第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200622

比例因子法模拟硅酸盐水泥水化动力学

孙立君[1]，庞学玉[1,2]，郭胜来[1,2]，步玉环[1,2]

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院，山东 青岛 266580；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)

摘 要：对用于模拟水泥水化动力学的比例因子模型进行了总结与扩展，通过等温量热实验数据着重分析了其在模拟养护温度、养护压力、添加剂和搅拌强度等多种因素对水泥水化进程的影响中的应用。结果表明：利用比例因子模型可以计算水泥在某标准条件下的等效龄期；在各种影响因素作用下水泥的累积放热量随等效龄期的演化曲线具有较好的一致性，且每一种影响因素与比例因子之间存在一定的函数关系；用该关系可以模拟各种影响因素对水泥水化动力学的影响。

关键词：比例因子；等温量热；等效龄期；水化动力学；水泥；搅拌强度
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0918–10
网络出版时间：2021–04–12

Simulations of Hydration Kinetics of Portland Cement by Scale Factor Method

SUN Lijun[1], *PANG Xueyu*[1,2], *GUO Shenglai*[1,2], *BU Yuhuan*[1,2]

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;
2. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development (China University of Petroleum (East China)), Ministry of Education, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: A scale factor model for simulating cement hydration kinetics was represented. The application of this model in simulating the influences of factors (*i.e*., curing temperature, curing pressure, chemical additives and mixing intensity) on the cement hydration process based on the experimental data by isothermal calorimetry was described. The results show that the scale factor model can be used to calculate the equivalent age of cement under a standard condition. The cumulative cement hydration heat shows almost the same evolution profile as a function of the equivalent age, and there is a functional correlation between each influencing factor and the scale factor.

Keywords: scale factor; isothermal calorimetry; equivalent age; hydration kinetics; cement; mixing intensity

固井工程是油气井工程施工过程中必不可少的工序之一[1]。固井质量的好坏很大程度上决定着油气井的使用寿命，甚至整个油气开发项目的成败。当前，常规、易采、优质油气资源越来越少，油气资源目标多样化、储层地质条件复杂化等诸多问题使得固井工程面临的挑战越发明显[2]。例如：深井中的高温高压将加快油井水泥水化反应[3–6]，缩短稠化时间[7]，当温度超过一定临界值时还会改变水化产物[8–9]；深水井中浅层的低温环境则会减缓水化反应，影响水泥养护及强度发展[10–11]。此外，油井水泥中使用的各种化学添加剂以及水泥浆的搅拌方式都会对其水化反应产生或多或少的影响。水泥水化程度和水化速率随时间的演变被称为水泥水化动力学，它以水泥的水化过程和驱动机制为分析对象。过去的研究表明，水泥的很多宏观工程性能，如黏度[7]、凝结时间[12–14]、抗压强度[15–16]、水化热[17]、稠化时间[7]、弹性模量等[18]，都与其水化程度有着密不可分的关系。研究油井水泥水化动力学及其影响因素，预测水泥的各种性能随时间发展对于优化固井设计起着非常关键的作用。

收稿日期：2020–08–18。　修订日期：2020–09–27。
基金项目：国家自然科学基金项目(51974352)；中国石油大学(华东)人才引进项目(2018000025)。
第一作者：孙立君(1989—)，男，博士研究生。
通信作者：庞学玉(1982—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–08–18.　**Revised date:** 2020–09–27.
First author: SUN Lijun (1989–), male, Doctoral candidate.
E-mail: b19020018@s.upc.edu.cn
Correspondent author: PANG Xueyu (1982–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: x.pang@upc.edu.cn

油井水泥是硅酸盐水泥的一种，其化学成分与普通建筑水泥差别不大。硅酸盐水泥主要由 4 种熟料相组成，即硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)及铁铝酸四钙(C_4AF)[19]。其中 C_3S 约占水泥总熟料相的 50%~70%(质量分数，下同)[20–21]，其对硅酸盐水泥总的水化反应起着关键作用，因此关于水泥水化机制的研究大多集中在 C_3S 水化上[22–23]。水泥水化过程中的一些物理、化学性质(如累积放热量、化学收缩、非蒸发水含量等)与水泥水化程度近似成线性关系。研究水泥水化动力学的实验方法包括：X 射线衍射(XRD)定量分析法、水化热法、化学收缩法、非蒸发水含量法等[24–26]。除了 XRD 定量分析法可以直接测得水化程度外，其他方法均需要实验拟合或计算得到相关参数与水化程度之间的比例系数。其中，水化热法由于其连续性好且精确度高，是测定硅酸盐水泥水化动力学最常用的方法。

最新的研究表明，由于水泥化学成分及其水化机制的复杂性，目前尚未形成统一被接受的水化动力学模型[27–29]。基于水泥水化机理的水化动力学模型往往相当复杂[30–31]，大大限制了其实际应用，因此，需要更简单的数学模型来描述和量化水泥水化动力学。Pang 等[17,32–35]研究发现，在多种不同养护条件下，水泥水化反应遵循着相对固定的反应机制曲线(由标准化之后的水化速率和水化程度来表示)，各种条件下水化反应的不同之处主要在于总的反应速率，而水化反应速率的不同可以用一个直观的比例因子来表示。基于这一点 Pang 等[32]提出了一种可以在不考虑水泥水化机理详细细节的情况下模拟水泥水化过程中某些物理化学现象(如水化热和化学收缩)随时间变化的比例因子数学模型；该模型通过引进比例因子和偏移时间 2 个参数，可以根据参考条件下的水化动力学实验曲线模拟多种其它不同条件下的水化动力学曲线。该模型的基本原理与建筑水泥中成熟度法(亦称等效龄期法)相似，但其应用范围更广，不仅限于模拟温度条件对水泥的性能影响。

本研究对比例因子模型进行了回顾与总结，通过水化热实验数据着重分析了其在应用于模拟养护温度、养护压力、添加剂、搅拌强度等多种因素对水化动力学的影响。同时通过新的实验数据进一步验证和拓展该模型的应用范围，例如在不同水灰比和更广温度范围内该模型的适用性。新实验数据获取的实验步骤、方法与文献中一致[17,33–36]。

1　理论背景

研究表明，当水化速率绘制为水化程度的函数时，得到的各种测试条件下的水化动力学曲线形状相似，标准化之后几乎重叠[17,31–38]；因此，各种影响因素对水化速率的影响可以大致简化地用一个比例因子 C 来表示。即假设某参考条件下的水泥的水化动力学方程为式(1)：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=f(\alpha) \tag{1}$$

其中：α 为水化程度；t 为水化时间，h。

其它任意条件下的水化动力学方程可以用式(2)来表示:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=C(f(\alpha)) \tag{2}$$

