

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

ANALYSIS OF THE TEMPERATURE EFFECT ON THE STRENGTH OF CEMENT STONE

Твердение тампонажных материалов в высоко - температурных условиях глубоких скважин неизбежно сопровождается снижением прочности, ростом проницаемости цементного камня и потерей изоляционных свойств. Причём, чем выше температура, тем быстрее в камне происходят деструктивные явления, обусловленные термической коррозией, основой которой является перекристаллизация продуктов твердения.

В статье приведен краткий анализ фазового состава и продуктов твердения порландцемента, образующихся при температурах от 20 до 200 °С. Снижение прочности цементного камня при температурах 20-75 °С, связывается с внутри-фазовой перекристаллизацией, а быстрое снижение прочности при температурах более 100 °С связано с межфазовой перекристаллизацией высокоосновных продуктов твердения.

Показано, что температуры 110 и 150 °С являются двумя критическими точками температуры начала спада прочности цементного камня.

Наиболее эффективным способом предупреждения термической коррозии является уменьшение C/S в самом цементе. Рассмотрена прочность продуктов твердения цементов с добавкой 30% молотого песка при различных температурах.

При температурах 110-150 °С на начальном этапе набор прочности камня из цементно-песчаных цементов связан с гидратацией клинкерных минералов, поскольку скорость реакции между кварцевым песком и гидроксидом кальция замедлена. Именно гидратация цемента является причиной первоначального повышения прочности цементного камня.

При более высоких температурах твердения цементно-песчаных цементов набор прочности связан с тем, что в пределах температур 160-200 °С, скорость реакции кварцевого песка с гидроксидом кальция ускоряется, и приближается к скорости процесса гидратации цемента.

При температуре 190 °С, уже через 12-15 часов прочность камня из цементно-песчаных смесей снижается, что может свидетельствовать о незавершенности процессов перекристаллизации в затвердевшем камне, из-за недостатка кремнеземистого компонента, и образование на первой стадии твердения высокоосновных продуктов твердения, которые начинают переходить в низкоосновные. Это свидетельствует о необходимости учета стадийности образования низкоосновных продуктов в процессе гидратации и твердения цементов с добавкой кремнеземистых компонентов.

In deep wells, cement materials maturing at high temperatures inevitably accompanied by a decrease in its strength and increase in permeability of cement stone and isolating properties loss. The higher temperature, the faster destructive effects, specified by thermic corrosion, which basic is maturing products recrystallization, run in stone.

The paper presents a brief analysis of the composition and properties of the maturing products formed at temperatures from 20 to 200 °C. Cement stone durability decreasing at temperatures from 20 to 75 °C binds with intra-phase recrystallization, and fast durability decreasing at temperatures above 100 °C binds with inter-phase high-basic products of maturing recrystallization.

There are two critical temperature points at 100 °C and 150 °C showing cement stone durability decreasing start.

The most effective the rmic corrosion prevention method is C/S reducing directly in cement. Cement products of maturing durability with 30% of milled sand addition at different temperatures is considered.

On initial stage at temperatures from 110 to 150 °C stone of cement-sand cements curing binds with clinker materials hydration, because quartz sand and calcium hydroxide reaction speed became slower. Cement hydration is the cause of initial cement stone durability increasing.

At cement-sand cements higher maturing temperatures curing bends with the fact that at temperatures from 160 to 200 °C quartz sand reaction speed is increasing and coming near cement hydration process speed.

Stone of cement-sand cements' durability decreases at temperature 190 °C already after 12-15 hours, what can argue about incomplete recrystallization processes in hardened stone because of lack of silica component and high-basic products of maturing formation on first maturing stage, which start transferring to low-basic products of maturing. These facts argue about low-basic products formation staging accounting necessity in hydration process and in cement with silica components addition maturing process.

