



引用格式:冯颖韬,张浩,崔策,等.基于HYMOSTRUC3D的固井水泥石孔隙结构演变及力学强度发展规律[J].科学技术与工程,2021,21(12):4897-4904.

Feng Yingtao, Zhang Hao, Cui Ce, et al. Pore structure evolution and strength development of set cement based on HYMOSTRUC3D[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(12): 4897-4904.

基于HYMOSTRUC3D的固井水泥石孔隙结构演变及力学强度发展规律

冯颖韬,张浩,崔策*,温达洋,陈宇,王有伟

(中海油田服务股份有限公司油田化学研究院,廊坊065201)

摘要 固井水泥石微结构发育规律是固井工艺设计和固井质量评价的重要参考依据。以HYMOSTRUC3D软件为基础,建立了水泥水化模型,获取了CH[CH表示Ca(OH)₂晶体]含量和抗压强度,并对实验结果进行了对比,模拟结果与实验结果的偏差基本都在10%以内。然后,基于水泥水化模型获取了不同水灰比(W/C, W/C=0.4、0.44、0.5、0.6、0.8、1.0、2.0)和水化龄期对固井水泥浆水化过程中C₃S(3CaO·SiO₂), C₂S(2CaO·SiO₂), C₃A(3CaO·Al₂O₃), C₄AF(4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃), C-S-H(Ca₅Si₆O₁₆(OH)·4H₂O)、CH、孔隙率、孔径分布、抗压强度和三维结构等的影响。同时,采用Ryshkewitch方程、Schiller方程和二次线性方程重点讨论了抗压强度与孔隙率的关系。结果表明:在水泥水化过程中,随水化反应的进行,水泥石孔隙率逐渐减小,抗压强度增大;随水灰比增大,粗孔含量增加,细孔占比减小,孔隙率增大,孔径分布变宽,抗压强度减小。采用Ryshkewitch方程、Schiller方程和二次线性方程拟合抗压强度与总孔隙率和毛细孔隙率的相关系数都达到0.92以上,分别为0.96、0.92、0.95和0.98、0.97、0.98;毛细孔隙率是固井水泥石强度发展的主要影响因素。

关键词 HYMOSTRUC3D模型;固井水泥石;CH含量;抗压强度;孔隙率

中图分类号 TE256.7; 文献标志码 A

Pore Structure Evolution and Strength Development of Set Cement Based on HYMOSTRUC3D

FENG Ying-tao, ZHANG Hao, CUI Ce*, WEN Da-yang, CHEN Yu, WANG You-wei

(China Oilfield Services Limited, COSL, Langfang 065201, China)

[Abstract] The microstructure development of cement stone is an important reference for cementing process design and cementing quality evaluation. Based on the software HYMOSTRUC3D, the hydration model of cement was established, and the CH(Ca(OH)₂) content and compressive strength were obtained. The experimental results were compared. The deviation between the simulation results and the experimental results was basically within 10%. Then, based on the cement hydration model, the effects of different water cement ratios W/C (W/C=0.4, 0.44, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0) and hydration age on C₃S(3CaO·SiO₂), C₂S(2CaO·SiO₂), C₃A(3CaO·Al₂O₃), C₄AF(4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃), C-S-H(Ca₅Si₆O₁₆(OH)·4H₂O), CH(Ca(OH)₂), porosity, pore size distribution, compressive strength and three-dimensional structure of cement slurry were obtained based on cement hydration model. At the same time, Ryshkewitch equation, Schiller equation and quadratic linear equation were used to discuss the relationship between compressive strength and porosity. The results show that in the process of cement hydration, with the hydration reaction, the porosity of cement paste decreases gradually, and the compressive strength increases. With the increase of water cement ratio, the content of coarse pores increases, the proportion of fine pores decreases, the porosity increases, the pore size distribution widens, and the compressive strength decreases. Using Ryshkewitch equation, Schiller equation and quadratic linear equation, the correlation coefficients between compressive strength and total porosity and capillary porosity are all above 0.92, which are 0.96, 0.92, 0.95 and 0.98, 0.97 and 0.98 respectively. Capillary porosity is the main influencing factor of cement strength development.

[Keywords] HYMOSTRUC3D model; set cement; content of CH; compressive strength; porosity

随着世界经济的高速发展,人类对油气能源的消耗与日俱增,油气开发逐渐向深海、极地和大陆

深处进军,固井作业也随之面临更加严峻的挑战。在油气井固井作业中,固井水泥浆是确保油气井功

收稿日期:2020-06-29; 修订日期:2020-12-02

基金项目:中国海洋石油总公司科研项目(CNOOC-KJ 135 ZDXM 06ZJ-2)

第一作者:冯颖韬(1986—),男,汉族,黑龙江大庆人,硕士,工程师。研究方向:深水固井工艺技术。E-mail:fengyt@cosl.com.cn。

*通信作者:崔策(1993—),男,汉族,河北任丘人,硕士,助理工程师。研究方向:深水固井工艺技术。E-mail:cuiice@enooc.com.cn。

能完整性的关键材料^[1],具有支撑套管、封闭地下复杂地层和密封地下油、气、水层,防止层系串通,保护产层的重要作用^[2,4]。固井水泥环的耐久性是油气井使用寿命和综合生产成本控制的重要影响因素,直接关系到油气资源能否安全、可靠、经济、高效、长期地开采^[5,6]。而孔隙结构和力学性能是评价固井水泥环的耐久性的重要指标,针对固井水泥石孔隙结构发育规律和力学性能展开研究,可为固井水泥浆的设计提供参考依据。