假设参考条件下的水化程度与水化时间的关系如式(3)：

$$\alpha=g(t) \tag{3}$$

那么，任意试验条件下的水化程度与水化时间的关系可以表示为式(4)：

$$\alpha=g(C(t-t_0)) \tag{4}$$

其中：t 为实际水化时间，h；$C(t-t_0)$ 为任意条件转换成参考条件后的等效水化时间，与混凝土等效龄期的概念相似；t_0 为偏移时间，h。偏移时间主要是由于水泥在初始水化阶段(诱导期)和主水化阶段的水化机制不同而造成的，其取值有时为零有时不为零[17]。以上公式的详细推导过程见文献[32]。可以看出，比例因子模型最基本的假定是水泥水化的各种影响因素仅改变反应的速率，而不改变反应的本质。该模型的优势是可以最直观的反应水泥在任意条件下的水化速率与参考条件下水化速率的倍数关系(当水化速率被表示为水化程度的函数时)。

通常，计算比例因子 C 的方法包括：水化速率曲线峰值比值法和最佳拟合法。峰值比值比例因子计算法可以用式(5)表示：

$$C=\frac{\dot{Q}_{\mathrm{p}}}{\dot{Q}_{\mathrm{rp}}} \tag{5}$$

其中：$\dot{Q}_{\mathrm{p}}$ 是任意实验条件下的水化热曲线的峰值所对应的放热速率；$\dot{Q}_{\mathrm{rp}}$ 是参考实验条件下水化热曲线的峰值所对应的放热速率。最佳拟合法则是通过式(3)和式(4)所隐含的坐标转化使任意条件下水化动力学曲线与标准条件下水化动力学曲线达到最佳吻合，来估计不同实验条件下的比例因子。关于这两种方法的详细介绍和对比见文献[34]。

当该模型用于模拟不同温压条件下水化动力学时，比例因子 C 可以用式(6)表示：

$$C=\exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r}-\frac{1}{T}\right)+\left(\frac{\Delta V^*}{R}\left(\frac{P_r}{T}-\frac{P}{T}\right)\right)\right) \quad (6)$$

其中：T_r 为参考条件养护温度，K；T 为任意条件养护温度，K；P_r 为参考(标准)条件养护压力，Pa；P 为任意条件养护压力，Pa；E_a 为表观活化能，J/mol；ΔV^* 为表观活化体积，m^3/mol；R 是气体常数，8.314 J/(mol·K)。

比例因子模型也可以用来模拟其他影响因素对水泥水化动力学的影响，只要这些因素主要改变水泥的水化速率，而不影响或者较少影响其反应本质。例如，比例因子模型可以用来模拟化学添加剂对水泥水化动力学的影响，这时比例因子 C 可以用式(7)表示：

$$C(c_A\rightarrow c_B)=\frac{f(c_B)}{f(c_A)} \quad (7)$$

其中：c_A 和 c_B 分别为试验 A 和试验 B 中添加剂的浓度。$f(c_A)$和 $f(c_B)$为根据实验数据所得的经验函数。

Juilland[39]等发现水泥浆搅拌时剪切强度会影响其水化速率，比例因子模型也可用来模拟搅拌强度对水泥水化动力学的影响，此时比例因子 C 可以表示为式(8)：

$$C(r_A\rightarrow r_B)=\frac{f(r_B)}{f(r_A)} \quad (8)$$

其中：r_A 和 r_B 分别为试验 A 和试验 B 制备水泥浆时的搅拌速率，r/min。$f(r_A)$和 $f(r_B)$同样为根据实验数据所得的经验函数。

比例因子代表的是某种影响因素对水泥水化速率的改变程度，而水泥中各种熟料对该影响因素的敏感程度必然有所不同，最精确的模型应当为每种熟料分别计算比例因子，例如可以借助实时 XRD 定量分析法[38]；但由于单种熟料的水化动力学曲线很难精确测得，常规的比例因子模型是一种平均化的近似模型。这种情况下，当所考虑的影响因素变化较大时，各种熟料的不同敏感程度显现的越发明显，比例因子模型的误差也将随之增大。模型的具体适用条件要根据应用时所能接受的误差来判断；从经验上来讲，比例因子不大于 4 时，其模型预测准确度通常较高。

2 模型应用

2.1 模拟养护温度对水泥水化动力学的影响

养护温度对水泥基材料早期性能的发展起着重要的作用。图 1 以 A 级油井水泥(净浆，即仅由水和水泥干粉混合而成，水灰比为 0.46)为研究对象，展示的是不同养护温度下(25~60 ℃)的累积放热量随时间的演化。可以看出，随着养护温度的升高水泥累积放热量增大，说明较高的应用温度使水泥早期水化速率加快，升温会诱导更快的动力学化学现象(如：快速溶解、成核和沉淀)[4,40–41]。

