

高温油气井不同工况下低密度固井水泥长期性能演变规律

李 扬^{1,2}, 庞学玉^{1,2}, 于永金³, 刘慧婷³, 郭胜来^{1,2}, 汪海阁³, 吕开河^{1,2}, 孙金声^{1,2}

(1. 深层油气全国重点实验室, 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 3. 中国石油工程技术研究院有限公司, 北京 102206)

摘 要: 井下高温高压环境会造成固井水泥的长期强度衰退, 对井筒完整性构成重大风险。本工作探讨了不同高温工况下, 低密度加砂固井水泥在 180 °C 长期养护下的性能(抗压强度、杨氏模量、渗透率和孔隙结构)的演变。结果表明, 常规高水灰比的低密度水泥在高温条件下(180 °C)直接成型, 并在养护时出现非常明显的力学性能衰退及孔隙粗化, 而在 80 °C 低温预养护成型 180 °C 长期养护过程中力学性能非常稳定。通过加入空心玻璃微珠降低水灰比, 可以显著提升低密度水泥早期强度; 然而 2 种养护方式下含有空心玻璃微珠的配方均出现较为明显的强度衰退, 且高温直接成型条件下衰退更为严重。热重和 X 射线衍射分析表明, 180 °C 高温成型的养护条件下, 随养护时间增加, 无定型水化产物与雪硅钙石向其他晶体相的转化, 且水化产物热重分解峰变化比较明显, 此为水泥强度衰退的主要原因。相比之下, 在 80 °C 成型后再经过 180 °C 长期养护, 无定型水化产物与雪硅钙石含量随养护时间增加均十分稳定, 此为水泥强度稳定的主要原因。

关键词: 高温高压; 强度衰退; 玻璃微珠; 硅砂; 低密度

中图分类号: TE256 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2843-14

网络出版时间: 2026-05-11



随着深层油气逐渐成为中国油气田勘探开发的主战场, 中国油气井钻井深度也不断向深层、超深层迈进^[1]。高温深井的井筒完整性失效非常普遍, 最主要的原因便是井下的高温环境下固井水泥会发生强度衰退, 难以确保水泥环长期有效封隔井眼环空^[2-3]。井筒完整性失效轻则影响产量, 重则会造成井眼报废。因此, 钻成深井井眼之后如何对其进行长期有效封固, 是保障深层油气资源安全高效开发的关键技术之一。

目前行业内通用的解决强度衰退的方法是在水泥中添加硅砂^[4-5]。然而最新研究表明, 在 200 °C 养护条件下, 即使添加了硅砂, 水泥仍会出现明显的强度衰退^[3, 6]。迄今为止, 有关水泥强度衰退的研究已经持续了半个多世纪。然而, 之前大多数研究都采用了将水泥先低温先固化(预固化), 再进行高温养护的方式^[7-9]。这种养护方式可以模拟注蒸汽井和稠油热采井, 同时也适用于模拟高温井上部井段工况, 即水泥在低温环境下固化成型, 在高温油气生

产过程长期面临高温环境(图 1 中 B 点)。在高温井下部井段, 固井水泥面临的环境通常更加苛刻, 水泥通常直接在高温条件下固化并会长期暴露在高温环境中(图 1 中 A 点)。

文献调研发现, 加砂固井水泥在高温井上部井段工况(水泥低温成型高温养护), 其长期力学性能通常比较稳定^[9-12]。对于高温井下部井段工况, 庞学玉^[3]与程国东等^[13]发现加砂固井水泥直接在 200 °C 凝固并养护时, 其长期强度衰退幅度甚至可达 80%; 与此同时, 水泥的渗透率也会呈现数量级的增长, 微观结构严重粗化。目前尚缺少对水泥低温固化高温养护与高温直接固化这两种养护方式的对比研究^[9, 14]。此外, 尽管人们普遍认为低密度水泥在高温条件下会出现更严重的强度衰退, 但目前国内外有关低密度固井水泥的长期高温强度衰退研究较少, 而且仅有的少数研究主要探讨短期养护^[15-19], 30 d 以上中长期研究十分少见。

收稿日期: 2025-11-14。 修订日期: 2025-12-02。

基金项目: 国家自然科学基金(52288101); 中国石油大学(华东)深层油气全国重点实验室自主研究课题(SKLD0G2024-ZYTS-11)。

第一作者: 李 扬(1997), 男, 博士研究生。

通信作者: 庞学玉(1982), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-14. Revised date: 2025-12-02.

First author: LI Yang (1997-), male, Doctoral candidate.

E-mail: lyangupc@163.com

Correspondent author: PANG Xueyu (1982-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: x.pang@upc.edu.cn

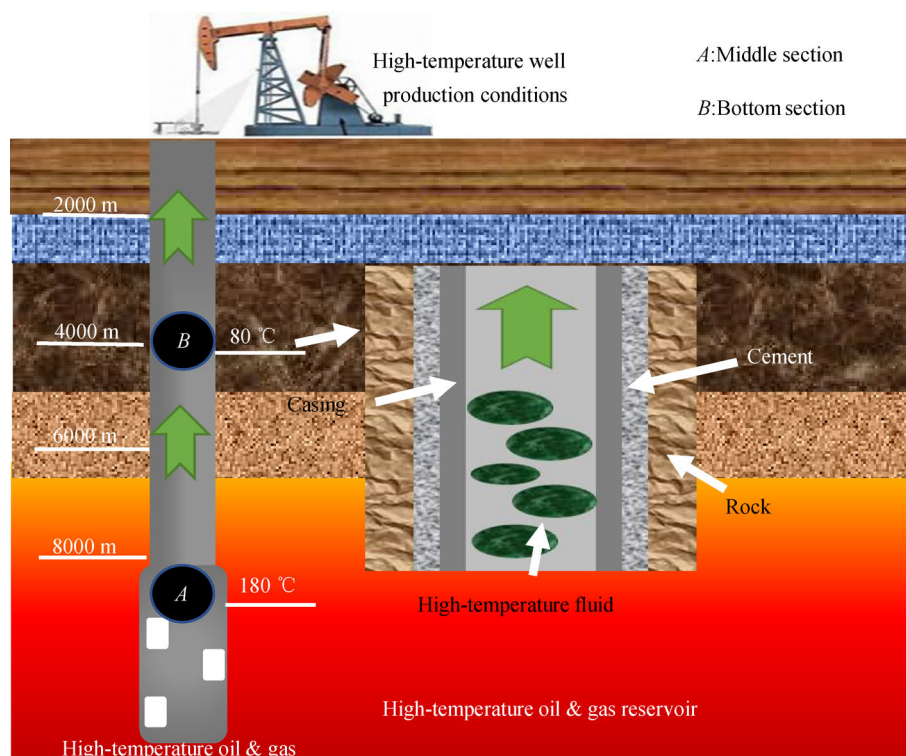


图1 高温井生产工况

Fig. 1 Production conditions of high-temperature wells

基于当前研究存在的问题,本工作系统研究了在不同高温工况下(即高温井下部井段工况和上部井段工况),低密度固井水泥的长期高温性能演变规律及机制。共设计了6套低密度水泥浆配方,并针对其同时开展模拟高温井上部井段工况(水泥在80 °C固化2 d,再进行180 °C长期养护)与模拟高温井下部井段工况(水泥直接在180 °C固化并养护)长期养护实验。评价了180 °C条件下养护2、30 d和90 d的水泥石宏观力学性能,并结合X射线衍射(XRD)、压汞孔隙度(MIP)、热重(TG)等手段,分析了2种高温工况下低密度水泥在180 °C的强度演化机理。

1 实验

1.1 原材料

本工作所用的原材料包括胜维G级固井水泥、空心玻璃微珠、微硅和硅砂,以及各种商业化的高温固井外加剂。表1汇总了主要原材料粒径及密度等参数,表2列出了主要材料的氧化物含量(通过X射线荧光光谱测定),可见硅砂的主要成分为二氧化硅,而玻璃微珠的主要成分为硅酸钙。主要原材料的粒度分布如图2所示,空心玻璃微珠SEM照片如图3所示。

表1 粒径和密度

Table 1 Particle size and density

Materials	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
Cement	1.245	14.775	49.107	3.17
Silica sand	2.071	14.190	42.307	2.62
Glass Microspheres	25.700	45.800	94.900	0.38

D_{10} , D_{50} , and D_{90} indicate the particle sizes at which 10%, 50%, and 90% of the sample are smaller, respectively. ρ is density.

表2 材料的氧化物质量分数

Table 2 Mass fraction of oxides in the material w/%

Oxide	Cement	Silica sand	Glass Microspheres
SiO_2	19.082	99.556	57.37
Al_2O_3	2.656	0.324	
CaO	65.275		39.29
Fe_2O_3	4.744		
K_2O	0.721		
MgO	2.396		
SO_3	4.312		

w is mass fraction.