近年来,学者们主要采用实验测试手段,针对固井水泥浆孔隙率和力学强度来展开水泥浆孔隙结构发育规律的研究。范坤等^[7]采用压汞法测试了水泥浆的孔隙率和孔径分布,并讨论了水泥浆微观结构的发育情况对力学强度发展规律的影响。Dousti 等^[8]采用压汞法测试了漂珠低密度水泥浆孔隙结构参数,并结合分形理论和 Menger 海绵模型研究了孔体积分形维数对孔隙率和力学性能的影响。文献^[9-10]探讨了超低水灰比条件下水泥浆总孔隙率与抗压强度的关系。

HYMOSTRUC3D^[11-15]是一款水泥水化数值模拟软件,以量化的球体代表构建水泥颗粒的三维图像,将水泥水化分为相-界面反应和扩散控制两个阶段,量化了水泥颗粒分布、矿物组成、水泥浆体相分布状态和温度等对水泥颗粒反应速度的影响。HYMOSTRUC3D 可用于研究水泥基材料的自收缩^[13]、水泥浆中离子传输规律^[16]、水泥石抗拉强度和刚度发展^[17]等。

前人研究多采用实验测试方法评价固井水泥石孔隙率和力学强度的发展,对于孔隙率和力学强度两者之间作用规律和影响机理方面的探讨却相对较少,且结合 HYMOSTRUC3D 软件展开对固井水泥石孔隙结构发育规律的研究尚未见公开报道。基于此,在 HYMOSTRUC3D 软件的基础上,建立固井水泥浆水化数值模型,并基于所建水泥浆水化模型模拟研究了不同水灰比 (W/C , $W/C = 0.4, 0.44, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0$) 和水化龄期对固井水泥浆水化过程中 $C_3S(3CaO \cdot SiO_2)$ 、 $C_2S(2CaO \cdot SiO_2)$ 、 $C_3A(3CaO \cdot Al_2O_3)$ 、 $C_4AF(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$ 、 $C-S-H(Ca_5Si_6O_{16}(OH) \cdot 4H_2O)$ 、 $CH(Ca(OH)_2)$ 、孔隙率、孔径分布、抗压强度和三维结构等的影响。然后,采用 Ryshkewitch 方程、Schiller 方程^[18-19]和二次线性方程研究了抗压强度与孔隙率的关系

1 实验

1.1 实验材料

实验中所用材料包括:G 级油井水泥,由淄博中

昌特种水泥有限公司生产,水泥密度为 3.15 g/cm^3 ,其化学成分如表 1 所示;降失水剂 G86L 和消泡剂 X60L,中国海洋石油集团有限公司湛江分公司提供,加量分别为 6% 与 0.5%;矿物成分根据 Taylor 改进后的 Bogue 方程^[20,22]和《油井水泥》(GB/T 10238—2015)计算得出,其中,总碱量按照 Na_2O 当量 = $0.658w(K_2O) + w(Na_2O)$ 考虑,计算结果如表 2 所示;水泥粒度分布采用英国马尔文公司生产的 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪测试,并用 RRB 方程对其累积体积分布曲线进行拟合(图 2)RRB 方程拟合结果为 $y = 100 - 100\exp(-0.04143x^{1.02})$,其中, y 为累计体积分数, x 为颗粒直径,拟合决定系数 (R^2) 为 0.999 86。实验用水为纯水。

表 1 G 级油井水泥主要氧化物成分及含量
Table 1 Composition and content of main oxides in G-oil well cement

化学成分	质量分数/%
CaO	65.60
SiO ₂	22.70
Al ₂ O ₃	3.39
Fe ₂ O ₃	4.81
MgO	0.90
K ₂ O	0.37
SO ₃	1.21
Na ₂ O	0.37
烧失量(LOI)	0.49

表 2 G 级油井水泥主要矿物成分及含量
Table 2 Main mineral composition and content of G-oil well cement

矿物成分	质量分数/%
C ₃ S	61.36
C ₂ S	18.88
C ₃ A	0.85
C ₄ AF	14.62
CSH ₂	2.06

1.2 实验方法

1.2.1 样品制作

参照《油井水泥》(GB/T 10238—2015)和美国石油协会(American Petroleum Institute, API) 10A-2015 配浆制样。将配制好的水泥浆倒入 40 mm × 40 mm × 40 mm 钢制模具内,然后用保鲜膜包裹好样品后放入标准养护箱中密封养护至规定龄期后分别进行矿物成分分析和抗压强度测试,试块如图 1 所示。

1.2.2 CH 含量测试

采用 X 射线衍射分析仪(X-ray diffraction, XRD, Bruker D8 Advance 型,德国布鲁克公司生产)测 CH 含量。

1.2.3 抗压强度测试

采用力学试验机(ZCYA-W300C 型,济南星火

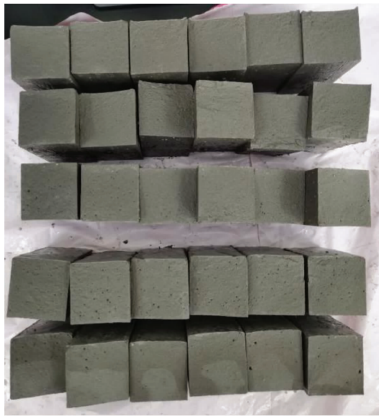


图1 40 mm × 40 mm × 40 mm 水泥石试件

Fig. 1 40 mm × 40 mm × 40 mm cement paste specimen

试验机有限公司生产)测试样品的抗压强度,每次测试4个样品,取平均值作为抗压强度。

2 G 级油井水泥水化数值建模

2.1 HYMOSTRUC3D 模型

HYMOSTRUC3D 软件中涉及的水泥水化参数主要包括初始水化速率 (K_0) 和临界穿透阈值 (δ_{tr})。充分考虑水泥的矿物成分(如表2所示),参考文献[21-22]的研究成果,计算出水泥水化参数,如表3所示。