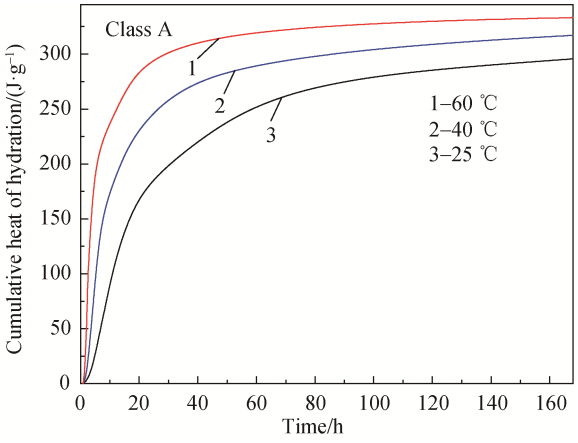


图 1 养护温度对水泥累积放热量演化的影响

Fig. 1 Effect of curing temperature on cumulative heat evolution of cement

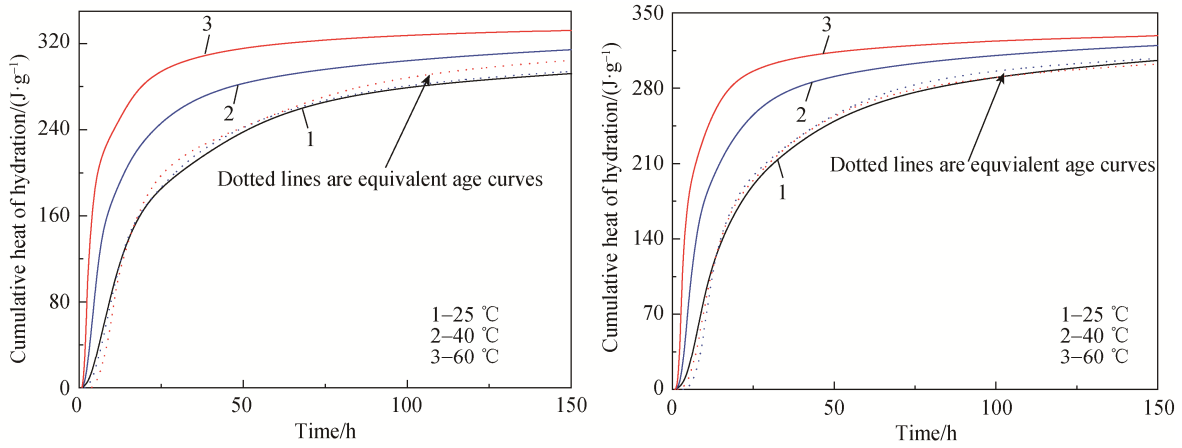
采用最佳拟合法计算比例因子[33]，分别将 A 级水泥(水灰比为 0.46，净浆)和 G 级水泥(水灰比为 0.44，净浆)的等温量热数据重新处理，结合式(4)绘制不同养护温度在 25 ℃时累积放热量的等效龄期演化曲线，如图 2 所示。可以看出，对于这两种类型的水泥，各种养护温度下基于等效龄期的水泥水化动力学曲线一致性较好，尤其是 40 ℃曲线转换为等效龄期之后几乎与 25 ℃标准曲线重叠；但随着养护时间的增长，较高养护温度(60 ℃)情况下曲线出现一定的偏离。这可能是由于水泥化学成分复杂，各种熟料相对温度的敏感程度不同所致。值得注意的是：关于等效龄期演化以及预测分析的数据图中实线和虚线分别代表实际测量实验数据曲线和等效龄期演化曲线或者预测曲线，且同一影响因素作用下水化动力学曲线采用同一颜色的线条绘制。

由式(6)可知，水泥表观活化能可以通过不同养护温度对应的比例因子计算得到。即相同养护压力、不同养护温度下的水泥水化表观活化能可以通过公式(9)得到，

$$C(T_r-T,\ P)=\exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r}-\frac{1}{T}\right)\right) \quad (9)$$

过去的研究表明，水泥水化的表观活化能可能随温度区间的变化而变化[17,34]。当温度跨度不大时，可以近似认为表观活化能为一常数并利用

多个温度点对应的比例因子结合线性回归法计算得到。利用该方法计算得到 A 级和 G 级水泥在25～60 ℃区间内的表观活化能分别为 35.6 kJ/mol 和 32.6 kJ/mol。



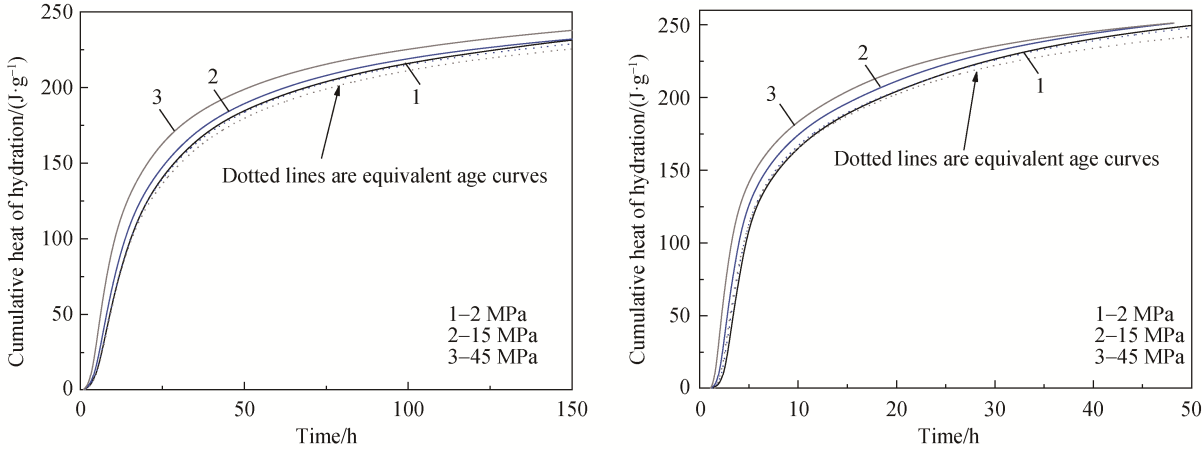
(a) Class A　　(b) Class G

图 2　以 25 ℃为标准，养护温度对 A 级水泥和 G 级水泥累积放热随等效龄期演化曲线的影响

Fig. 2　Effect of curing temperature on cumulative heat evolution of Class A cement and Class G cement with equivalent age (With reference to 25 ℃)

2.2　模拟养护压力对水泥水化动力学的影响

根据 H 级水泥(净浆，水灰比为 0.38)在 25 ℃和 60 ℃不同养护压力(2~45 MPa)下的等温量热数据，通过峰值比值法计算比例因子 C[17]，并绘制以 2 MPa 作为标准条件的累积热量等效龄期演化曲线，如图 3。可以看出，随着养护压力的升高，两种养护温度条件下水泥水化累积放热量均更高；对于以 2 MPa 为参考标准的累积放热量随等效龄期演化的水化动力学曲线而言，所有不同试验压力下的水泥水化动力学曲线均具有很好的一致性，特别是较小压力区间内的曲线吻合度更好，这与不同养护温度下的测试结果一致。



(a) 25 ℃　　(b) 60 ℃

图 3　以 2 MPa 为标准，养护压力对累积放热随等效龄期演化曲线的影响

Fig. 3　Effect of curing pressure on cumulative heat evolution of cement with equivalent age (With reference to 2 MPa)

