高压环境中的收缩。在 150 ℃、20 MPa 下，宜使用低活性的 S 型 MgO 膨胀剂，掺量应控制在 3%左右。

2) 在高温高压环境中，由于 $Mg^{2+}$离子的扩散速度较快，因此会分散到较大范围内，$Mg(OH)_2$ 与水化产物晶簇相互穿插，形成大量 20~80 nm 的孔隙，进而产生体积膨胀。同时，$Mg(OH)_2$ 晶体形成的微孔隙还为雪硅钙石晶簇的进一步生长留出空间，并有助于外部水分的进入，使得硅粉与水泥水化产物进一步反应，消耗硅粉，形成更多的雪硅钙石等水化产物。

**参考文献**:


[1] 顾光伟, 冯竟竟, 刘仍光, 等. MgO 作为油井水泥膨胀剂的研究现状与展望[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(6): 67–72.
GU Guangwei, FENG Jingjing, LIU Rengguang, et al. Drill Fluid Compl Fluid (in Chinese), 2017, 34(6): 67–72.

[2] 刘崇建, 黄宗柏, 徐同台, 等. 油气井注水泥理论与应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001.
LIU Chongjian, HUANG Zongbai, XU Tongtai, et al. Theory and Application of Oil and Gas Well Cementing (in Chinese). Beijing: Petroleum Industry Press, 2001

[3] BONNET A, PATIFIS D. Getting to the root of gas migration[J]. Oilfield Rev, 1996, 8(1): 36–49.

[4] DRECQ P, PARCEVAUX P A. A single technique solves gas migration problems across a wide range condition[Z]. SPE 17629, 1988.

[5] 徐鹏, 邹建龙, 赵宝辉, 等. 油井水泥膨胀剂研究进展[J]. 油田化学, 2012, 29(3): 368–374.
XU Peng, ZOU Jianlong, ZHAO Baohui, et al. Oilfield Chem (in Chinese), 2012, 29(3): 368–374.

[6] YAN Peiyu, QIN Xiao. The effect of expansive agent and possibility of delayed ettringite formation in shrinkage-compensating massive concrete[J]. Cem Concr Res, 2001, 31: 335–337.

[7] YAN Peiyu, ZHENG Feng, PENG Jiang, et al. Relationship between delayed ettringite formation and delayed expansion in massive shrinkage-compensating concrete[J]. Cem Concr Compos, 2004, 26(6): 687–693.

[8] APPAH D, REICHETSEDER P. Practical improvements in CaO-swelling cements[J]. J Petrol Sci Eng, 2002, 36(1/2): 61–70.

[9] 鲍有光. DG-29 膨胀剂的研究与制备[J]. 钻采工艺, 1990, 13(2): 23–27.
BAO Youguang. Drill Prod Technol (in Chinese), 1990, 13(2): 23–27.

[10] 孙凌, 吕容平, 蔡涛. 氮气膨胀剂的研究与应用[J]. 钻井液与完井液, 2006, 23(2): 23–27.
SUN Ling, LV Rongping, CAI Tao. Fluid Compl Fluid (in Chinese), 2006, 23(2): 23–27.

[11] 张景富, 徐明, 闫占辉, 等. 高温条件下 G 级油井水泥原浆及加砂水泥的水化和硬化(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(7): 939–945.
ZHANG Jingfu, XU Ming, YAN Zhanhui, et al. J Chin Ceram Soc, 2008(7): 939–945.

[12] GE Zhuang, YAO Xiao, WANG Xiaojing, et al. Thermal performance and microstructure of oil well cement paste containing subsphaeroidal konilite flour in HTHP conditions[J]. Constr Build Mater, 2018, 172: 787–794.

[13] SPANGLE L B. Expandable cement composition[P]. US 04797159, 1989.

[14] 莫立武. MgO 膨胀剂的微观结构和性能[D]. 南京: 南京工业大学, 2008.
MO Liwu. Nanjing: Nanjing Tech University, 2008.

[15] Cheung P S. Expanding additive for cement composition[P]. US 5942031, 1999.

[16] 姚晓. 油井水泥膨胀剂研究(1)——水泥浆体的收缩与危害[J]. 钻井液与完井液, 2004, 21(4): 52–55.
YAO Xiao. Drill Fluid Compl Fluid (in Chinese). 2004, 21(4): 52–55.

[17] SAIDIN S. A new approach for optimizing cement desigh to eliminate micro-annulus in steam injection wells[C]. International Petroleum Technology Conference, 2008: 12407.

[18] 李东旭, 蒋青青, 岳林锋. 复合膨胀剂对掺矿渣油井水泥性能的影响[J]. 天然气工业, 2006(12): 1–3.
LI Dongxu, JIANG Qingqing, YUE Linfeng. Nat Gas Ind (in Chinese), 2006(12): 1–3.

[19] 李晓岚, 石凤歧, 孙举, 等. 抗高温油井水泥降失水剂的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(3): 4–8.
LI Xiaolan, SHI Fengqi, SUN Ju, et al. Adv Fine Petrochem (in Chinese), 2011, 12(3): 4–8.

[20] CAO Fengze, MIAO Miao, YAN Peiyu. Hydration characteristics and expansive mechanism of MgO expansive agents[J]. Constr Build Mater, 2018, 183: 234–242.