1.2 配方设计

高温条件下,硅砂主要通过参与水泥水化反应、调节水化产物钙硅比,来实现抑制强度衰退的作用。

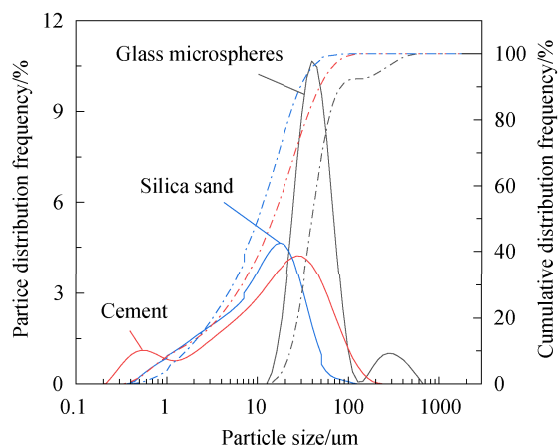


图 2 材料的粒度分布分析

Fig. 2 Particle size distribution analysis of materials

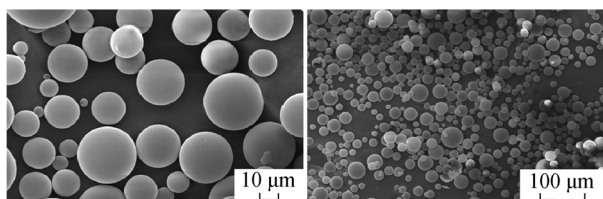


图 3 空心玻璃微珠 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of hollow glass microspheres

微硅和空心玻璃微珠经常被用于增强低温低密度固井水泥的性能, 其中微硅的主要成分为无定型二氧化硅, 比硅砂中的晶型二氧化硅反应活性更高, 可在低温条件下参与水泥的水化反应, 增加 C-S-H 凝胶类水化产物含量。为探究微硅和空心玻璃微珠对加砂水泥高温力学性能的影响, 本工作共设计如表 3 所示的 6 套固井水泥体系, 设计密度均为 1.6 g/cm^3 。其中样品 L70 和样品 170 代表纯硅砂体系, 样品 W-L70 和样品 w-170 代表微硅部分取代硅砂体系, 样品 W-L70G 和样品 w-170g 则代表加空心玻璃微珠体系。可见同等密度下含空心玻璃微珠体系的水灰质量比(W/C)更低, 含水量更少, 有利于水泥强度提升, 各配方具体的水灰比和初始固相

体积分数见表 3。各体系中均添加适量外加剂保证其稠度和稠化时间等性能满足施工要求。配方名称中带有大写字母“L/W/G”代表配方为 180°C 高温直接成型并养护, 小写字母“l/w/g”代表 80°C 成型 180°C 养护。

1.3 样品制备

本工作中水泥制备以及测试的主要流程如图 4 所示。首先将固体干料与含有外加剂的水倒入高速搅拌器中, 按照美国石油协会(API)发布的《API Recommended Practice 10B-2》标准^[20]配制成水泥浆(先将干料在 4000 r/min 下缓慢倒入浆杯, 然后再 12000 r/min 高速搅拌 35 s)。将配制好的水泥浆倒入准备好的不锈钢模具中, 并用玻璃棒振捣以清除样品中可能夹带的气泡。最后将充满水泥浆的模具放入高温高压养护釜中进行养护。达到养护周期后降温降压取出样品, 并切割和研磨样品端面, 使其满足 ASTM-D4543 标准的要求。每种配方共制备 5 个试样, 其中 3 个用于单轴压缩实验, 2 个用于渗透率实验。用干燥后的水泥碎块按照 XRD、TG 与 MIP 的测试标准进行制样与分析。

1.4 测试方法

1.4.1 力学性能测试 抗压强度采用深圳三思纵横科技股份有限公司生产的 UTM5105X 微机控制电子万能试验机进行测试。设备配有捷克 Sobriety S.R.O. 公司的视频引伸计(型号: MercuryRT), 用于测量样品的轴向与径向变形, 选取近似应力-应变曲线中直线段(极限应力的 $30\%\sim 45\%$)计算弹性模量。为确保结果可靠, 每组水泥石样品都有 3 个重复试样。

1.4.2 渗透率测试 由于地层水的影响, 固井水泥在井下通常处于饱和状态, 因此水泥石渗透率通常通过透水性实验进行测试。实验采用根据达西公式原理设计的渗透率测试仪进行, 该设备由江苏南

表 3 水泥浆配方

Table 3 Cement slurry formulation

Sample No.	Cement/g	Silica sand/g	Silica fume/g	Glass microspheres/g	Retarder/g	Dispersant/g	Suspending agent/g	Fluid loss agent/g	Defoamer/g	Water/g	W/C	Volume fraction of solid phase/%
L70	100	70	0	0	2	4	0.6	3	0.5	114	1.14	0.33
W-L70	100	65	5	0	2	4	0.5	3	0.5	115	1.15	0.32
W-L70G	100	65	5	12	2	4	0.1	3	0.2	52.5	0.53	0.59
170	100	70	0	0	0	4	0.6	3	0.5	116	1.16	0.33
w-170	100	65	5	0	0	4	0.5	3	0.5	117	1.17	0.32
w-170g	100	65	5	12	0	4	0.1	3	0.5	54.5	0.55	0.59

W/C is water cement mass ratio.

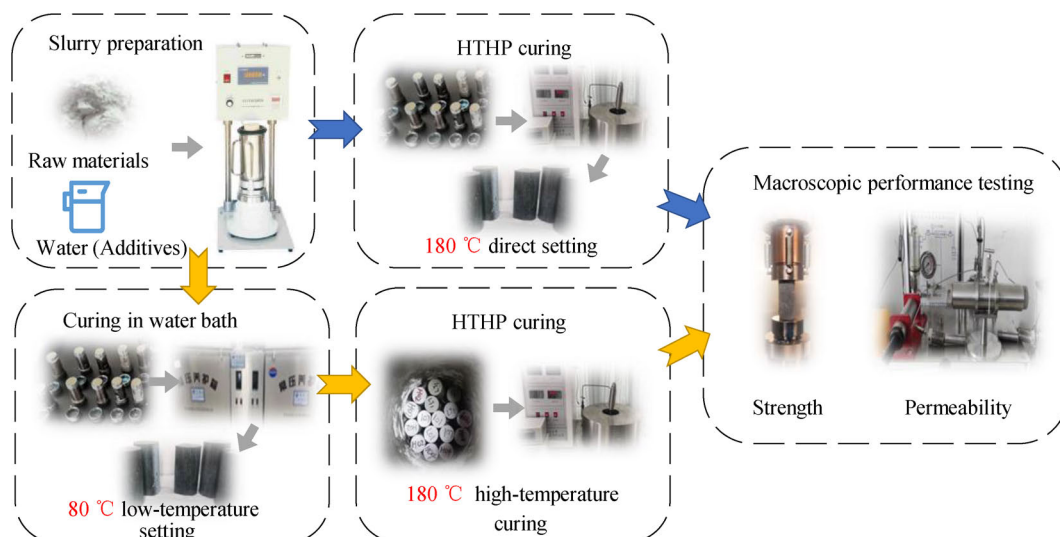


图4 水泥浆制备及养护流程

Fig. 4 Preparation and curing process of cement slurry

通海安华诚新材料有限公司生产。将水泥样品置于岩心夹持器内,通过电脑控制活塞泵将进口压力维持在 3 MPa,手动控制岩心夹持器围压保持在 5 MPa。通过精密天平测量透过样品的水量,并通过电脑实时监测记录透过水泥试样流出水的质量,进而计算样品渗透率。

1.4.3 压汞孔隙度 采用 Quantachrome 公司的高压压汞孔径分析仪(PM33 型)进行孔隙度测试。用于分析的样品总质量约为 1 g,由硬化的水泥碎块组成,最大尺寸小于 5 mm,最大施加压力为 32 000 psi(220 MPa)。计算孔径分布时,汞的表面张力按照 0.485 N/m 计算,汞和水泥石之间的接触角假定为 140°^[13, 21]。

1.4.4 X 射线衍射 将干燥后的水泥石用玛瑙研钵研磨细后,使用帕纳科 Aeris 台式 X 射线衍射仪对样品进行物相成分分析,扫描角度 7°~70°,扫描时间 31 min,步长 0.01°。物相定量分析采用 Highscore Plus 5.0 软件完成,结合 Rietveld 精修以及外标法进行定量分析,单晶硅作为外标物质。外标法的计算公式如下所示:

$$W_j = \frac{S_j \rho_j V_j^2}{S_s \rho_s V_s^2} W_s \frac{\mu_m}{\mu_s} \quad (1)$$