表3 水泥水化参数 K_0 和 δ_{tr}

Table 3 The hydration parameters K_0 and δ_{tr} of G-oil well cement

矿物名称	水化参数/($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	
	K_0	δ_{tr}
C ₃ S	0.071 7	2.69
C ₂ S	0.004 6	3.00
C ₃ A	0.051 0	3.60
C ₄ AF	0.020 0	1.19
G 级油井水泥	0.048 2	2.42

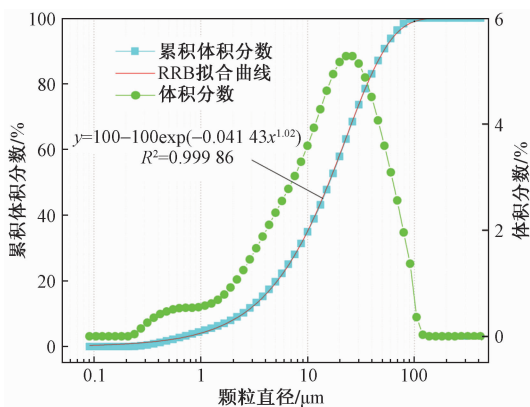


图2 G 级油井水泥颗粒粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of G-oil well cement

2.2 表征单元体尺寸

HYMOSTRUC3D 软件、Jennings-Johnson 模型、Navi-Pignat 模型、CEMHYD3D 模型、DuCOM 模型等^[15,23-26]经典水泥水化数值模拟模型和软件常选择的单元体尺寸为 100 μm 。考虑在生产过程中,部分水泥颗粒的直径可以达到 100 μm 以上(图2),因此,选取的表征单元体尺寸为 200 μm 。

结合水泥颗粒粒度分布 RRB 拟合结果(图2)、水泥矿物组成(表2)、水泥水化参数(表3)和选取的表征单元体尺寸,代入建立的固井水泥浆水化模型中进行数值模拟计算,并获取 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF、C-S-H、CH、孔隙率、孔径分布、抗压强度和三维结构等随水化龄期和灰水比的变化信息。

3 结果与讨论

3.1 水泥石 CH 含量

选取水灰比分别为 0.4、0.44、0.5 的 4 个不同水化龄期(1、7、28 d)的试样进行 XRD 测试分析,并与 HYMOSTRUC3D 模拟结果进行比对,如表4所示。由表4分析可知,当水灰比为 0.4 时,模拟 CH 含量与实验偏差为 0.7% ~ 7.7%;当水灰比为 0.44 时,模拟 CH 含量与实验测试相对偏差为 4.3% ~ 8.7%;当水灰比为 0.5 时,模拟 CH 含量与实验测试相对偏差为 5.2% ~ 8.6%。HYMOSTRUC3D 模拟结果和 XRD 测试结果的最大相对偏差为 8.7%,结果整体吻合良好,说明用在 HYMOSTRUC3D 中所建固井水泥浆水化模型模拟水泥石的 CH 含量变化是可靠的。

表4 固井水泥石 CH 含量模拟结果与实验结果对比

Table 4 Comparison of simulation results and experimental results of CH content of set cement

水化龄期/d	CH 含量/%					
	W/C=0.4		W/C=0.44		W/C=0.5	
	HYMOSTRUC3D	XRD	HYMOSTRUC3D	XRD	HYMOSTRUC3D	XRD
1	15.03	16.28	15.39	16.85	15.81	17.23
3	21.25	21.39	21.91	22.95	22.67	24.81
7	24.24	25.50	24.96	26.74	25.72	27.13
28	26.96	28.33	27.70	28.95	28.38	30.16

3.2 抗压强度

为进一步验证所建固井水泥浆水化模型的准确性,选取 3 个不同水灰比(0.4、0.44、0.5)的 4 个不同水化龄期(1、7、28、140 d)的水泥石标准试样,进行抗压强度测试,并与 HYMOSTRUC3D 模拟结果进行比对,具体结果如表5所示。由表5中数据分析可知,当水灰比为 0.4 时,模拟抗压强度与实验测试相对偏差为 1.5% ~ 10.7%;当水灰比为 0.44 时,模拟抗压强度与实验测试相对偏差为 0.5% ~ 9.2%;当水灰比为 0.5 时,模拟抗压强度与实验测试相对偏差为

0.5%~9.1%。HYMOSTRUC3D 模拟结果和力学实验机测试结果的相对偏差基本都在 10% 以内,结果吻合较好,说明用在 HYMOSTRUC3D 中所建固井水泥浆水化模型模拟水泥浆抗压强度的变化是可行的。基于此,研究不同水灰比($W/C = 0.4, 0.44, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0$)和水化龄期对固井水泥浆水化过程中 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 、 $C-S-H$ 、 CH 、孔隙率、孔径分布、抗压强度和三维结构等的影响。

表 5 水泥石抗压强度模拟结果与实验结果对比

Table 5 Comparison of simulated and experimental results of compressive strength of cement paste

水化龄期/d	抗压强度/MPa					
	$W/C = 0.4$		$W/C = 0.44$		$W/C = 0.5$	
	HYMOSTRUC3D	力学试验机	HYMOSTRUC3D	力学试验机	HYMOSTRUC3D	力学试验机
1	10.33	11.40	8.09	8.63	5.39	5.74
3	27.43	30.72	23.22	23.91	17.91	19.07
7	37.06	37.62	31.97	34.08	25.04	24.90
14	46.34	44.25	36.46	38.96	29.00	28.86
28	52.91	49.30	45.13	47.27	32.88	30.15
140	61.94	56.16	55.46	55.18	43.52	41.46