同样地，由式(6)可知，表观活化体积可以通过不同养护压力下对应的比例因子计算得到。即相同养护温度、不同养护压力下的水泥水化表观活化体积可以通过式(10)得到，

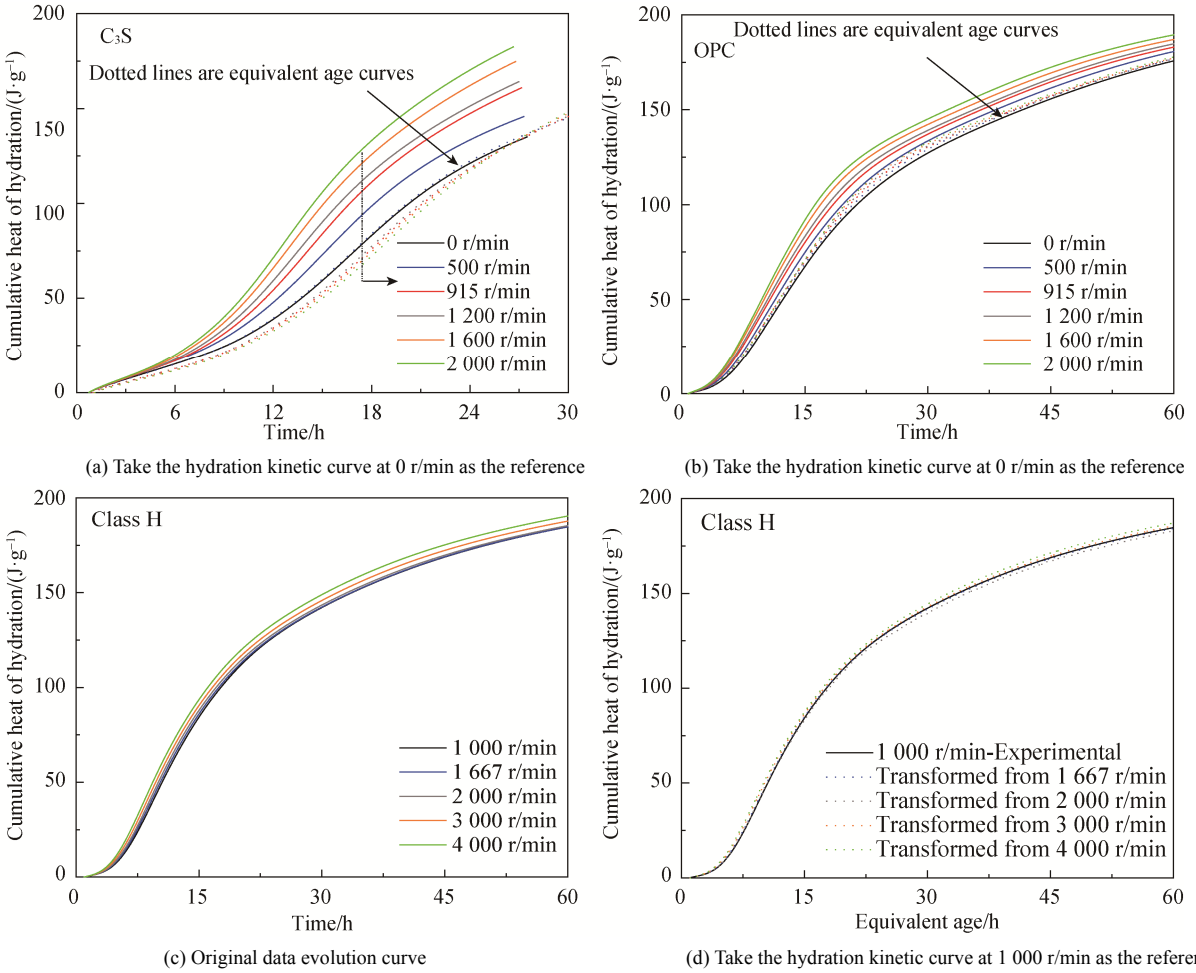
$$C(T,P_r-P)=\exp\left(\frac{\Delta V^*}{R}\left(\frac{P_r}{T}-\frac{P}{T}\right)\right) \tag{10}$$

当近似认为水泥水化表观活化体积为常量时，可以通过线性回归法计算 Lafarge H 级水泥在不同养护条件下的表观活化体积，得到在 2~45 MPa 压力区间内 25 ℃时为–23.30 cm^3/mol，60 ℃时为–20.50 cm^3/mol。

2.3　模拟搅拌强度对水泥水化动力学的影响

水泥基材料在拌浆过程中的搅拌强度可能会影响其水化速率。油井水泥相关国际及国内标准规定拌浆时需采用固定的搅拌速率和搅拌时间，即先

在 4 000 r/min 下搅拌 15 s, 后在 12 000 r/min 下搅拌 35 s[42]。Juilland 等[39]研究了不同剪切速率(包括手动搅拌和机械搅拌)对 C_3S 和普通硅酸盐水泥(OPC)水化动力学的影响。采用类似的实验方法分析了搅拌速率对 H 级水泥水化动力学的影响，搅拌时间为 2 min。最后利用峰值比值法计算比例因子 C，结合公式(4)对以上数据进行分析，并绘制不同搅拌强度下的累积放热随等效龄期(在手动搅拌时，速率设为 0 r/min)的演化曲线,如图 4。结果表明，3 种不同类型的水泥均随着搅拌强度的升高累积放热量增大；从影响强度来讲，C_3S>OPC>H 级油井水泥。对于累积热量随等效龄期演化的水化动力学曲线而言，不同搅拌强度下水化动力学曲线具有很好的一致性；因此，比例因子模型可以很好地模拟搅拌强度对各种水泥基材料水化动力学的影响。相比而言，OPC 和 Lafarge H 级水泥的等效龄期曲线吻合效果更好。



(a) Take the hydration kinetic curve at 0 r/min as the reference

(b) Take the hydration kinetic curve at 0 r/min as the reference

(c) Original data evolution curve

(d) Take the hydration kinetic curve at 1 000 r/min as the reference

图 4　搅拌强度对不同类型水泥累积放热随等效龄期演化的影响

Fig. 4　Effect of mixing intensity on cumulative heat evolution of cement with equivalent age

图 5 为不同类型水泥比例因子与搅拌强度的拟合曲线。比例因子与搅拌强度之间的关系可以用式(11)~式(13)表示：

$$C_{C_3S}=0.248\frac{r}{1\,000}+1\,(R^2=0.98) \tag{11}$$

$$C_{OPC}=0.115\frac{r}{1\,000}+1\,(R^2=1) \tag{12}$$

$$C_{H}=0.023\,4\frac{r}{1\,000}+1\,(R^2=0.98) \tag{13}$$

2.4　模拟添加剂对水泥水化动力学的影响

水泥材料中通常需要添加各种添加剂对其进行改性以满足现场应用要求，这其中对其水化速率影响最为显著的是促凝剂和缓凝剂。促凝剂主要用于缩短水泥的凝结时间，以提高水泥基材料的早期强度，特别是在低温养护条件下。常见的氯化物促凝剂有 $CaCl_2$、NaCl、KCl。缓凝剂主要用于延长水泥的凝结时间，提高混凝土长期运输和长封段固井的可泵性。目前广泛使用的缓凝剂有无机和有机 2 大类。其中蔗糖(sucrose)是油井水泥出色的缓凝剂。利用 2 种不同氯化物促凝剂($CaCl_2$、NaCl)作用下 H 级水泥的等温量热数据[35]以及蔗糖作用下

阿克苏 G 级油井水泥的等温量热数据，采用峰值比值法来计算比例因子并模拟促凝剂及缓凝剂浓度对水泥水化动力学的影响。

图 6 为以养护温度为 15 ℃为例，各种不同促凝剂加量下水泥的实际累积放热曲线以及根据比例因子法计算的等效龄期演化曲线。在图 6 中分别以无 $CaCl_2$ 添加以及无 NaCl 添加(即净浆)的水化动力学曲线为参照条件。从试验结果可以看出，所有掺量下的累积放热量随等效龄期演化的水化动力学曲线具有很好的一致性，特别是在水化早期。目前各种氯化物促凝剂的作用机理尚不十分明确，但显然 $CaCl_2$ 的促凝效果远高于 NaCl；当 $CaCl_2$ 加量较高时(≥0.47 mol/L)，其等效龄期水化动力学曲线与参照条件在水化后期会出现较大偏离。这一方面是因为各种熟料对促凝作用的敏感程度不同(与温度的影响类似)，另一方面是因为促凝剂的加入会一定程度上改变水化产物的组成[35]。