式中: W_j 为 j 相在样品中的质量分数, S_j 为在相 j 的 Rietveld 精修中获得的比例因子, ρ_j 为相 j 的晶胞密度, V_j 为相 j 的单位晶胞体积;类似地, S_s 、 ρ_s 以及 V_s 为标准材料的相应参数; W_s 为外标标准物质中标准相的质量分数(在本工作中为 100%); μ_m 和 μ_s 分别为样品和标准材料的质量吸收系数。更详细的

定量分析方面的描述可见于本团队已发表工作^[22–23]。

1.4.5 热重分析(TGA) 热重分析使用 Setaram 热分析仪(Setline STA 型)测试,样品制备方法与 XRD 类似。每次将约 60 mg 样品放入坩埚中,温度以 5 °C/min 的速率从 28 °C 升至 105 °C,并在 105 °C 下保持 1 h,以消除剩余可蒸发水分。随后,温度以 5 °C/min 的速率从 105 °C 升至 1000 °C,以去除未蒸发的水分。每个分析阶段损失的质量相加即为总含水量。

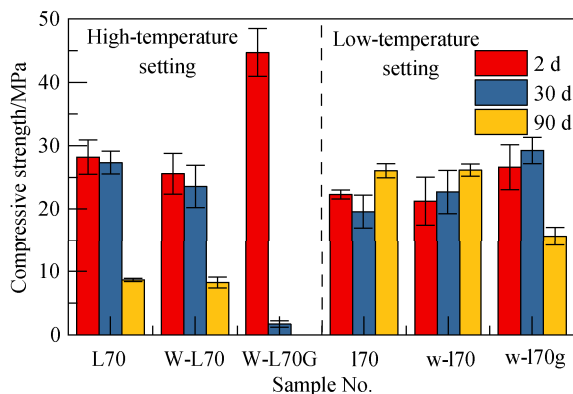
1.4.6 扫描电子显微镜(SEM) 选取均匀性较好的水泥样品,用切磨机切割水泥得到比较平整的水泥断面,干燥后对样品进行喷金以增加样品导电性。然后采用德国 ZEISS 场发射扫描电子显微镜(型号: EVO LS15 续)对样品进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

图 5 为不同高温工况下低密度固井水泥的高温强度演变规律。180 °C 高温直接成型并长期养护条件下,纯硅砂体系样品 L70 与硅砂-微硅体系样品 W-L70 的抗压强度变化规律相似,2~30 d 内强度约为 28 MPa,然而在 90 d 时抗压强度仅有 8 MPa,强度衰退非常明显。硅砂-微硅-微珠复掺体系样品 W-L70G 的初期强度高达 45 MPa,但在养护 30 d 后几乎没有强度(<2 MPa)。总之,在高温直接成型并养护条件下,低密度水泥石均出现明显的强度衰退,各体系 90 d 强度均小于 10 MPa。水泥在 80 °C 低温成型后在 180 °C 高温养护条件下,纯

硅砂体系样品 L70 和添加微硅的样品 w-L70 强度发展相似, 初期强度约 24 MPa, 90 d 内抗压强度略有增长。然而对于添加空心玻璃微珠的体系样品 w-L70g, 尽管其抗压强度在 30 d 内略有增长, 但在 30~90 d 内水泥仍出现了明显的强度衰退(衰退幅度约 50%)。



High-temperature set: Direct curing at 180 °C. Low-temperature set: Curing at 80 °C for 2 d followed by curing at 180 °C.

图 5 不同高温工况水泥抗压强度发展

Fig. 5 Compressive strength development of cement under different high-temperature conditions

在不含空心玻璃微珠时, 水泥在高温直接成型并养护这一条件下强度衰退非常明显, 而在低温成型高温养护这种方式下强度发展较为稳定。添加了玻璃微珠的体系在 2 种工况下均出现了明显强度衰退, 说明空心玻璃微珠并不适用于高温固井。需要指出的是, 目前固井行业对高温直接成型水泥石进行的长期性能特征认识不足, 仅通过短期强度测试结果便认为空心玻璃微珠适用于高温低密度固井水泥的结论显然是不合理的。

2.2 杨氏模量

固井的核心目的之一是实现套管和地层之间环空的长效封隔。过去通过大量研究表明^[24-28], 水泥石的抗压强度和杨氏模量共同决定其长期封隔效果, 由于高模量(>20 GPa)的水泥石会带来高应力和脆性破坏, 拥有高强度、低模量的水泥石是固井水泥设计的首选。但过低的杨氏模量(<5 GPa)意味着水泥石承载能力不足且易发生塑性变形, 同样会降低封隔效果。因此, 水泥石的杨氏模量应控制在一个合理的范围内。图 6 为不同高温工况下, 低密度水泥的杨氏模量变化规律。180 °C 高温直接成型并长期养护条件下, 水泥的杨氏模量均出现不同程度的下降, 整体与抗压强度测试结果相似。值得注意的是, 添加微硅的样品 W-L70 的杨氏模量整体低于样品 L70, 说明高温条件下微硅的加入会一定程度

上降低低密度固井水泥的杨氏模量。低温成型高温养护条件下, 各配方的杨氏模量相对稳定。由于实验误差等原因, 样品的杨氏模量随养护时间增加未呈现明显规律性变化, 但在大多数条件下样品实验误差棒存在交集, 表明其整体变化不大, 仅有养护 90 d 的样品 w-L70 和样品 w-L70g 杨氏模量出现小幅度降低。总之, 与抗压强度测试结果相似, 水泥在低温固化高温养护这一工况下的杨氏模量在不同养护时间下表现相对稳定。

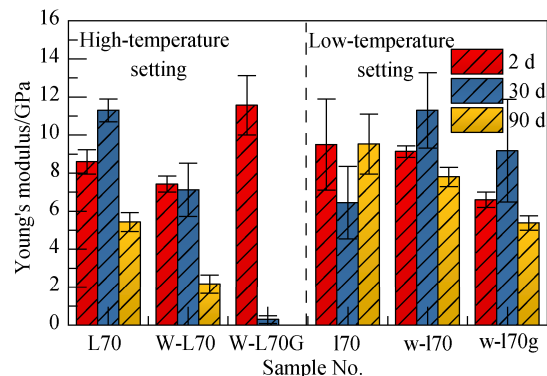


图 6 不同高温工况水泥杨氏模量发展

Fig. 6 Young's modulus development of cement under different high-temperature conditions

2.3 渗透率

图 7 为不同高温工况下水泥渗透率发展规律。在高温成型并养护工况下, 各样品 90 d 内渗透率升高非常显著。其中样品 L70 的渗透率在 90 d 时升高 2 个数量级, 而添加微硅的样品 W-L70 渗透率略低于样品 L70, 说明加入适量的微硅可以减缓水泥石渗透率的增加速率。这主要是由于微硅的填充效应和更强的火山灰反应, 使含有微硅的水泥石微观结构变得更加均匀且致密。但也有文献^[29]指出, 微硅加量过高(10%)可能会导致样品中的微硅发生团聚, 很难完全分散在水泥基体中, 从而使水泥渗透率的升高。

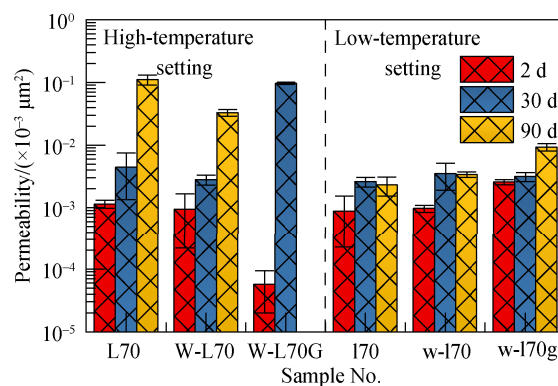


图 7 不同高温工况水泥渗透率发展

Fig. 7 Permeability development of cement under different high-temperature conditions

含空心玻璃微珠的水泥渗透率增加最明显,这也与抗压强度测试结果一致。在模拟低温成型高温养护工况下,各样品的渗透率增加比较缓慢,90 d 长期养护后均明显低于高温直接成型的样品,其中不含空心玻璃微珠的体系 30 d 后渗透率表现稳定。总之,与抗压强度和杨氏模量测试结果相似,模拟低温成型高温养护工况下的水泥石渗透率发展更加稳定。