3.3 固井水泥石微结构演变特征

3.3.1 矿物成分变化

在固井水泥浆固结硬化变成固井水泥石的过程中, CH 含量随着水泥水化反应的进行而不断增加,如图 3 所示。在 0~24 h 内, CH 大量快速生成,几乎呈线性增长;24~100 h 内, CH 增长较快但增长速度逐渐减小;此后, CH 含量增长越来越慢并逐渐趋于平缓。

结合表 4 和图 3 分析认为,在水化早期,水泥水化反应剧烈进行, CH 大量快速生成;随着水泥矿物成分 (C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF) 和水的逐渐消耗, $C-S-H$ 和 CH 等水化产物不断生成并包裹在未水化水泥颗粒表面,进一步阻碍了水分的运移和离子的迁移,导致水泥水化速率逐渐变缓,反应生成的 CH 也相应减少。

3.3.2 三维微结构演变特征

用 HYMOSTRUC3D 获取水灰比分别为 0.44、1.0 和 2.0 的固井水泥浆的水化信息,图 4 为采用 Paraview 可视化软件重建水泥石 0、1、28、100 d 水化龄期的三维微观结构。

由图 4 可知,在 1 d 水化龄期时, CH 和 $C-S-H$ 等水化产物特征不太明显,孔隙体积占比较高;28 d 和 100 d 时,水泥石孔隙体积大小及含量相对 1 d 水化龄期时显著降低,水化产物含量明显增加;水泥石 100 d 的微观结构相对 28 d 而言,虽然孔隙分布有所减少,水化产物的分布范围有所增加,但整体

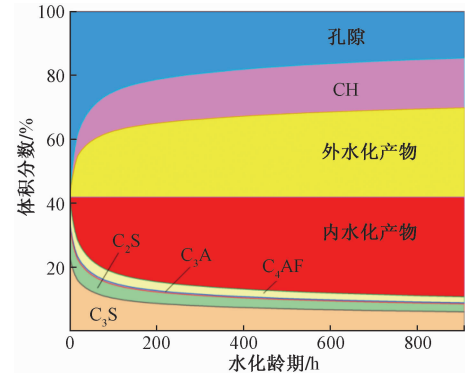


图 3 水泥水化过程中各组分体积分数时变规律

Fig. 3 Time varying law of volume fraction of components in cement hydration process

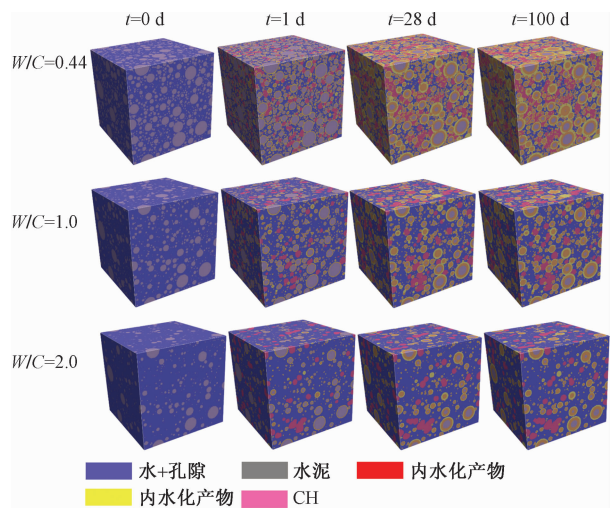


图 4 不同水灰比条件下水泥石不同水化龄期三维微观结构

Fig. 4 The three-dimensional microstructure of set cement under different hydration time and different water to cement ratio

差异较小;在相同水化龄期时,1.0 和 2.0 水灰比的水泥石的孔隙分布明显比 0.44 水灰比的水泥石大,水化产物含量较 0.44 水灰比的水泥石明显减少;水灰比越大,水泥颗粒水化程度越高,但是整体固相含量越少,孔隙分布越广。

3.3.3 水泥石三维孔隙结构演变特征

孔隙率是指块状材料中孔隙体积与材料在自然状态下总体积的百分比^[27-30]。Li 等^[12]将孔隙率分为总孔隙率,毛细孔隙率和凝胶孔隙率,总孔隙率等于毛细孔隙率和凝胶孔隙率之和,具体区分参考文献[17]。

在 3.3.2 节的基础上,用 HYMOSTRUC3D 定量模拟了不同水灰比条件下水泥浆水化过程中的孔隙率变化,并获取了 1、3、7、28 d 龄期水泥石的孔隙率(毛细孔效率和总孔隙率)信息(图 5)和孔径分布(图 6)。由图 5 可知,在水泥水化进程中,水泥石