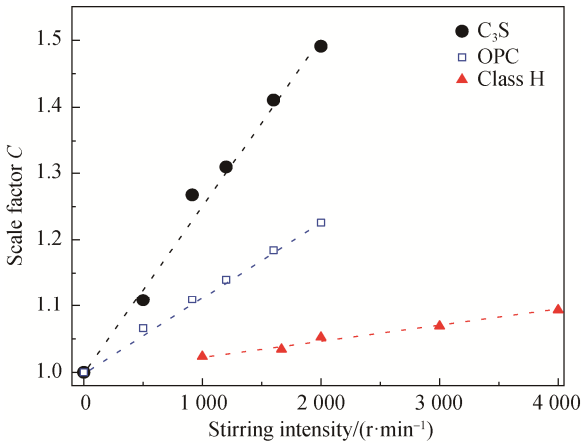
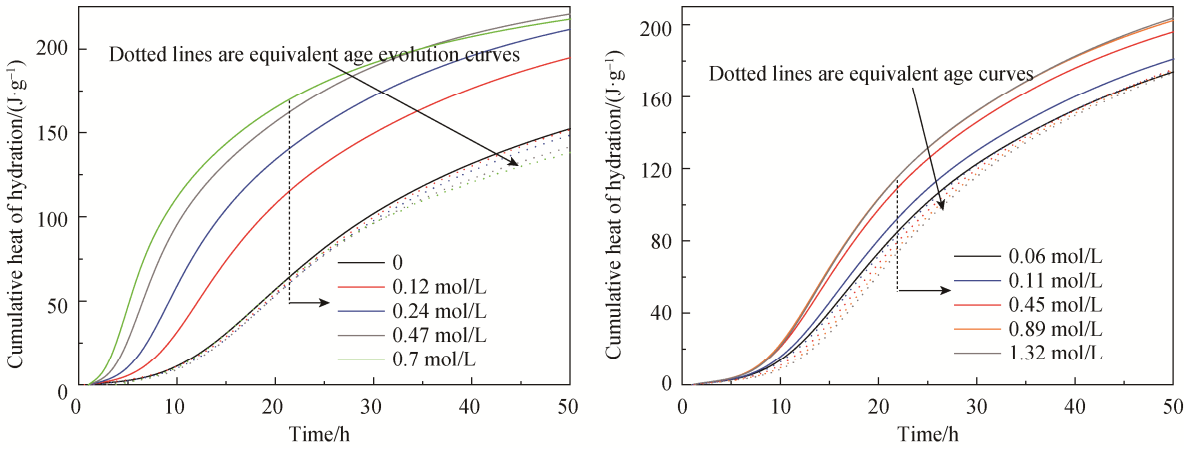


图 5　搅拌强度对比例因子的影响

Fig. 5　Effect of stirring intensity on scale factor



(a) 15 ℃-$CaCl_2$　　(b) 15 ℃-NaCl

图 6　不同浓度促凝剂对水泥累积放热随等效龄期演化的影响

Fig. 6　Effect of accelerator concentration on cumulative heat evolution of cement with equivalent age

图 7 为以养护温度为 75 ℃为例，不同蔗糖加量下水泥的实际累积放热曲线以及根据比例因子法计算的等效龄期演化曲线。在这个试验中以无蔗糖掺加的水泥浆(配方接近净浆，水灰比为 0.4)的水泥水化动力学曲线为参照。可以看出，所有掺量下的累积放热量随等效龄期演化的水化动力学曲线具有很好的一致性，特别是在水化早期；但随着蔗糖掺量的增加及时间的延长，曲线的吻合度会变差。同样地，这可能是因为蔗糖的加入会一定程度上改变油井水泥后期水化机制。

不管对于 $CaCl_2$、NaCl 还是蔗糖，可以结合广义比例因子模型来预测同一水泥在不同添加剂掺量下的水化动力学曲线。因此，比例因子和化学添加剂浓度之间必然存在某种联系。分别以 15 ℃下

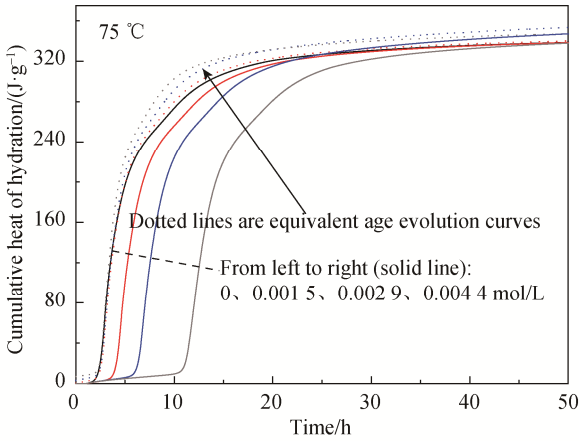
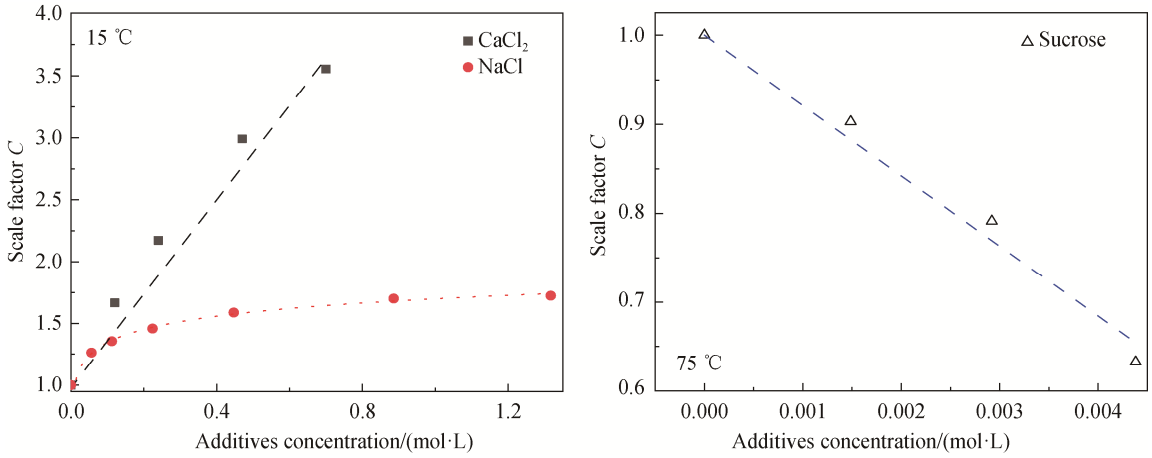