2.4 压汞孔隙度

图 8 为模拟高温直接成型工况下养护水泥石的 MIP 测试曲线。配方样品 L70 与样品 W-L70 的总

孔隙度在 30 d 内略有增长,但中值孔径均保持在 25 nm 左右,当养护时间达到 90 d 后,中值孔径均增长至 200 nm 左右,孔隙出现明显粗化。含有空心玻璃微珠的配方样品 W-L70G 在早期(2 d)孔径呈现双峰分布,主要由大孔隙(>10 000 nm)和小孔隙(<20 nm)组成,养护 30 d 后,小孔隙增大、大孔隙减小,样品的孔径范围主要变为 10 000 nm 以内,原因可能是空心玻璃微珠在长期高温作用下与水泥发生反应,造成较大结构变化,因此样品几乎失去强度。图 9 为低温成型高温养护工况下水泥石的 MIP 分析曲线。与高温成型结果截然不同,

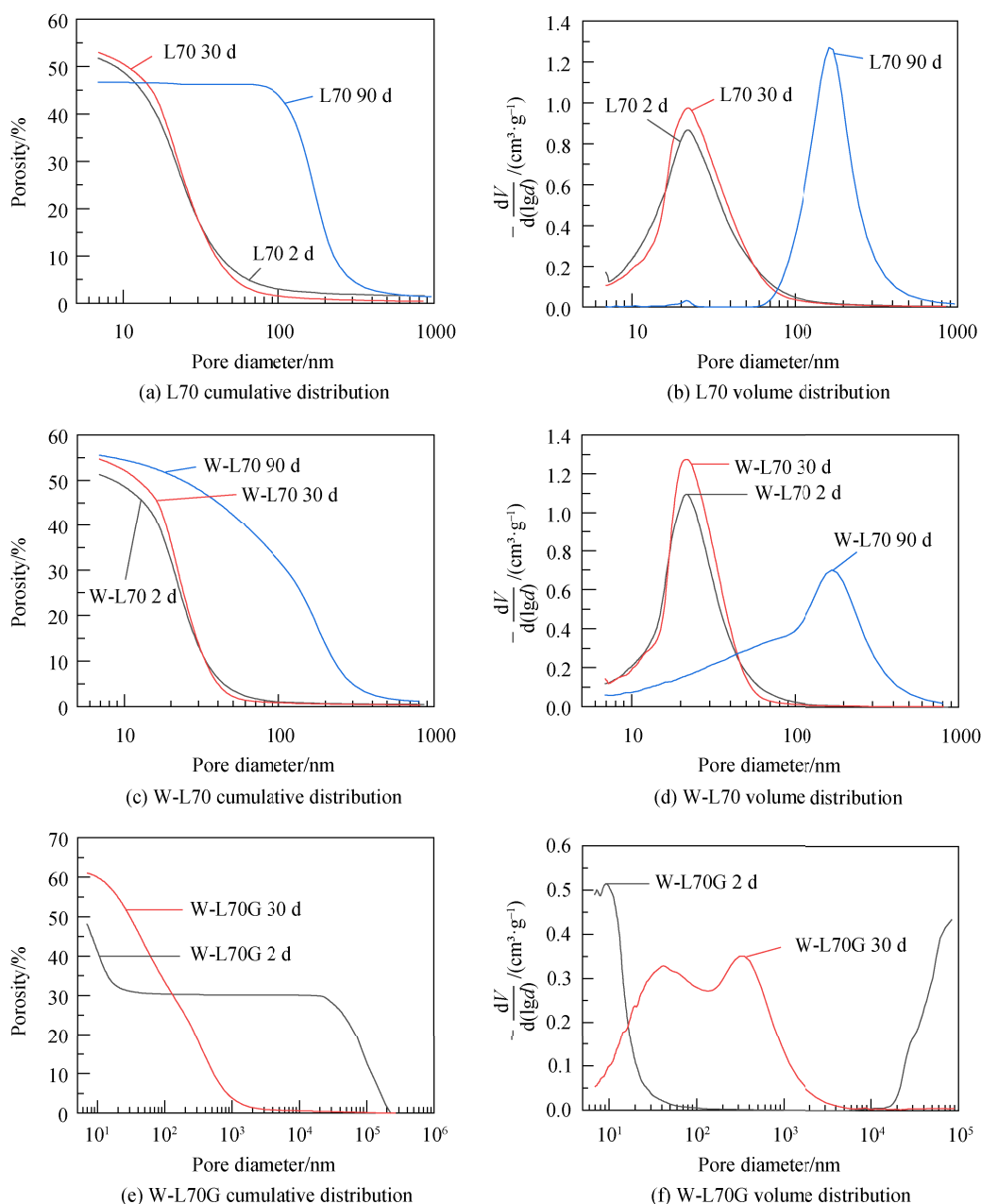


图 8 高温成型工况下水泥的 MIP 曲线

Fig. 8 MIP curves of cement under high-temperature curing conditions

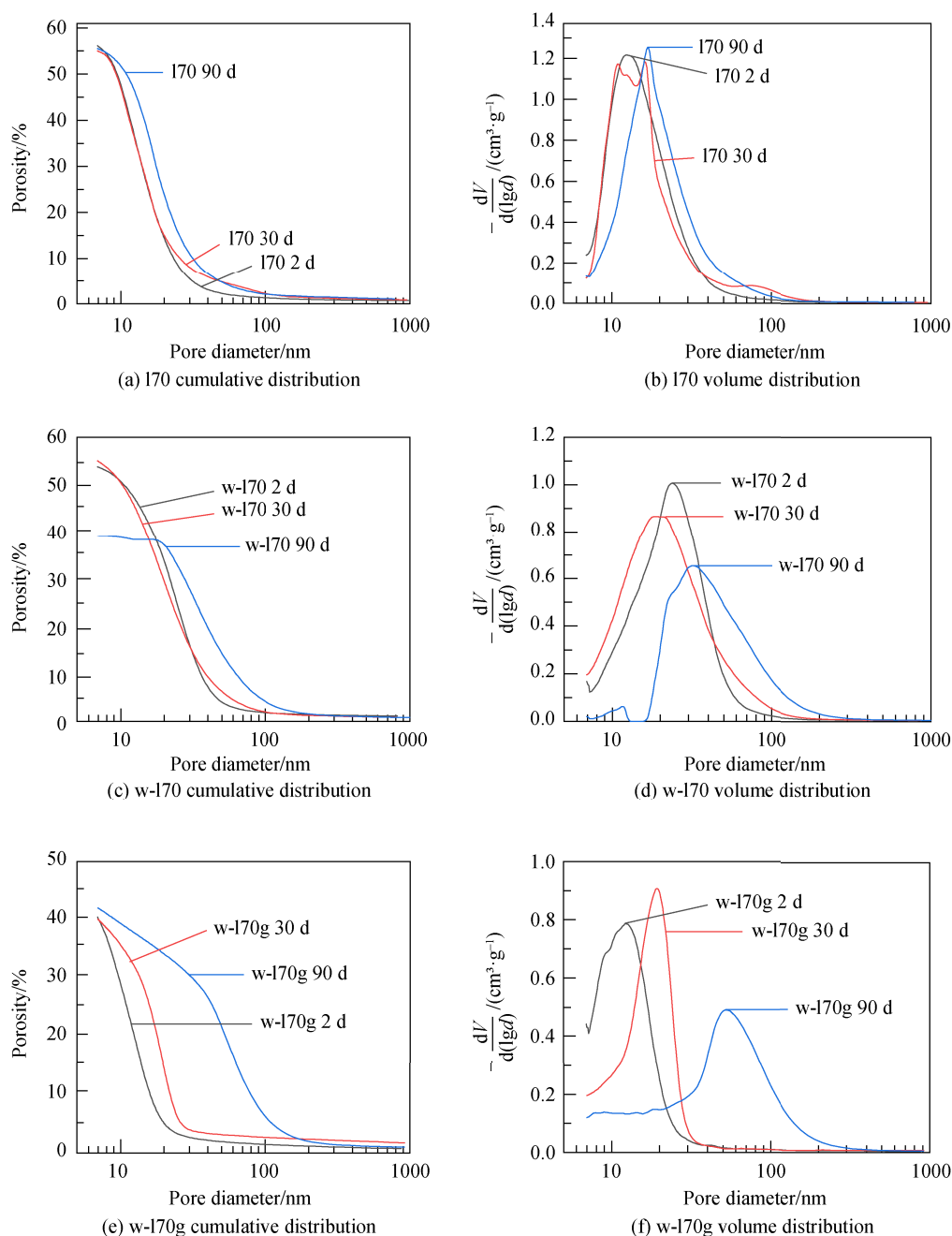


图 9 低温成型高温养护工况下水泥的 MIP 曲线

Fig. 9 MIP curves of cement under low-temperature setting and high-temperature curing conditions