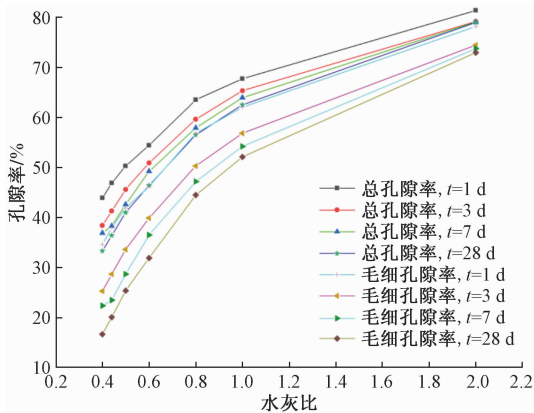
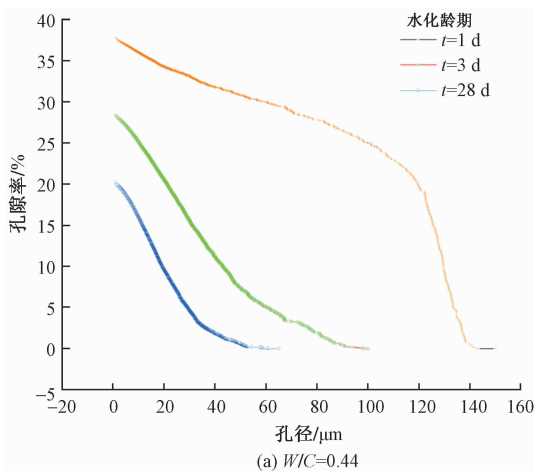
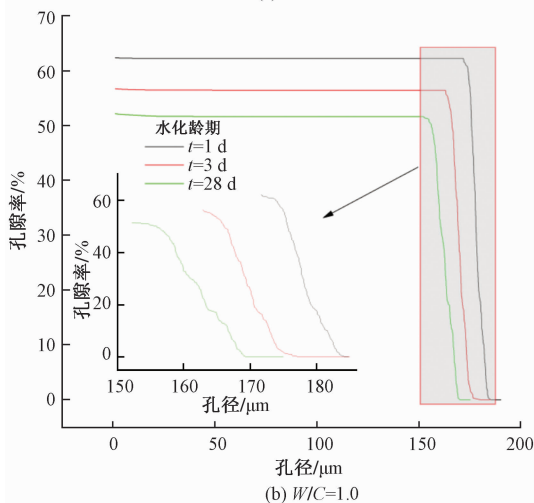


图5 水泥石孔隙率随水灰比的变化关系

Fig. 5 The relationship between water-cement ratio and porosity of set cement



(a) W/C=0.44



(b) W/C=1.0

图6 不同水灰比条件下水泥石孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution of set cement under different water to cement ratio

孔隙率随水化反应的进行而逐渐减小,在水灰比一定时,28 d 水化龄期的孔隙率显著小于 1 d 水化龄期的孔隙率,且 1~3 d 孔隙率减小幅度明显大于 7~28 d 孔隙率减小幅度,说明水泥石孔隙率随水化

反应的进行而逐渐减小且减小幅度越来越小。在相同水化龄期时,水灰比为 2.0 的水泥石的孔隙率明显大于水灰比为 0.4 的水泥石,水泥石孔隙率随水灰比的增大而变大;0.4~0.6 水灰比时,孔隙率随水灰比的变化呈近似线性增长,0.6~2.0 水灰比时,孔隙率随水灰比的增大逐渐减小。毛细孔隙率和总孔隙率随水灰比的变化趋势整体一致。

由图 6(a) 可知,水灰比为 0.44 时,水泥石 1、3、28 d 的孔径分布分别为 1.13~141.28 μm 、1.13~97.90 μm 、1.13~60.53 μm ,水泥石孔径分布范围随水化反应的进行逐渐变窄,大孔部分逐渐消失。水泥石 1~3 d、3~28 d 的孔径分布宽度随水化龄期的减小幅度分别为 15.3% 和 1.5%,孔隙率减小幅度分别为 12.4% 和 1.2%,孔隙率和孔径分布随水化龄期的变化趋势一致。由图 6(b) 可知,水灰比为 1.0 时,水泥石 1、3、28 d 的孔径分布分别为 1.13~183.94 μm 、1.13~176.46 μm 、1.13~169.10 μm ,水泥石 1~3 d 和 3~28 d 的孔径分布宽度随水化龄期的减小幅度分别为 2.0% 和 0.2%,孔隙率减小幅度分别为 4.0% 和 0.3%,孔隙率和孔径分布随水化龄期的减小幅度相近。结合图 6(a)、图 6(b) 分析认为,水泥石孔隙率和孔径分布宽度随水化龄期的变化趋势一致,孔隙率和孔径分布宽度呈正相关,且可能存在某种定量联系,具体有待后期进一步深入研究。

结合图 3~图 6 可知,在水化初期,水泥颗粒水化程度较低,水泥石孔隙多被水分占据,粗孔数量较多且体积较大,此时孔隙多为连通孔。随着水化反应的进行,水分随 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 等矿物的水化而被大量消耗, C-S-H 凝胶和 CH 等水化产物逐渐生成(图 3、图 4),产生体积膨胀效应并填充孔隙,孔隙率逐渐降低,越来越多的孔隙被孤立,孔隙结构得以优化。当水化到一定龄期后,水泥石基本骨架构建完成,所有的孔隙都不再连通^[31-33];粗孔的数量和体积也相应减少,细孔体积占比相对增多,孔径分布变窄,孔隙率明显降低(图 6),此时孔隙多为孤立的毛细孔和凝胶孔。

水灰比越高,水泥净浆的初始水体积占比越高,初始孔隙率越大,孔径分布越宽。虽然水泥的水化能够起到一定填充孔隙的作用,但是高水灰比水泥浆单位体积的水泥含量相对更低,水泥水化生成的产物填充孔隙的能力有限,从而导致高水灰比的水泥浆孔隙率也相对更高。