图 7　不同浓度蔗糖对水泥累积放热随等效龄期演化的影响

Fig. 7　Effect of sucrose concentration on cumulative heat evolution of cement with equivalent age

$CaCl_2$、NaCl 掺入 H 级水泥(水灰比为 0.38，净浆)以及 75 ℃下蔗糖掺入阿克苏 G 级水泥(水灰比为 0.40，净浆)为例，图 8 显示的是各种化学添加剂浓度和比例因子的拟合曲线。从图 8 可以进一步看出 $CaCl_2$ 的促凝效果与 NaCl 完全不同，前者与加量的关系为近似线性，后者为对数函数，其具体机理需要进一步研究。比例因子与 3 种添加剂浓度之间的函数关系可以用式(14)~式(16)表示：



(a) (b)

图 8 化学添加剂浓度对比例因子的影响

Fig. 8 Effect of chemical additives concentration on the scale factor

$$C_{CaCl_2} = 3.94c + 1, R^2 = 0.995 \quad (14)$$

$$C_{NaCl} = 0.154 \ln c + 1.70, \quad c > 0.01\ \text{mol/L}, R^2 = 0.994 \quad (15)$$

$$C_{sucrose} = -78.93c + 1, R^2 = 0.98 \quad (16)$$

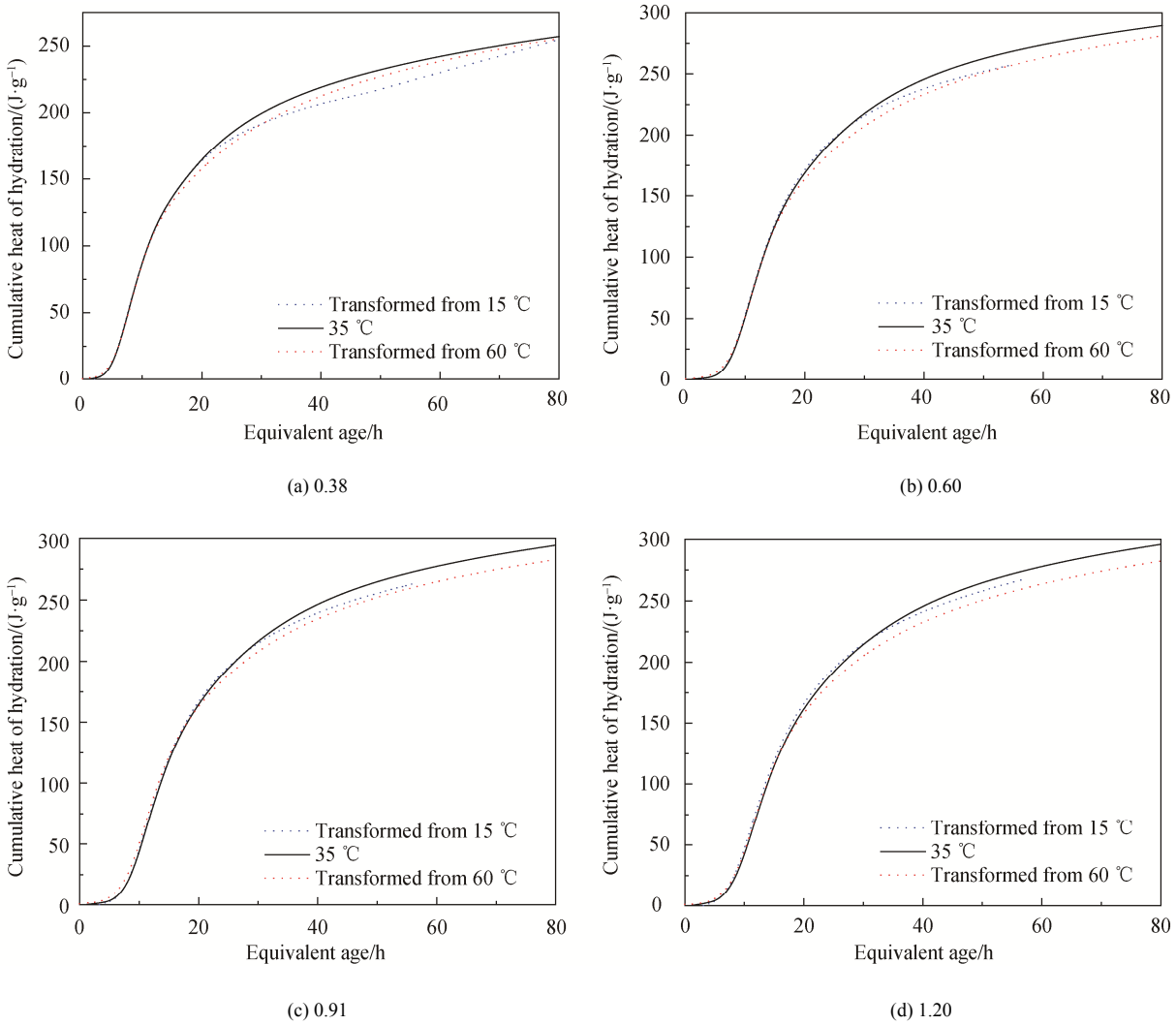
2.5 不同水灰比对模型适用性的影响

图 9 为 4 种不同水灰比配方 H 级水泥在 3 种不同养护温度下的等效龄期曲线。选择以 35 ℃养护温度下的水泥水化动力学曲线为参考标准，采用峰值比值法计算比例因子及等效龄期。可以看出，不同水灰比水泥配方在不同养护温度影响下的等效龄期水化动力学曲线均具有较好的一致性，这说明模型对于不同水灰比仍然具有较好的适用性。需要注意的是，由于水泥浆中水含量过多会使沉降稳定性变差，为保证测试结果的准确性需要向其中加入不同含量的定优胶(一种水溶性生物聚合物)，水灰比从低到高依次加入 0、0.15%、0.2%、0.3%。

2.6 更广温度范围模型适用性验证

图 10 为是养护温度(15~87 ℃)对新疆阿克苏 G 级油井水泥(水灰比为 0.3)水化动力学的影响。图 10a 展示的是标准化后放热速率与累积放热量的曲线(称为水化机制曲线)。可以看出，除了 87 ℃之外不同养护温度作用下的曲线形状基本相似且一致性很好；87 ℃时在主水化峰后出现第 2 个峰，这可能是由于高温下 C_4AF 反应加快所致(主峰主要来自于 C_3S 水化热)。图 10b 展示的是，在 30 ℃参考条件下，结合公式(4)绘制的不同养护温度影响下累积放热量的等效龄期演化曲线。由于 87 ℃峰形变化较大，比例因子计算时只能采用最佳拟合法，其它温度条件下峰值法和最佳拟合法基本吻合。从实验结果可以看出，在水泥水化早期(＜40 h)，各个养护温度下的累积放热曲线一致性较好，但随着养护时间的增长，较高养护温度下的一致性变差，整个水化反应期内(＜7 d)，较低养护温度下各曲线吻合更好。