配方样品 170 的总孔隙度与中值孔径在 90 d 内保持稳定, 其中总孔隙度稳定在 55%, 中值孔径分布在 10~20 nm 内。配方样品 w-170 的总孔隙度在 30 d 内稳定在 55%, 但在 90 d 降低至 40%, 主要由于无害的小孔隙消失导致。随着养护时间的增加, 配方样品 w-170g 的总孔隙度变化不大, 但中值孔径明显增大, 这与抗压强度的测试结果吻合较好。

之前的学者^[21, 30-31]按照孔径大小将水泥材料的孔隙分为: 无害孔隙(<20 nm)、危害较小孔隙(20~50 nm)、有害孔隙(50~200 nm)和危害较大孔隙

(>200 nm)。本工作基于该分析方法得到不同高温工况固井水泥孔径尺寸分布变化如图 10 所示。模拟高温直接成型工况下, 样品 L70 与样品 W-L70 在 30 d 内主要以 50 nm 以内的无害孔隙(约 17.9%~19.4%)和危害较小孔隙(25.8%~33.8%)为主, 而在 90 d 主要以 50 nm 以上的有害孔隙和危害较大孔隙为主。其中, 有害孔隙占比超过 30%和危害较大孔隙占比超过 11%, 孔隙结构粗化非常严重。由于样品非均质性强等问题, 样品 W-L70G 在整个养护周期内大于 200 nm 的大孔隙占比非常高(高达 24.8%~30.3%),

同时随着养护时间的推移, 样品中的无害孔隙不断向有害孔隙转化。模拟低温成型高温养护工况下, 配方样品 170 的无害孔隙逐渐转变为危害较小孔隙, 但微观结构的粗化程度明显小于样品 L70。而配方样品 w-170 中的无害孔隙在 90 d 逐渐转化为危害较小孔隙和有害孔隙, 但总孔隙度降低约 15%。虽然

配方样品 w-170g 中无害孔隙也逐渐转化为危害较小孔隙(约 13%)和有害孔隙(约 20%), 但孔径粗化程度远远小于高温成型工况下的样品 W-L70G。整体来看, 2 种高温工况下的水泥石孔隙结构均不断粗化, 但水泥在低温成型高温养护工况下的孔隙粗化程度和速率远远小于高温直接成型工况。

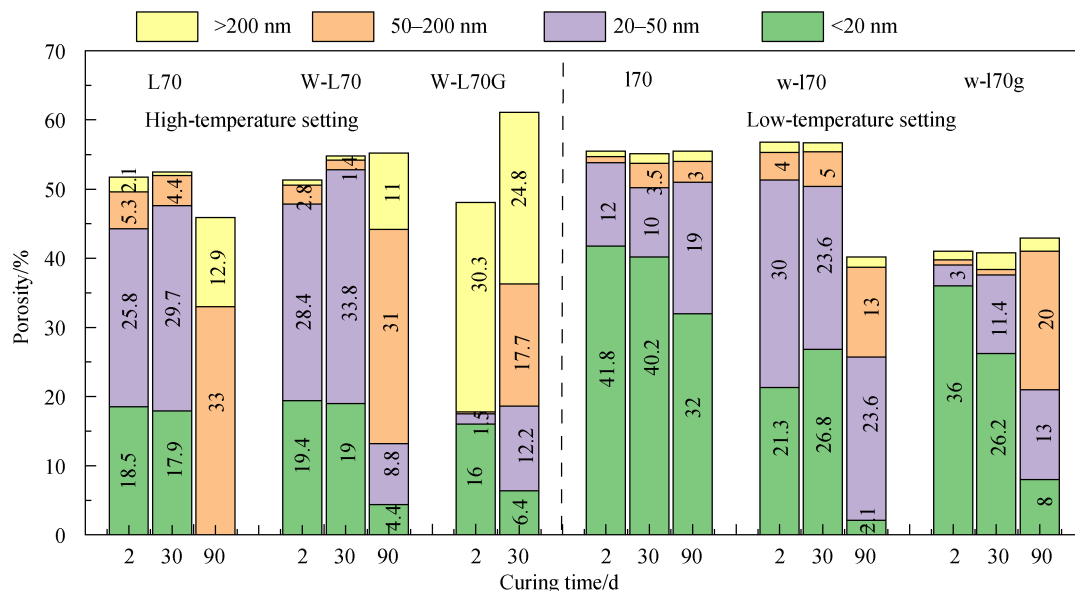


图 10 不同高温工况水泥石 MIP 孔径尺寸分布变化

Fig. 10 Pore size distribution of cement stone under different high-temperature conditions by MIP

2.5 X 射线衍射

图 11 为不同高温工况下代表性配方的 XRD 谱。样品中检测到的主要水化产物为雪硅钙石 (Tobermorite, COD: 96-900-5498)、硬硅钙石 (Xonotlite, COD: 96-900-8440), 以及未完全消耗的石英 (Quartz, COD: 96-500-0036)。此外, 水泥中还有少量的水钙铝榴石 (Katoite, COD: 96-900-1774) 和未水化的铁铝酸四钙 (Brownmillerite, COD: 96-901-6158)。样品中在 $2\theta=28.5^\circ\sim31.0^\circ$ 处的驼峰代表无定型水化产物(在含空心玻璃微珠的配方中尤为明显), 随着养护时间增加, 驼峰逐渐变得尖锐, 这主要源于无定型水化产物的结晶化^[32]。各样品中石英的衍射峰随养护时间增加而降低非常明显, 说明其在高温养护长期养护过程中持续参与反应。此外, 高温直接成型工况下雪硅钙石衍射峰不断降低, 而低温成型高温养护工况下雪硅钙石的衍射峰保持稳定或有所增强。

利用 HighScore 软件对样品的 XRD 谱进行外标定量分析, 结果如图 12 所示。随着养护时间推移, 样品 L70 中对水泥力学性能有积极作用的雪硅钙石

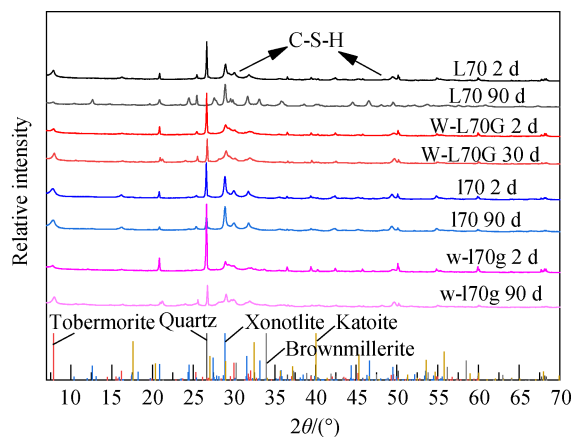


图 11 不同高温工况下代表性配方的 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of representative formulations under different high-temperature conditions

和无定型水化产物含量显著降低, 同时硬硅钙石含量出现明显上升, 这是其强度衰退的主要原因。含空心玻璃微珠的样品 W-L70G 中雪硅钙石和无定型水化产物的含量出现下降, 同时硬硅钙石含量显著增加。在低温成型高温养护工况下, 随着养护时间推移, 样品 170 样品中的无定型水化产物和雪硅钙

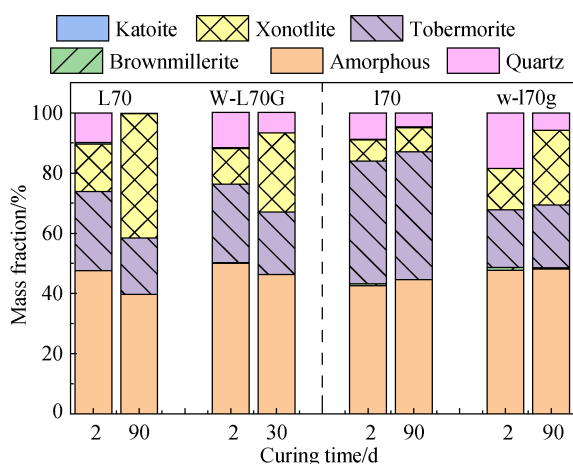


图 12 不同高温工况下代表性配方矿物组分定量分析结果
Fig. 12 Quantitative analysis of mineral components of representative formulations under different high-temperature conditions

石含量基本稳定, 是其强度稳定的主要原因。这证实了在不同养护条件下, 即使是相似的配方其水化

产物仍可能会产生较大差异。在含有玻璃微珠的样品 w-170g 中, 雪硅钙石与无定型水化产物含量比较稳定, 但对力学性能有不利影响的硬硅钙石含量增加比较明显, 是其强度衰退的主要原因。