**Агзамов Ф.А., У Ди, Ли Юйфэй,
Хабиров М.Н.,**

**ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет», г. Уфа,
Российская Федерация**

**F.A. Agzamov, Wu Di, Li Yufei,
M.N.Xabilov,**

**FSBEI HPE «Ufa State Petroleum
Technological University»,
Ufa, the Russian Federation**

Ключевые слова: высокотемпературный цемент, фазовые превращения, термическая коррозия, основность продуктов твердения, гидросиликаты кальция, состав продуктов твердения.

Key words: high-temperature cement, phase transformations, thermic corrosion, maturing products basicity, calcium hydrosilicates, maturing products composition.

Расширение зон поиска углеводородов и развитие технологии разведочных работ неизбежно сопровождается бурением скважин в более экстремальных районах и на больших глубинах. В этих условиях особые требования предъявляются к применяемым тампонажным материалам. В глубоких скважинах цемент твердеет при высокотемпературных условиях, что всегда сопровождается снижением прочности цементного камня, повышением его проницаемости и потерей изоляционных свойств. Причём, чем выше температура, тем быстрее в камне происходят деструктивные явления. Поэтому одной из важнейших проблем цементирования высокотемпературных скважин является обеспечение физико-механических и изоляционных свойств цементного камня, твердевшего при высоких температурах.

Снижение прочности и повышение проницаемости камня при высоких температурах обусловлено термической коррозией.

В основе данных явлений лежит термическая коррозия цемента, суть которой состоит в перекристаллизации продуктов твердения [1, 2, 3, 4].

Обязательным условием протекания процесса термической коррозии является присутствие жидкой фазы (воды), благодаря которой происходит перекристаллизация. Механизм перекристаллизации заключается в том, что неустойчивые соединения растворяются в жидкой фазе и из нее выкристаллизуется более устойчивые, имеющие большие размеры и, соответственно, меньшее число контактов срастания между продуктами твердения.

При нормальной температуре процессы фазовых переходов замедлены, и в течение многих лет заметной перекристаллизации не происходит. При повышении температуры скорость перекристаллизации резко ускоряется. Именно эти процессы, происходящие в цементном камне, приводят к снижению его прочности и ухудшению других, технологически важных свойств.

По данным [2] возможны два вида перекристаллизации. Первый – перекристаллизация внутрифазовая, при которой, образовавшие во время твердения цемента, мельчайшие продукты твердения (например, гидросиликаты кальция), начинают укрупняться. При этом происходит растворение мелких, термодинамически малоустойчивых кристаллов, и укрупнение других, первоначально более крупных,

т.е. идет самопроизвольный процесс сокращения удельной поверхности твердой фазы без изменения ее состава.

В первую очередь растворяются контакты срастания и продукты твердения, имеющие искаженную кристаллическую решетку и поэтому, являющиеся термодинамически менее устойчивыми по сравнению с кристаллами тех же размеров, образовавшимися в условиях свободного роста, и имеющими бездефектную структуру. Данные процессы протекают и при обычных температурах, однако их скорость мала. Кроме того, падение прочности компенсируется за счет гидратации неизрасходованного цемента, остающегося в камне.

Другой вид перекристаллизации – межфазовая, заключающаяся в том, что на первом этапе твердения в цементном камне образуются термодинамически неустойчивые фазы, которые при определенных условиях начинают растворяться и на их основе начинают образовываться новые более устойчивые соединения.

Межфазовая перекристаллизация приводит к образованию кристаллических соединений иного состава и иной кристаллической структуры. Наибольшую склонность к внутрифазовой перекристаллизации имеют высокоосновные гидросиликаты кальция. Чаще всего, именно этим видом перекристаллизации объясняется снижение прочности и повышение проницаемости цементного камня.

В частности, по данным [2], медленное снижение прочности цементного камня при температурах 20-75 °С, в основном, связывается с укрупнением кристаллов, а быстрое снижение прочности при температурах более 100 °С с межфазовой перекристаллизацией *высокоосновных продуктов твердения*. Цепочка фазовых переходов при межфазовой перекристаллизации может быть достаточно длинной.