图 11 以阿克苏 G 级油井水泥(水灰比为 0.3)为例，进一步研究参考温度与预测温度区间跨度大小(温差)对模型预测准确性的影响。图 11a 均以 30 ℃条件下的水化动力学曲线为参考，来预测其他养护温度下水化动力学曲线。从图 11 可以看出随着温度区间跨度的增大，预测曲线与实际测量曲线的吻合性越来越差。图 11b 显示的是小温度区间跨度内(约 15 ℃)的分析结果(即用相邻温度测试曲线，以温度略高的水化曲线为参考预测另一条曲线)。从图 11 可以看出，在小温差下预测的水化动力学曲线与实际测量实验结果具有更好的一致性。此外，Pang 等[43]最新的研究发现，通过采用变温条件下水化动力学曲线为参考，应用比例因子模型可以准确预测 H 级油井水泥在 15~80 ℃区间内的水化曲线(误差在 3%以内)。



Take the hydration kinetic curve at 35 ℃ as the reference.

图 9　不同养护温度对不同水灰比水泥累积放热量随等效龄期演化的影响(以 35 ℃的水化动力学曲线为参考)

Fig. 9　Effect of curing temperature on cumulative heat evolution of cement with different water-to-cement ratio with equivalent age

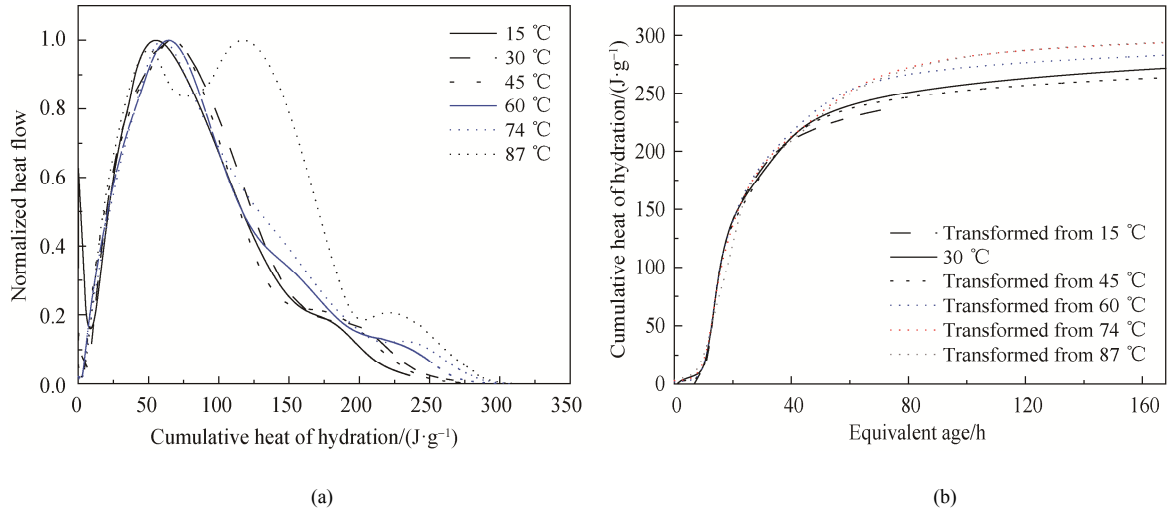
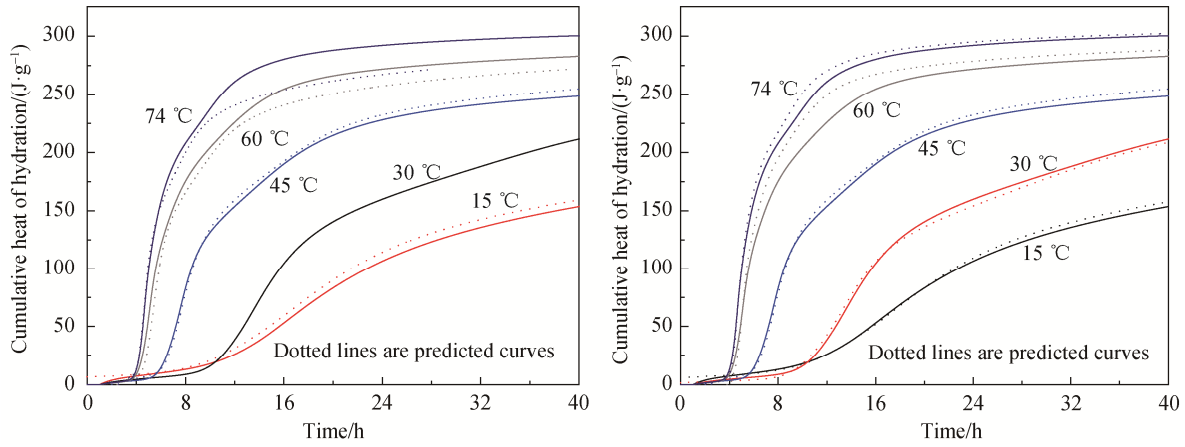


图 10　养护温度对阿克苏 G 级水泥水化动力学的影响

Fig. 10　Effect of curing temperature on hydration kinetics of Akesu Class G cement



(a) 30 ℃ as the reference　　(b) Adjacent temperature as the reference

图 11　不同温度跨度对水化动力学预实曲线的影响

Fig. 11　Effects of different temperature spans on hydration kinetics: predicted vs. measured curves

3　结论

1) 养护温度和压力与比例因子之间的关系可以用化学动力学相关公式来表示，即用表观活化能来衡量温度的影响，用表观活化体积来衡量压力的影响。

2) 衡量剪切速率的影响时，比例因子与机械搅拌时的转速成近似线性关系。

3) 衡量添加剂的影响时，比例因子与 $CaCl_2$ 浓度、蔗糖浓度成近似线性关系，与 NaCl 浓度之间的关系则可以用自然对数函数来表示。

4) 比例因子模型适用于各种不同水灰比配方及各种养护条件，但由于水泥成分及水化反应的复杂性，比例因子模型在较小区间内(即各种影响因素变化范围小时)精确度更高。

参考文献:

[1] 张景富. G 级油井水泥的水化硬化及性能[D]. 浙江大学, 2001.
ZHANG JingFu. Hydration, hardening and properties of class G oil well cement(in Chinese, dissertation). Zhejiang University, 2001.

[2] 刘硕琼, 齐奉忠. 中国石油固井面临的挑战及攻关方向[J]. 石油钻探技术, 2013, 41(6): 6–11.
LIU ShuoQiong, QI Fengzhong. Petrol Drill Tech(in Chinese), 2013, 41(6): 6–11.

[3] PANG X, MEYER C, FUNKHOUSER G P, et al. An innovative test apparatus for oil well cement: In-situ measurement of chemical shrinkage and tensile strength[J]. Constr Build Mater, 2015, 74: 93–101.