2.6 热重分析

图 13 为不同高温工况下代表性配方 TG 和 DTG 分析曲线。DTG 曲线主要分为 2 个分解区间和 3 个分解峰, 分别对应各水化产物的脱水或分解过程。在 105~600 °C 范围内分别在 200 °C 和 400 °C 附近出现 2 个主分解峰, 这主要归因于无定型 C-S-H 和雪硅钙石的脱水反应^[33-35]。在 600~1000 °C 分解区间内有第 3 个分解峰(约 780 °C), 该峰主要与热稳定性更强的水化产物(硬硅钙石)分解有关^[21, 33]。曲线中 150~500、800~1000 °C 内存在多个小峰, 这可能是部分水化产物的分解温度重合所导致的, 其中 800~900 °C 之间存在的多个小分解峰与无定型产物进一步分解为硅灰石(CaSiO_3)有关^[35-36]。

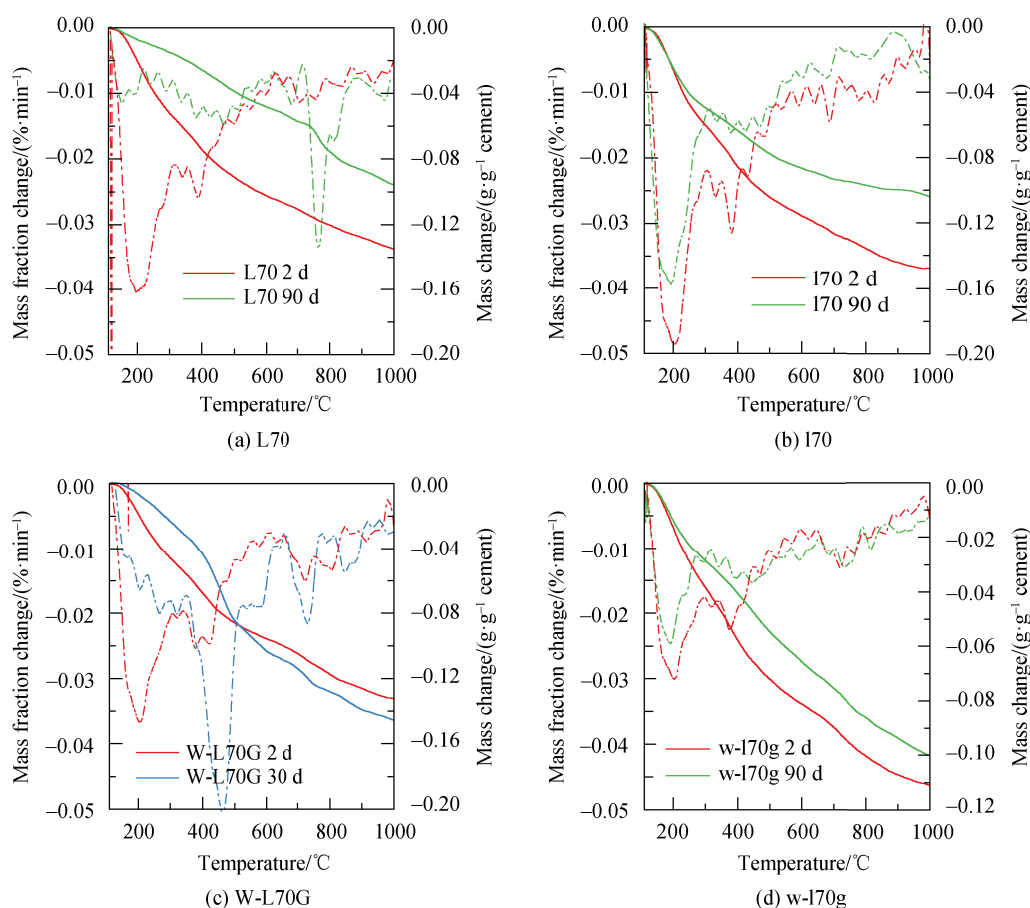


图 13 不同高温工况下代表性配方的 TG 测试结果
Fig. 13 TG test results of representative formulations under different high-temperature conditions

在高温直接成型工况下, 样品 L70 和样品 W-L70G 在 200、400、800 °C 的水化产物分解峰随

养护时间的增加均呈现显著变化, 这说明样品中水化产物种类、含量或结构出现了较大改变。相比之

下, 低温成型条件下, 样品 170 和样品 w-170g 的水化产物分解峰随时间变化幅度均有所减弱, 未出现如图 13a 和图 13c 中明显的分解峰大幅度变化, 这说明低温成型条件下水泥样品中水化产物相对稳定。在 90 d 时, 样品 L70 在 780 °C 左右出现了非常

明显的分解峰, 结合 XRD 定量分析结果可知, 这主要源于样品 L70 在 90 d 生成了大量的硬硅钙石, 也是其发生强度衰退的主要原因。强度衰退明显的样品 W-L70G 养护 30 d 时在 450 °C 附近也出现明显的分解峰, 这可能与生成的钙铝榴石或水钙铝榴石

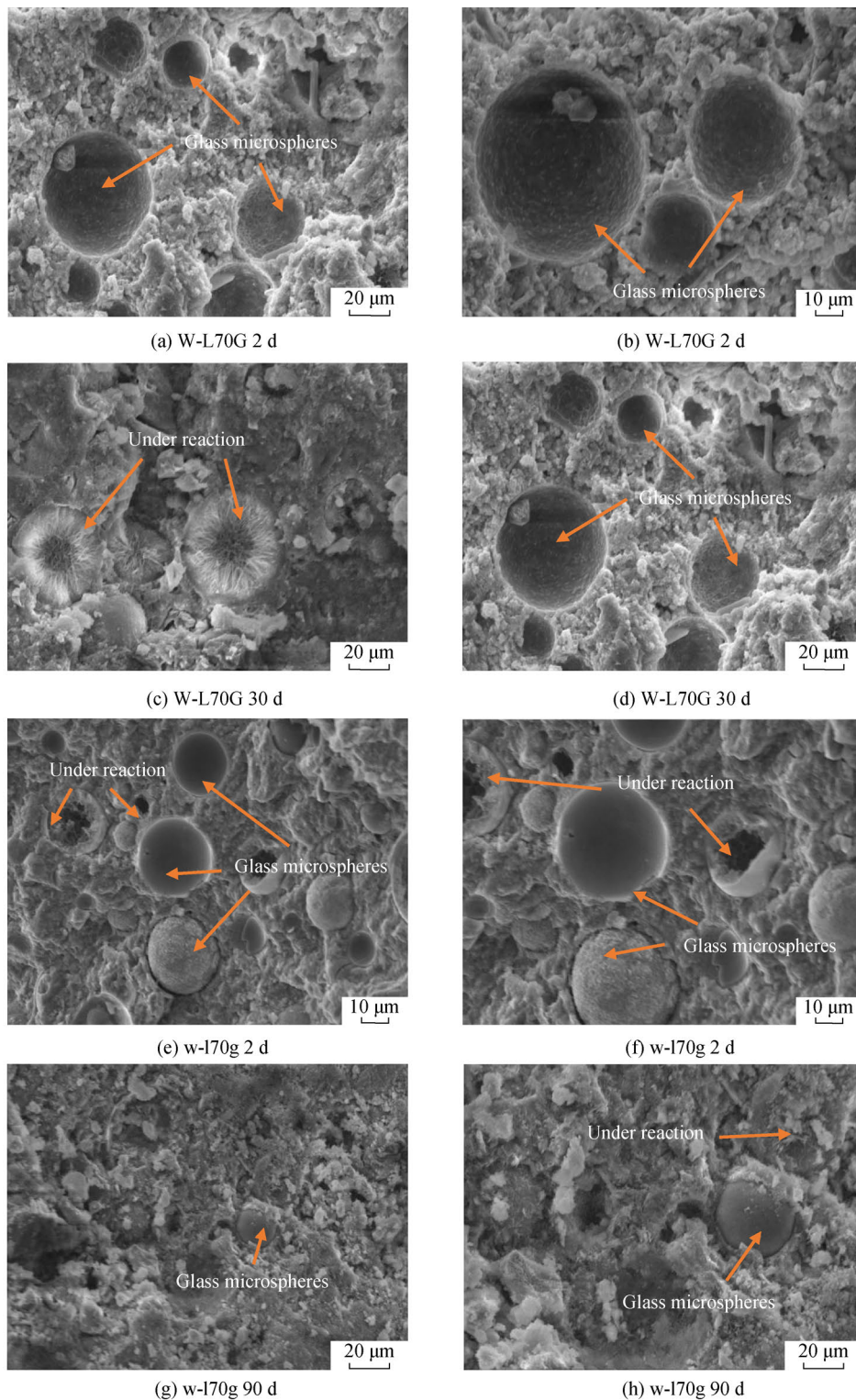


图 14 不同高温工况下代表性配方的 SEM 照片

Fig. 14 SEM images of representative formulations under different high-temperature conditions