3.4 孔隙率与抗压强度

3.4.1 水灰比对水泥石抗压强度的影响

水泥石的抗压强度和孔隙率具有一定内在联系,孔隙率的变化在一定程度上可以反映抗压强度

的变化^[11]。基于此,用 HYMOSTRUC3D 模拟了不同水灰比对水泥石抗压强度的影响,获取了 1、3、7、28 d 水化龄期水泥石的抗压强度,结果如图 7 所示。结合表 5 和图 7 分析可知,在水泥水化进程中,水泥石抗压强度随水化反应的进行而逐渐增大。在水灰比一定时,水泥石 28 d 水化龄期的抗压强度显著高于 1 d 水化龄期的抗压强度,1~3 d 抗压强度随水化龄期的增长速率明显大于 7~28 d 的增长速率。在相同水化龄期时,水灰比为 0.4 的水泥石抗压强度明显大于水灰比为 1.0 的水泥石;水灰比为 2.0 时,由于水泥浆中的初始水泥含量较低,初始水体积占比高孔隙率过大,水泥水化生成的 CH 和 C-S-H 等水化产物过于稀疏(图 4、图 8)无法支撑骨架,水泥石抗压强度为 0。0.4~0.6 水灰比时,抗压强度随水灰比的变化呈近似线性降低,0.6~2.0 水灰比时,抗压强度随水灰比的减小幅度逐渐降低。抗压强度随水化龄期和水灰比的变化与图 5 中孔隙率随时间的变化趋势恰恰相反。在油气井固井作业中,应尽可能选择低水灰比进行固井水泥浆配方设计。

3.4.2 抗压强度和孔隙率的变化关系

选用 Ryshkewitch 方程、Schiller 方程^[18-19]、二次

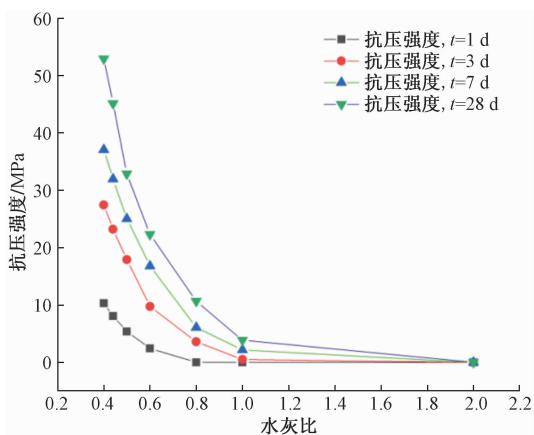


图 7 水泥石抗压强度随水灰比的变化关系

Fig. 7 The relationship between water to cement ratio and compressive strength of set cement

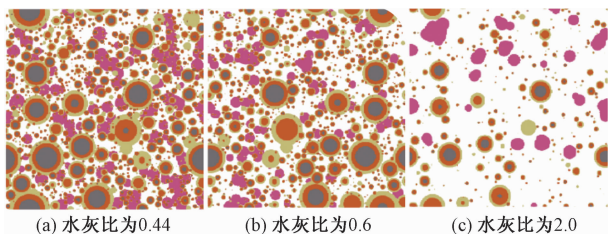


图 8 不同水灰比条件下水泥石 28 d 水化产物切片图

Fig. 8 The slice photo of hydration products of set cement under different water to cement ratio at 28 d

线性方程拟合水泥石抗压强度与总孔隙率、抗压强度与毛细孔隙率的变化关系结果如图 9 所示。

由图 9 可知,抗压强度与总孔隙率呈负相关,抗压强度与毛细孔隙率也呈明显负相关,采用 Ryshkewitch 方程、Schiller 方程和二次线性方程拟合抗压强度与总孔隙率的相关系数(R)分别为 0.96、0.92、0.95($R^2 = 0.92、0.85、0.91$),拟合效果比较好。而采用 Ryshkewitch 方程、Schiller 方程和二次线性方程拟合抗压强度与毛细孔隙率的相关系数分别为 0.98、0.97、0.98($R^2 = 0.97、0.95、0.97$),均在 0.97 以上,拟合效果良好。抗压强度和毛细孔隙率的关系相对与抗压强度与总孔隙率的关系而言,更加符合 Ryshkewitch 方程、Schiller 方程和二次线性方程,毛细孔隙率是决定固井水泥石抗压强度发展的主要因素。

采用 Ryshkewitch 方程和二次线性方程拟合抗压强度与毛细孔隙率的关系时,相关系数大于 0.97。然而由于二次线性方程在孔隙率大于 $-b/2a$ (对称轴)时,抗压强度与孔隙率呈正相关,这与文献[10, 27]的研究成果不太相符,说明用二次线性方程拟合孔隙率与抗压强度的关系并不具有普适性,只在孔隙率不大于 $-b/2a$ 的时候适用($a、b$ 分别为二次线性方程拟合曲线的二次项常数两一次项常数)。综上,相对于 Schiller 方程和二次线性方程,Ryshkewitch 方程在研究毛细孔隙率与抗压强度、总孔隙率与抗压强度的关系时更具普适性。因此,在实际生产应用中,可结合 Ryshkewitch 方程开展固井水泥浆抗压强度和孔隙率的发育规律研究。

4 结论

(1)HYMOSTRUC3D 模拟 CH 含量和抗压强度与 XRD 测试 CH 含量和力学强度试验机测试抗压强度的偏差分别为 0.7%~8.7% 和 0.5%~10.7%,偏差相对较小;并基于所建固井水泥浆水化数值模型获取了水泥矿物成分、水化产物、孔隙率、孔径分布和抗压强度等随水化龄期和水灰比的变化关系,重建了水泥石三维微结构。验证了 HYMOSTRUC 模型能够用于模拟水泥水化矿物成分、水化产物与抗压强度,为水泥研究提供一条新方法。

(2)水泥水化过程中,孔隙率逐渐减小,孔径分布逐渐变窄,抗压强度逐渐增大;随水灰比的增大,粗孔含量增加细孔占比减小,毛细孔隙率和总孔隙率都相应增大,孔径分布变宽,抗压强度减小。在油气井固井作业中,应尽可能选择低水灰比进行固井水泥浆配方设计。