Поскольку каждая новая фаза начинает образовываться при меньших степенях пересыщения, чем предыдущая фаза, то, возникшие кристаллы являются более крупными. Известно, что размер зародыша новой фазы, который может устойчиво существовать в растворе, определяется уравнением:

$$r_{кр} = \frac{2M\sigma}{RT \ln \alpha}, \quad (1)$$

где: $r_{кр}$ – устойчивый критический размер зародыша;

M – молекулярная масса образовавшегося зародыша;

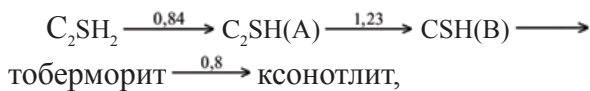
σ – поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз;

T – температура, °К;

R – универсальная газовая постоянная;

α – степень пересыщения раствора.

Фазовые переходы сопровождаются изменениями объема твердой фазы от ступени к ступени:



где над стрелками показаны значения отношений объемов последующей фазы к объему предыдущей. Кроме того, каждая последующая фаза, кроме CSH(B), представлена более крупными кристаллами, которые имеют меньшее число контактов срастания между собой и прочность цементного камня должна обязательно снижаться [5].

Наиболее устойчивы к межфазовой перекристаллизации низкоосновные соединения, в которых отношение $C/S < 1,2$.

Следовательно, при креплении высокотемпературных скважин ($T \geq 100^\circ C$) необходимо применять тампонажные материалы, состоящие из низкоосновных гидросиликатов кальция, являющихся термостойкими соединениями.

Анализируя продукты твердения различных цементов, можно говорить, что соотношение CaO к SiO_2 (C/S) по молекулярной массе является основным критерием оценки качества высокотемпературного цемента.

Поскольку доля силикатных клинкерных минералов (C_3S , C_2S) в цементе составляет более 80%, то именно продукты твердения этих минералов будут определять термическую стойкость цементного камня.

Относительно фазового состава продуктов твердения цементов, образующихся при различных температурах, можно отметить следующее [5, 6, 7].

При обычных температурах и концентрациях $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе от 0,05 до 1,0 -1,1 г/л, что соответствует гидратации бездобавочного цемента, гидратация C_3S приводит к образованию гидросиликатов кальция переменного состава $(0,8-1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1-2,5)H_2O$.

При этом, чем меньше концентрация CaO в жидкости затворения, тем меньше основность образующегося гидросиликата кальция. Данный гидросиликат по классификации Х. Тейлора [6], обозначают C-S-H(I), а по классификации Р. Богга – CSH(B). При гидратации C_3S при любых температурах в качестве продукта гидратации всегда присутствует гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, кристаллизация которого также вносит вклад в получение прочного камня.

При концентрациях $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе, соответствующих полному насыщению, особенно при пониженных температурах, когда растворимость гидроксида кальция возрастает (например, до 1,25 г/л CaO при $10^\circ C$), трехкальцевый силикат C_3S гидратирует с образованием метастабильного, но более закристаллизованного гидросиликата кальция состава $(1,5-2)CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

По Х.Тейлору, он обозначается формулой C-S-H(II), а по Р. Боггу- C_2SH_2 . Повышение температуры твердения суспензии портландцемента до $30-50^\circ C$, снижающая концентрацию $Ca(OH)_2$ в жидкости ведет к преимущественному образованию в цементном тесте гидросиликата кальция состава $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ($C_3S_2H_3$), относящегося, по Х. Тейлору, к группе C-S-H(I) или, по Р. Боггу, к CSH(B).

Гидросиликаты кальция группы CSH(B) [C-S-H(I), по Х.Тейлору] имеют слоистую кристаллическую структуру и могут содержать разное количество молекул H_2O (2,5; 1; 0,5), которое размещается между слоями кристаллической решетки и может испаряться из межплоскостного пространства и вновь внедряться в него. Указанные процессы ведут к усадке или набуханию кристаллической решетки.

Гидросиликаты кальция, обозначаемые по Х. Тейлору, C-S-H (I) и C-S-H (II) или по Р.Боггу CSH (B) и C_2SH_2 , из-за слабой закристаллизованности, называют гелевой фазой или просто «гелем» с общим обозначением C-S-H.