[4] BRESSON B，MEDUCIN F，ZANNI H，et al. Hydration of tricalcium silicate (C_3S) at high temperature and high pressure[J]. J Mater Sci, 2002, 37: 5355–5365.

[5] ZHANG Y, BOUILLON C, VLASOPOULOS N, et al. Measuring and modeling hydration kinetics of well cements under elevated temperature and pressure using chemical shrinkage test method[J]. Cem Concr Res, 2019, 123: 105768–105768.

[6] MA S, KAWASHIMA S. A rheological approach to study the early-age hydration of oil well cement: Effect of temperature, pressure and nanoclay[J]. Constr Build Mater, 2019, 215: 119–127.

[7] SCHERER G W, FUNKHOUSER G P, et al. Effect of pressure on early hydration of class H and white cement[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 845–850.

[8] BU Y, DU J, GUO S, et al. Properties of oil well cement with high dosage of metakaolin[J]. Constr Build Mater, 2016, 112: 39–48.

[9] GE Z, YAO X, WANG X, 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.

[10] SORIANO L, MONZÓ J, BONILLA M, et al. Effect of pozzolans on the hydration process of portland cement cured at low temperatures[J]. Cem Concr Res, 2013, 42: 41–48.

[11] BU Y, HOU X, WANG C, et al. Effect of colloidal nanosilica on early-age compressive strength of oil well cement stone at low temperature[J]. Constr Build Mater, 2018, 171: 690–696.

[12] PINTO R C A, HOVER K C. Application of maturity approach to setting times[J]. ACI Mater J, 1999, 96: 686–691.

[13] GARCIA A, CASTRO-FRESNO D, POLANCO J A. Maturity approach applied to concrete by means of Vicat tests[J]. ACI Mater J, 2008, 105(5): 445–450.

[14] ZHANG J, WEISSINGER E A, PEETHAMPARAN S, et al. Early hydration and setting of oil well cement[J]. Cem Concr Res, 2010, 40: 1023–1033.

[15] KJELLSEn K O, R.J. Detwiler R J, O.E. Gjorv O E. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures[J]. Cem Concr Res, 1991, 21: 179–189.

[16] ASTM C1074, Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

[17] PANG X, JIMENEZ W C, IVERSON B J. Hydration kinetics modeling of the effect of curing temperature and pressure on the heat evolution of oil well cement[J]. Cem Concr Res, 2013, 54: 69–76.

[18] KRAUSS M, KARIM H. Determination of initial degree of hydration

for improvement of early-age properties of concrete using ultrasonic wave propagation[J]. Cem Concr Compos, 2006, 28: 299–306.

[19] PARROTT L J, GEIKER M, GUTTERIDGE WA, et al. Monitoring Portland cementhydration: comparison of methods[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(9): 19–26.

[20] RIDI F, FRATINI E, BAGLIONI P. Cement: A two thousand year old nano-colloid[J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 357(2): 255–264.

[21] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances inunderstanding hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 38–56.

[22] ZHANG Z, LIU Y, HUANG L, et al. A new hydration kinetics model of composite cementitious materials, part 1: Hydration kinetic model of Portland cement[J]. JAm Ceram Soc, 2020, 103(3): 1970–1991.

[23] 闫培渝, 张增起. 复合胶凝材料的水化硬化机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1066–1072.
YAN Peiyu, ZHANG Zengqi. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1066–1072.

[24] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 274–281.
KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 274–281.

[25] PETERSON V K, NEUMANN D A, LIVINGSTON R A. Hydration of cement: Theapplication of quasielastic and inelastic neutron scattering[J]. Physica B: Condensed Matter, 2006, 385: 481–486.

[26] HESSE C, GOETZ-NEUNHOEFFER F, NEUBAUER J. A new approach in quantitativein-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydrationreactions[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(1): 123–128.

[27] XIE T, BIERNACKI J J. The origins and evolution of cement hydrationmodels[J]. Comput Concr, 2011, 8(6): 647–675.

[28] THOMAS J J, BIERNACKI J J, BULLARD JW, et al. Modeling and simulation ofcement hydration kinetics and microstructure development[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1257–1278.

[29] SCRIVENER K, OUZIA A, JUILLAND P, et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105823.

[30] BIERNACKI J J, XIE T. An advanced single particle model for C_3S and alitehydration[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(7): 2037–2047.

[31] PANG X, MEYER C. Modeling cement hydration by connecting a nucleation and growth mechanism with a diffusion mechanism. Part II: Portland cement paste hydration[J]. Sci Eng Compos Mater, 2016, 23(6): 605–615.

[32] PANG X, MEYER C, DARBE R, et al. Modeling the effect of curing temperature and pressure on cement hydration kinetics[J]. ACI Mater J, 2013, 110(2): 137–148.

[33] PANG X, MEYER C. Cement chemical shrinkage as measure of hydration kinetics and its relationship with nonevaporable water[J]. ACI Mater J, 2012, 109(3): 341–352.

[34] PANG X, BENTZ D P, MEYER C, et al. A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry[J]. Cem Concr Compos, 2013, 39: 23–32.

[35] PANG X, BOUL P, JIMENEZ W C. Isothermal calorimetry study of the effect of chloride accelerators on the hydration kinetics of oil well cement[J]. Constr Build Mater, 2015, 77: 260–269.

[36] PANG X, OTIENO PA, FUNKHOUSER G P, et al. Modeling the effect of curing pressure on the viscosity evolution of oilwell cement[C]//Paper AADE-14-FTCE-06 presented at the 2014 AADE Fluid Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 2014, 4: 15–16.

[37] PANG X, BENTZ D P, MEYER C. Modeling cement hydration kinetics using the equivalent age concept[C]//Proceedings of the 3rd International Symposium on Ultra-High Performance Concrete and Nanotechnology for High-Performance Construction Materials, Kassel, Germany, 2012, 3: 7–9.

[38] PANG X. A generalized scale factor model for Portland cement hydration[C]//The 4th RILEM International Symposium on Concrete Modelling, 2014.

[39] JUPE A C, WILKINSON A P, FUNKHOUSER G P, et al. Oil-well cement and C_3S hydration under high pressure as seen by in situ X-ray diffraction, temperatures ≤80 °C with no additives[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(5): 1591–1597.

[40] LERCH W, FORD C L. Long-time study of cement performance in concrete[C]. J Proceed, 1948, 44(4): 745–796.

[41] ESCALANTE-GARCIA J I. Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(11): 1883–1888.

[42] API Recommended Practice 10B-2—2013 Recommended Practice for Testing Well Cements[S]. American Petroleum Institute, 2013.

[43] PANG X, JIMENEZ W C, SINGH J. Measuring and modeling cement hydration kinetics at variable temperature conditions[J]. Constr Build Mater, 2020, 262: 120788.