(3)水泥石抗压强度与孔隙率呈负相关。采用

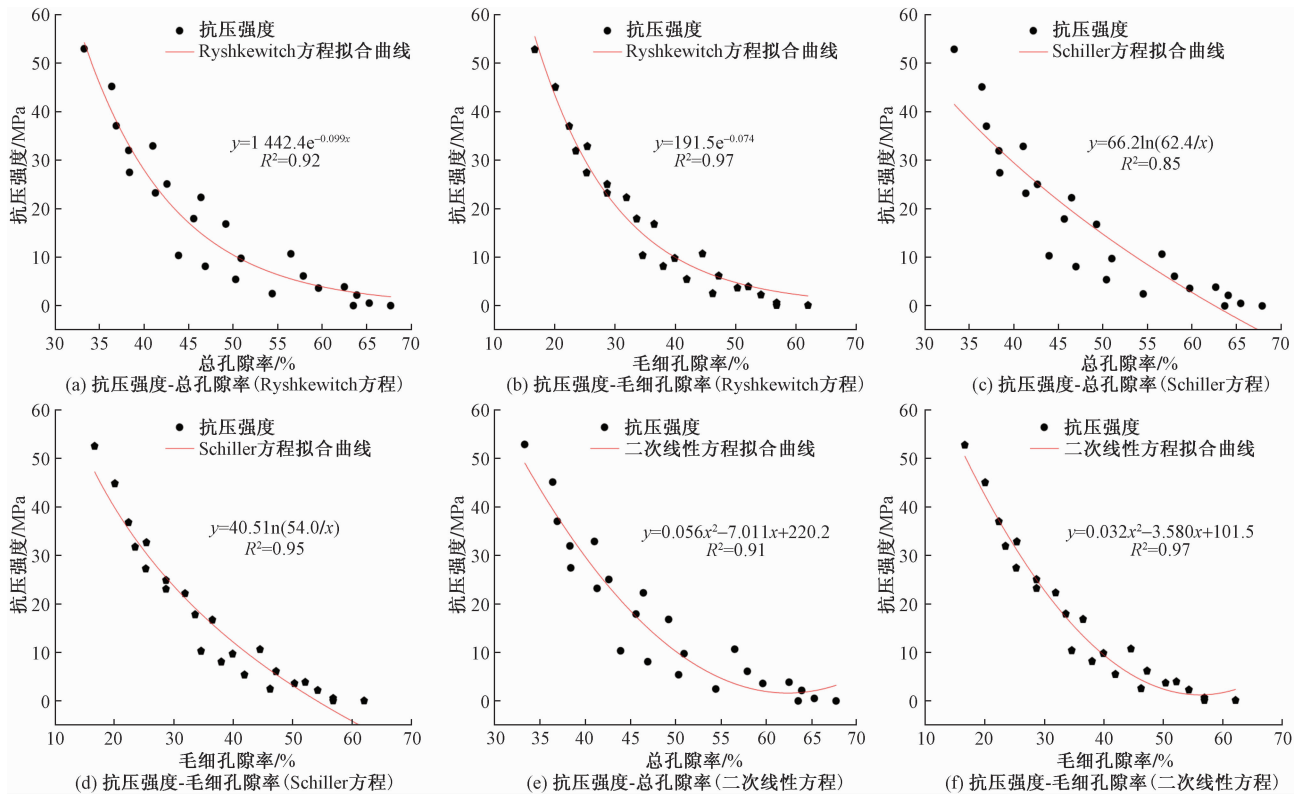


图9 水泥石抗压强度随总孔隙率和毛细孔隙率的变化关系

Fig. 9 The relationship between compressive strength and total porosity or capillary porosity of set cement

Ryshkewitch 方程、Schiller 方程和二次线性方程拟合水泥石抗压强度与毛细孔隙率的关系时,相关系数分别为 0.98、0.97 和 0.98;而拟合水泥石抗压强度与总孔隙率的关系时,相关系数分别为 0.96、0.92 和 0.95。Ryshkewitch 方程、Schiller 方程和二次线性方程更适于研究抗压强度与毛细孔隙率的关系。

(4) 相对于 Schiller 方程和二次线性方程, Ryshkewitch 方程在研究抗压强度与毛细孔隙率和总孔隙率的关系时更具普适性。在实际应用中,可结合 Ryshkewitch 方程开展固井水泥石抗压强度和孔隙率的发育规律研究。

(5) 将水泥石孔隙结构按孔径划分,不仅分析了总孔隙率和抗压强度的关系,还分析了毛细孔隙与抗压强度关系,发现毛细孔隙率是影响固井水泥石抗压强度发展的主要因素。水泥石孔隙率和孔径分布宽度随水化反应的进行逐渐变小变窄,孔隙率和孔径分布宽度呈正相关,且可能存在某种定量联系,具体有待后期进一步深入研究。

参 考 文 献

[1] Brandro N B, Roehl D, Silva D E A, et al. The impact of cement slurry aging creep on the construction process of oil wells[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2017, 157: 422-429.
 [2] 刘崇建,黄柏宗,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 Baizong, Xu Tongtai, et al. Cement injection theory and application in oil and gaswells[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001.
 [3] Ghabezloo S, Sulem J, Guedon S, et al. Poromechanical behaviour of hardened cement paste under isotropic loading[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(12): 1424-1437.
 [4] 周宇,冯定,丁亮亮,等. 稠油井抽油杆柱黏滞摩擦载荷计算分析[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(21): 149-154.
 Zhou Yu, Feng Ding, Ding Liangliang, et al. Calculation and analysis of viscous friction load of sucker rod string in heavy oil well[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(21): 149-154.
 [5] 杜金龙,金衍,李坤朝,等. 高温高压气井预应力固井技术研究及现场实验评价[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(15): 61-68.
 Du Jinlong, Jin Yan, Li Kunchao, et al. Study and field test evaluation of prestressed cementing technology for HTHP gaswells[J]. Science and technology and Engineering, 2018, 18(15): 61-68.
 [6] 周仕明,李根生,王其春. 超高密度水泥浆研制[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 107-110.
 Zhou Shiming, Li Gensheng, Wang Qichun. Research and preparation of ultra-heavy slurry[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 107-110.
 [7] 范坤,朱文卿,周代余,等. 隔夹层对巨厚砂岩油藏注气开发的影响——以塔里木盆地东河1油田石炭系油藏为例[J]. 石油学报, 2015, 36(4): 85-91.
 Fan Kun, Zhu Wenqing, Zhou Daiyu, et al. Effect of interlayers in thick sandstone reservoir for gas injection: a case study of Donghe 1