Гидратация трехкальцевого силиката при температурах ($50-100^\circ C$) приводит к образованию тех же гидросиликатов кальция типа CSH (B) и частично C_2SH_2 [или C-S-H (I) и C-S-H (II), по Х.Тейлору]. Эти же гидросиликаты при соответствующих концентрациях $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе образуются и при взаимодействии двухкальцевого силиката с водой. При этом параллельно с гелем гидросиликатов выделяется $Ca(OH)_2$, но в значительно меньшем количестве, чем при гидратации C_3S .

При температурах $90-160^\circ C$ при гидратации трехкальцевого силиката C_3S наиболее вероятно образование гидросиликата кальция C_2SH (A) [α -гидрат C_2S], а при гидратации двухкальцевого силиката C_2S чаще образуется C_2SH (B)[β -гидрат C_2S].

Состав гидросиликатов кальция при температурах выше $90^\circ C$ существенно зависит от количества кремнезема в составе вяжущего и от его активности, которая, в свою очередь, определяется дисперсностью и аморфностью кремнезема [8].

При высоком содержании CaO в вяжущем, что характерно для портландцемента, возникает α -гидрат C_2S , по Х. Тейлору, [C_2SH (A), по Р.Боггу], а при повышении доли кремнезема в цементе более вероятно образование C-S-H (I) и C-S-H (II) [по Р. Боггу, CSH (B) и C_2SH_2].

Образование низкоосновных гидросиликатов кальция приводит к повышению прочности цементного камня. При возникновении же высокоосновных соединений (α -гидрат C_2S) прочность камня становится меньше.

Аморфное строение и высокая удельная поверхность низкоосновной фазы CSH(II), является весьма полезным свойством для цементирования скважин в нормальных условиях.

При повышении температуры твердения до 110 °С, фаза С-S-H становится всё более и более кристаллической, но сохраняет свою общую структуру и свойства. Когда температура превышает 110 °С, другая фаза, α -гидрат C_2S становится устойчивой и заменяет С-S-H. При превращении С-S-H в α -гидрат C_2S увеличивается проницаемость цементного камня и падает его прочность.

В тоже время остается нерешенной проблема сохранения стабильности свойства цементного камня в процессе его твердения в высокотемпературных условиях.

В работе [9] приведены результаты специальных экспериментов, показавших некоторые закономерности падения прочности цементного камня при высоких температурах и подтверждающих, рассмотренные выше, закономерности.

Исследования проводились по стандартным методам АРІ.

На рисунке 1 показано изменение прочности цементного камня твердевшего 24 и 48 часов при различных температурах в термовлажных условиях.

С повышением температуры твердения в оба исследованных срока твердения наблюдается падение прочности цементного камня, причём на кривых ясно выделяются две точки спада температуры, а именно 110 и 150 °С. Если при температуре 110 °С происходит небольшое снижение прочности камня (в пределах 10-15%) и затем наблюдается некоторая стабилизация прочности, то после 150 °С начинается монотонное снижение прочности камня при повышении температуры твердения.

Авторы [9] считают, что 110 и 150 °С являются двумя критическими точками температуры начала спада прочности цементного камня.

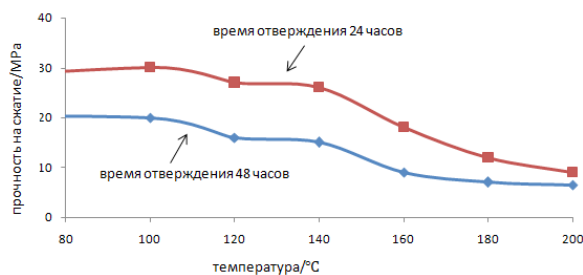


Рисунок 1. Влияние температуры на прочность цементного камня

Результаты, приведенные на рисунке 2, свидетельствуют, что при температурах ниже 100 °С, с увеличением времени твердения прочность цементного камня достигает наиболее высоких значений и стабилизируется на этом уровне. Время достижения максимально стабильных значений прочности камня при температурах 80-100 °С составляет около 15-20 часов.