有关。而低温成型条件下的样品 w-170g 与样品 170 的热重曲线变化规律相似, 同时水化产物的分解峰变化不如高温成型条件下的样品(样品 W-L70G 与样品 L70)明显, 说明在低温成型高温养护条件下水化产物相对更加稳定。

2.7 扫描电子显微镜

图 14 为代表性配方的 SEM 照片。在养护早期(2 d), 样品 W-L70G 中存在许多尚未反应的空心玻璃微珠(图 14a 和图 14b); 样品 w-170g 中虽然也有许多尚未反应的空心玻璃微珠, 但已有部分微珠发生反应并在水泥基体中留下孔隙(图 14c 和图 14f), 这是样品 W-L70G 的 2 d 强度远高于样品 w-170g 的主要原因。随着养护时间的增加, 样品 W-L70G 中的空心玻璃微珠不断发生反应, 在 30 d 时, 原本完整光滑的空心玻璃微珠逐渐转化为针状球形的水化产物(图 14c 和图 14d), 并在水泥中留下较大的孔洞, 这可能是样品 W-L70G 在 30 d 几乎失去强度的主要原因。在样品 w-170g 养护 90 d 时, 样品中的空心玻璃微珠几乎已完全反应, 仅有极少量残余的空心玻璃微珠。不仅如此, 90 d 时样品 w-170g 的微观结构明显比 2 d 时更加粗糙, 这与 MIP 的测试结果(图 10)相一致。无论哪种高温工况下, 随着养护时间的增加, 样品中空心玻璃微珠都会被持续消耗, 空心玻璃微珠反应后留下的大孔隙会造成水泥样品的微观结构粗化和强度衰退。空心玻璃微珠有利于提升水泥的早期强度, 但对长期强度会造成不利影响, 因此在耐高温水泥配方设计中需慎用。

3 结论

本工作主要通过对对比研究 180 °C 高温直接成型和 80 °C 低温预养护成型 2 种不同成型温度下, 低密度固井水泥在相同高温养护环境下(180 °C)的长期物理力学性能演化规律以及微观结构和矿物成分演变规律, 进一步认清了低密度水泥石在 180 °C 高温养护环境下的强度发展机理, 获得了以下主要认识:

1) 180 °C 直接成型条件下各水泥样品的长期强度衰退非常严重, 其中含玻璃微珠的配方养护 30 d 后几乎没有强度。除了含玻璃微珠的配方以外, 水泥在低温成型再高温养护工况下长期强度非常稳定; 空心玻璃微珠有利于提升水泥的 2 d 强度, 但对长期强度会造成不利影响, 因此在耐高温水泥配方设计中需慎用。

2) 随着养护时间推移, 模拟高温成型工况的水泥样品中大孔隙占比不断增加, 养护 90 d 后所有样

品主要以 50 nm 以上的大孔隙为主, 微观结构粗化严重。模拟低温成型再高温养护条件下, 水泥样品也逐渐呈现孔隙粗化的现象, 但整体孔隙粗化程度相对较小, 其中含空心玻璃微珠体系样品 w-170g 孔隙粗化程度最高, 纯加硅砂体系样品 170 孔隙粗化程度最低。

3) 高温直接成型的纯加砂体系样品 L70 中无定型产物和雪硅钙石含量随时间不断降低, 硬硅钙石含量显著增加, 是其强度衰退明显的主要原因。而低温成型的纯加砂体系样品 170 中无定型产物含量相对稳定且雪硅钙石含量始终较高(约 41%), 是其力学性能稳定的主要原因。对于含空心玻璃微珠的体系来说, 高温成型加快了微珠和水泥的反应, 使得样品 W-L70G 中雪硅钙石和无定型水化产物含量降低, 同时硬硅钙石含量的显著上升, 这种结构破坏加剧了强度衰退, 养护 30 d 后几乎没有强度。

4) 在模拟高温直接成型条件下, 随着养护时间增加, 水化产物热重分解峰的变化非常明显, 说明其水化产物结构、种类或含量存在明显的变化。而在模拟低温成型高温养护工况下, 水化产物的热重分解峰随着养护时间增加虽然有所降低, 但形状保持一致且变化幅度相对较小, 说明其主要水化产物变化较小, 这也是其强度相对稳定的一个原因。

参考文献:

- [1] 李阳, 薛兆杰, 程喆, 等. 中国深层油气勘探开发进展与发展方向[J]. 中国石油勘探, 2020, 25(1): 45-57.
LI Yang, XUE Zhaojie, CHENG Zhe, et al. China Petrol Explor, 2020, 25(1): 45-57.
- [2] 于永金, 夏修建, 王治国, 等. 深井、超深井固井关键技术进展及实践[J]. 新疆石油天然气, 2023, 19(2): 24-33.
YU Yongjin, XIA Xiujian, WANG Zhiguo, et al. Xinjiang Oil Gas, 2023, 19(2): 24-33.
- [3] PANG X Y, QIN J K, SUN L J, et al. Long-term strength retrogression of silica-enriched oil well cement: A comprehensive multi-approach analysis[J]. Cem Concr Res, 2021, 144: 106424.
- [4] 张国光, 王春雨, 代丹, 等. 高温高压下石英砂粒径对油井水泥石性能的影响[J]. 钻井液与完井液, 2022, 39(4): 466-471.
ZHANG Guoguang, WANG Chunyu, DAI Dan, et al. Drill Fluid Complet Fluid, 2022, 39(4): 466-471.
- [5] 李宁, 庞学玉, 艾正青, 等. 200 °C 加砂硅酸盐水泥配方优化设计及强度衰退机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1824-1833.
LI Ning, PANG Xueyu, AI Zhengqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1824-1833.
- [6] QIN J K, PANG X Y, SANTRA A, et al. Various admixtures to mitigate the long-term strength retrogression of Portland cement cured under high pressure and high temperature conditions[J]. J Rock Mech Geotech Eng, 2023, 15(1): 191-203.
- [7] LIU H J, BU Y H, ZHOU A N, et al. Silica sand enhanced cement