- Carboniferous oil reservoir in Tarim Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(4): 85-91.
- [8] Dousti M R, Boluk Y, Bindiganavile V. The effect of cellulose nanocrystal (CNC) particles on the porosity and strength development in oil well cementpaste[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 205(30): 456-462.
- [9] Lu S C, Wang X Y, Meng Z R, et al. The mechanical properties, microstructures and mechanism of carbon nanotube-reinforced oil well cement-basednanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 26691-26702.
- [10] Liu K Q, Cheng X W, et al. Relationship between the microstructure/pore structure of oil-well cement and hydrostatic pressure[J]. *Transport in Porous Media*, 2018.
- [11] 韦庭丛, 程小伟, 王升正, 等. 漂珠低密度水泥石的孔体积分形维数及其与孔结构和力学性能的关系[J]. *材料导报*, 2016(2): 415-419.
Wei Tingcong, Cheng Xiaowei, Wang Shengzheng, et al. Study on pore volume fractal dimension of microsphere low density cement and its relationship with pore structure and mechanical properties[J]. *Materials Reports*, 2016(2): 415-419.
- [12] Li L B, Zhang H M, Guo X Y, et al. Pore structure evolution and strength development of hardened cement paste with super low water-to-cement ratios [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227: 1-13.
- [13] Van Breugel K. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-basedmaters[D]. Delft: Delft University of Technology, 1991.
- [14] Van Breugel K. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-basedmaterials[J]. *Cement & Concrete Research*, 1992, 25(2): 319-331.
- [15] Konders E A B. Simulation of volume changes in hardening cement-based materials[D]. Delft: Delft University of Technology, 1997.
- [16] Ye G. Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementitiousmaterials[D]. Delft: Delft University of Technology, 2003.
- [17] Gao P. Simulation of hydration and microstructure development of blended cements[D]. Delft: Delft University of Technology, 2018.
- [18] Zhang M Z. Multiscale Lattice Boltzmann-Finite element modelling of transport properties in cement-based materials[D]. Delft: Delft University of Technology, 2013.
- [19] Qian Z W, Schlangen E, Ye G, et al. Prediction of mechanical properties of cement pasre at microscale[J]. *Materiales de Construccion*, 2010, 60(297): 7-18.
- [20] Pandey S P, Sharma R L. The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar[J]. *Cement & Concrete Research*, 2000, 30(1): 19-23.
- [21] Kearsley E P, Wainwright P J. The effect of porosity on the strength of foamedconcrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(2): 233-239.
- [22] Taylor H F W. Modification of the Bogue calculation[J]. *Advances in Cement Research*, 1989, 2(6): 73-77.
- [23] Wang X Y, Lee H S. Modeling of hydration kinetics in cement-based materials considering the effects of curing temperature and appliedpressure[J]. *Construction & Building Materials*, 2012, 28(1): 1-13.
- [24] Nguyen V T. Rice husk ash as a mineral admixture for ultra-high-performance concrete[D]. Delft: Delft University of Technology, 2011.
- [25] 金贤玉, 王宇纬, 田野, 等. 基于微观信息的水泥水化动力学模型研究[J]. *建筑材料学报*, 2014, 17(5): 862-867.
Jin Xianyu, Wang Yuwei, Tian Ye, et al. Research on kinetics model of cement hydration based on microstructure information [J]. *Journal of Building Materials*, 2014, 17(5): 862-867.
- [26] Zhang M Z, Ye G, Van Breugel K. A numerical-statistical approach to determining the representative elementary volume (REV) of cement paste for measuring diffusivity[J]. *Materiales de Construccion*, 2010, 60: 7-20.
- [27] Navi P, Pignat C. Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(4): 507-514.
- [28] Dale P B, Garboczi J. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructuralmodel[J]. *Cement and Concrete Research*, 1991, 21: 324-344.
- [29] Bentz D P. Three-dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(1): 3-21.
- [30] Maekawa K, Ishida T, Kishi T. Multi-scale modeling of concrete-performance [J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2003, 1(2): 91-126.
- [31] 吴大江, 余伟, 缪昌文, 等. 基于改进的CEMHYD-3D模型模拟水泥水化微结构演变过程[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(1): 11-17.
Wu Dajiang, She Wei, Miao Changwen, et al. Simulation of cement hydration microstructure evolution process based on improved CEMHYD3D model[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1): 11-17.
- [32] Chan N, Young R C, Li S. Effect of water-to-cement ratio and curing method on the strength, shrinkage and slump of the biosand filter concretebody[J]. *Water Science & Technology*, 2018, 77(6): 1744-1750.
- [33] 杨广国, 陆沛青, 高元, 等. 顺北超深窄间隙固井技术应用[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(31): 116-123.
Yang Guangguo, Lu Peiqing, Gao Yuan, et al. Application of ultra deep narrow gap cementing technology in Shunbei[J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19(31): 116-123.