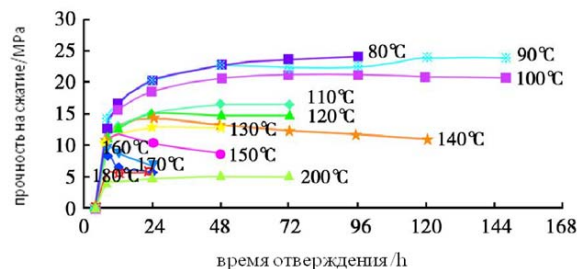


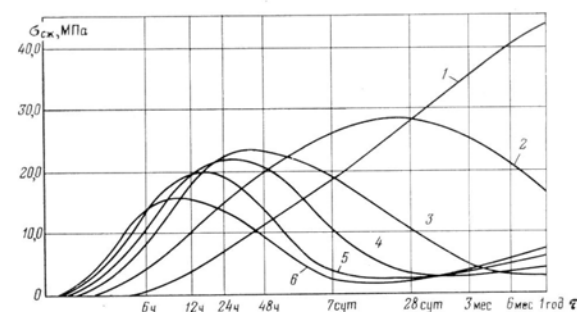
Рисунок 2. Изменение прочности цементного камня при твердении в различных температурных условиях

Следует отметить, что эти данные получены для конкретного вида цемента и водоцементных отношений и, поэтому изменение любого из этих факторов может сдвинуть временную границу получения максимальных прочностей камня в большую или меньшую сторону. В то же время, эти результаты еще раз подтверждают нецелесообразность применения чистого портландцемента при температурах выше 100 °С.

Для температуры 110 °С после 48 часов твердения, кривая прочности начинает плавно стабилизироваться. Это может говорить о том, что гидратация цементного камня достигла максимального значения, и полностью отражает эффект влияния температуры на скорость процесса гидратации цементного камня.

При превышении температуры твердения 110 °С, кривые изменения прочности явно имеют тенденцию снижения. Причем, с повышением температуры начало снижения прочности камня начинается раньше.

Подобные результаты отмечались и в исследованиях В.С.Данюшевского [2], фрагмент которых приведен на рисунке 3.



№ кривой на рис.3	1	2	3	4	5	6
Давление, МПа	0,1	0,1	20	60	80	120
Температура, °С	22	75	120	160	200	300

Рисунок 3. Кривые изменения прочности цементного камня из портландцемента во времени при различной температуре (В/Ц = 0,5) по данным [2]

В частности, им также зафиксировано начало снижения прочности камня при температуре 120 °С после 48 часов твердения.

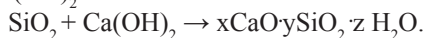
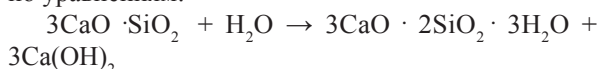
Исследования [9] показали, что при температуре до 110 °С гидратация цементного камня формируется C-S-H (II) или C₂SH₂ по Р.Боггу, обладающие хорошей сетчатой структурой, положительно сказывающейся на прочности цементного камня.

Превращение, после температур 110 °С, гидросиликата CSH(II) в высокоосновный гидросиликат кальция (C₂SH), кристаллизующийся в виде продуктов большого размера и, образующийся в форме пластин в цементном камне, ослабляет его прочность из-за низкой прочности контактов. При этом возникает структура, обладающая относительно высокой проницаемостью.

Между тем, с повышением температуры испытаний повышается и степень совершенства полученных кристаллических гидратов, но поскольку совершенства ограничены, то обезвоживание кристаллов и увеличение пористости существенно отражаются на прочности цементного камня.

Очевидным выводом из вышеприведенного анализа является то, что прочность цементного камня тесно связана с гидратацией цемента при высокой температуре.