- mortar for cementing steam injection well up to 380 °C[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 308: 125142.
- [8] 周林维. 适用于稠油注蒸汽热采的固井胶凝材料体系研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2019.
- ZHOU Linwei. Study on cementing material system suitable for steam injection thermal recovery of heavy oil[D]. Dongying: China University of Petroleum (Huadong), 2019.
- [9] 李扬, 庞学玉, 郭胜来, 等. 预固化条件对加砂固井水泥高温性能演变规律研究[J/OL]. 石油与天然气化工. [2025–11–11]. <https://link.cnki.net/urlid/51.1210.te.20251111.1333.002>.
- LI Yang, PANG Xueyu, GUO Shenglai, et al. *Chem Eng Oil Gas*. [2025–11–11]. <https://link.cnki.net/urlid/51.1210.te.20251111.1333.002>.
- [10] GENG C Z, MEI Z C, YAO X, et al. Effect of the crystalline state of SiO₂ on the compressive strength of cement paste at HTHP[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 362: 129787.
- [11] JIANG T, GENG C Z, YAO X, et al. Long-term thermal performance of oil well cement modified by silica flour with different particle sizes in HTHP environment[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 296: 123701.
- [12] 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 and field application of micro-silicon cement system[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012.
- [13] CHENG G D, PANG X Y, WANG H G, et al. Anti-strength retrogression cementing materials for deep and ultra-deep wells[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 411: 134407.
- [14] 杨燕, 李路宽, 朱宽亮, 等. 稠油热采硅酸盐水泥抗高温技术研究进展[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(1): 39–49.
- YANG Yan, LI Lukuan, ZHU Kuanliang, et al. *Sci Technol Eng*, 2022, 22(1): 39–49.
- [15] 冯建月, 郑秀华, 李小杰, 等. 高温地热井微珠低密度水泥体系设计与性能研究[C]//第十九届全国探矿工程(岩土钻掘工程)学术交流会论文集. 乌鲁木齐, 2017: 110–114.
- [16] 周丹. 高温地热井泡沫水泥的实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- ZHOU Dan. Experimental study on soaking cement in high temperature geothermal well[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015.
- [17] 王洪亮. 高温防漏低密度水泥浆体系的研究与应用[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- WANG Hongliang. Research and application of high temperature low-density and leak proof slurry system[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2015.
- [18] 冯建月. 高温地热井微珠超低密度水泥的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- FENG Jianyue. Study on ultra-low density cement with microbeads in high temperature geothermal wells[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.
- [19] 张新明. 西藏高温地热井低密度固井水泥研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- ZHANG Xinming. Study on low density cementing cement for high temperature geothermal wells in Xizang[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013.
- [20] API RP 10B-2. Recommended practice for Testing Well Cements[S]. 2013.
- [21] CHENG G D, PANG X Y, SUN J S, et al. Combined use of fly ash and silica to prevent the long-term strength retrogression of oil well cement set and cured at HPHT conditions[J]. *Petrol Sci*, 2024, 21(2): 1122–1134.
- [22] QIN J K, PANG X Y, LI H L, et al. Mechanism of long-term strength retrogression of silica-enriched Portland cement assessed by quantitative X-ray diffraction analysis[J]. *Front Mater*, 2022, 9: 982192.
- [23] PANG X Y, SUN L J, CHEN M, et al. Influence of curing temperature on the hydration and strength development of Class G Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 156: 106776.
- [24] 庞学玉, 李海龙, 黄贤斌, 等. 高温高压下固井水泥石力学行为及其关键影响因素[J]. 材料导报, 2025, 39(12): 79–85.
- PANG Xueyu, LI Hailong, HUANG Xianbin, et al. *Mater Rep*, 2025, 39(12): 79–85.
- [25] LI H L, PANG X Y, ZHANG J, et al. Mechanical properties of low-density cement under shale oil *in-situ* conversion conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 393: 131970.
- [26] 吴健. 固井水泥环密封完整性研究[D]. 荆州: 长江大学, 2014.
- WU Jian. Study on seal integrity of cementing cement ring[D]. Jingzhou: Yangtze University, 2014.
- [27] 秦丹. 载荷作用下油井水泥石力学响应及裂纹扩展研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
- QIN Dan. Study on mechanical response and crack propagation of oil well cement paste under load[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.
- [28] 王磊, 曾义金, 张青庆, 等. 高温环境下油井水泥石力学性能试验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018, 42(6): 88–95.
- WANG Lei, ZENG Yijin, ZHANG Qingqing, et al. *J China Univ Petrol Ed Nat Sci*, 2018, 42(6): 88–95.
- [29] QIN J K, PANG X Y, CHENG G D, et al. Influences of different admixtures on the properties of oil well cement systems at HPHT conditions[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 123: 104202.
- [30] 庞学玉, 程国东, 黄贤斌, 等. 粉煤灰与矿渣改性油井水泥体系抗高温衰退性能及机理[J]. 材料导报, 2026, 40(7): 166–172.
- PANG Xueyu, CHENG Guodong, HUANG Xianbin, et al. *Mater Rep*, 2026, 40(7): 166–172.
- [31] SHEN A Q, LIN S L, GUO Y C, et al. Relationship between flexural strength and pore structure of pavement concrete under fatigue loads and Freeze-thaw interaction in seasonal frozen regions[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 174: 684–692.
- [32] SUN L J, PANG X Y, LIU H J, et al. Experimental study of pure Class G cement hydration up to 150 °C and 50 MPa[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 25: 1463–1482.
- [33] LOTHENBACH B, JANSEN D, YAN Y, et al. Solubility and characterization of synthesized 11 Å Al-tobermorite[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 159: 106871.
- [34] L'HÔPITAL E, LOTHENBACH B, KULIK D A, et al. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 85: 111–121.
- [35] EISINAS A, BALTAKYS K, SIAUCIUNAS R. The effect of gyrolite additive on the hydration properties of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 27–38.
- [36] SUN L J, PANG X Y, GHABEZLOO S, et al. Hydration kinetics and strength retrogression mechanism of silica-cement systems in the temperature range of 110 °C–200 °C[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 167: 107120.

作者贡献声明:

李 扬: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写

庞学玉: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文

于永金: 完善论文框架, 修订论文

刘慧婷: 绘制图表、参与数据分析

郭胜来: 实验测试、参与数据分析与论文撰写

汪海阁: 完善论文框架, 修订论文

吕开河: 完善论文框架、绘制图表

孙金声: 提出研究方向, 完善论文框架

Long-Term Property Evolution of Low-Density Well Cement Under Different Working Conditions in High-Temperature Oil and Gas Wells

LI Yang^{1,2}, PANG Xueyu^{1,2}, YU Yongjin³, LIU Huiting³, GUO Shenglai^{1,2}, WANG Haige³, LV Kaihe^{1,2}, SUN Jinsheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Deep Oil and Gas, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

3. CNPC Engineering Technology R & D Company Limited, Beijing 102206, China)

Extended Abstract

Introduction With the increasing depth of oil and gas exploration, high-temperature and high-pressure conditions become common in deep and ultra-deep wells. Under such harsh environments, the long-term integrity of wellbore cement is frequently compromised due to the strength retrogression, posing serious risks to zonal isolation and production safety. Although silica sand is widely used to mitigate strength degradation *via* modifying the Ca/Si ratio of hydration products, recent studies show that significant strength loss still occurs at ultra-high temperatures.

Previous studies focused on curing regimes involving low-temperature pre-curing followed by high-temperature exposure, which mainly represent upper wellbore conditions. However, in deeper sections of high-temperature wells, cement typically sets and cures directly at elevated temperatures, resulting in more severe degradation. In addition, low-density cement is widely applied in cementing operations, its long-term performance under such conditions remains insufficiently understood, particularly beyond short-term curing periods. This study was to investigate the long-term performance evolution and underlying mechanisms of low-density sand-added oil well cement under different high-temperature conditions, providing a guidance for the design of durable cement systems for deep well applications.

Methods Six low-density cement slurry formulations with a target density of 1.6 g/cm³ were designed, incorporating silica sand, silica fume, and hollow glass microspheres. Two curing regimes were adopted to simulate different downhole environments, *i.e.*, (1) direct curing at 180 °C to represent high-temperature deep well conditions, and (2) curing at 80 °C for 2 d and then long-term curing at 180 °C to simulate upper wellbore conditions. The long-term performance of cement samples was evaluated after curing at 180 °C for 2, 30 d, and 90 d, respectively. The compressive strength, Young's modulus, and permeability were measured to assess macroscopic properties. The microstructural and mineralogical evolution was characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), and scanning electron microscopy (SEM), enabling a comprehensive analysis of pore structure development and hydration product transformation.

Results and discussion The results indicate that curing conditions have a decisive influence on the long-term performance of low-density cement systems. Under direct high-temperature curing at 180 °C, all formulations exhibit severe strength retrogression. The compressive strength of silica sand-based systems remains approximately 28 MPa within 30 d, but decreased to below 10 MPa after 90 d. The incorporation of hollow glass microspheres significantly enhances the early strength (*i.e.*, up to 45 MPa at 2 d). However, these systems experience a rapid deterioration, with strength nearly disappearing after 30 d. In contrast, the samples subjected to low-temperature pre-curing and followed by high-temperature exposure show significantly improved stability. For formulations without hollow glass microspheres, the compressive strength remains stable or slightly increases for 90 d. However, the systems containing hollow glass microspheres still exhibit a noticeable strength reduction, indicating their limited suitability for high-temperature applications. The evolution of Young's modulus and permeability is consistent with the strength results. Under direct high-temperature curing, Young's modulus decreases markedly, while permeability increases in orders of magnitude, indicating severe degradation of structural integrity. Conversely, under low-temperature pre-curing conditions, the parameters both remain relatively stable, reflecting an improved durability. The microstructural analysis reveals that pore structure coarsening plays a key role in the performance degradation. Under direct high-temperature curing, the median pore size increases significantly from tens to hundreds of nanometers, accompanied by a transformation from harmless pores to harmful large pores. In contrast, the samples subjected to low-temperature pre-curing exhibit slower pore coarsening and more stable pore size distributions. The mineralogical evolution further explains the observed macroscopic behavior. Under direct high-temperature curing, beneficial amorphous hydration products and tobermorite gradually transform into more crystalline phases such as xonotlite, leading to the strength loss. The thermogravimetric analysis confirms significant changes in decomposition peaks, indicating alterations in hydration product

composition. In contrast, under low-temperature pre-curing conditions, the content of amorphous phases and tobermorite remains relatively stable, contributing to sustained mechanical performance. The SEM images show that hollow glass microspheres progressively react and disappear under prolonged high-temperature exposure, leaving large voids that significantly deteriorate the microstructure. Although these microspheres enhance the early strength, their long-term effect is detrimental due to the pore enlargement and structural weakening.

Conclusions This study demonstrated that curing conditions critically affected the long-term performance of low-density sand-added oil well cement. Direct high-temperature curing led to severe strength retrogression, pore structure coarsening, and unfavorable phase transformations, whereas low-temperature pre-curing significantly improved long-term stability. Hollow glass microspheres were effective in enhancing early strength but are not suitable for high-temperature applications due to their negative impact on long-term durability. The stability of hydration products, particularly amorphous phases and tobermorite, could be identified as a key factor governing strength retention. These findings could provide important insights into the design of durable cement systems for high-temperature oil and gas wells and highlight the necessity of considering both curing conditions and material composition in practical applications.

Keywords high temperature; strength retrogression; hollow glass microspheres; silica sand; low-density cement