Наиболее эффективным способом предупреждения термической коррозии является уменьшение C/S в самом цементе. На практике это можно достичь добавкой песка к цементу в количестве 40 - 45%, с таким расчетом, чтобы соотношение C/S продуктов гидратации приближалось к 1. Причем, по мнению [1], чем выше температура твердения, тем больше должна быть крупность песка. Роль песка (SiO₂) сводится к связыванию свободного Ca(OH)₂ и понижению основности образующих продуктов твердения по уравнениям:



Выше было показано, что при взаимодействии с водой клинкерных минералов, например, трехкальцевого силиката (C₃S), при любых температурах, всегда образуется свободный гидроксид кальция (Ca(OH)₂), который взаимодействует с кремнеземом (SiO₂), образуя новые продукты твердения – гидросиликаты кальция. Поскольку при этом происходит убыль свободного Ca(OH)₂, то образовавшиеся ранее высокоосновные гидросиликаты кальция (3CaO · 2SiO₂ · 3H₂O) начинают гидролизываться с выделением Ca(OH)₂. Известно, что высокоосновные гидросиликаты кальция (3CaO·SiO₂·3H₂O) устойчиво существуют только при наличии свободного Ca(OH)₂.

Таким образом, SiO₂ связывая Ca(OH)₂, вызывает «разложение» высокоосновных гидросиликатов кальция с выделением свободного Ca(OH)₂, который

связывается новыми порциями растворенного кремнезема.

Результаты исследований с добавкой 30% SiO₂ в цемент, по материалам [9], показаны на рисунке 4.

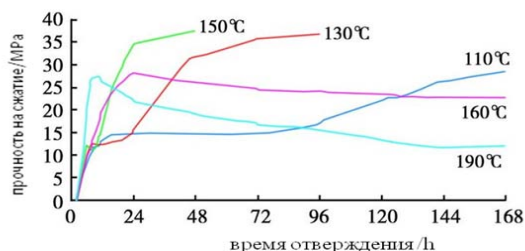


Рисунок 4. Изменение прочности цементного камня с добавкой 30%SiO₂ при различных температурах

Из рисунка 4 видно, что при температурах 110-150 °С набор прочности камня из цементно-песчаных цементов можно разделить на два этапа, разделенных площадкой стабилизации прочности. На начальном этапе при температурах 110-150 °С, прочность камня связана с гидратацией клинкерных минералов, поскольку скорость реакции между кварцевым песком и гидроксидом кальция замедлена. Это означает, что гидратация цемента является главной причиной первоначального повышения прочности цементного камня. Второе увеличение прочности связано с получением продуктов твердения в результате реагирования кварцевого песка и гидроксида кальция, образовавшегося при гидратации цемента.

При более высоких температурах наблюдается быстрый темп набора прочности, который прекращается в течение 1-2 суток. Он связан с тем, что в пределах температур 160-200 °С, скорость реакции кварцевого песка с гидроксидом кальция ускоряется и приближается к скорости процесса гидратации цемента.

Обращает на себя внимание, что при температуре 190 °С, уже через 12-15 часов начинается снижение прочности камня из цементно-песчаных смесей. Некоторое снижение прочности в пределах 1 суток твердения, наблюдается и при температуре 160 °С. Это может свидетельствовать о незавершенности процессов перекристаллизации в затвердевшем камне, причем наиболее вероятной причиной указанного является недостаток кремнеземистого компонента и образование на первой стадии твердения высокоосновных продуктов твердения, которые начинают переходить в низкоосновные.

Это свидетельствует о том, что необходимо учитывать стадийность образования низкоосновных продуктов в процессе гидратации твердения цементов с добавкой кремнеземистых компонентов.

Для получения высокопрочного термостойкого цементного камня важен учет предыстории образо-

вания термостабильных продуктов твердения. На первой стадии твердения большинства вяжущих всегда более вероятно образование высокоосновных продуктов твердения. В дальнейшем по мере взаимодействия свободного гидроксида кальция со свободным кремнеземом понижается основность ранее образовавшихся фаз, отщепляющих избыточный оксид кальция.

Таким образом, образованию термостабильных низкоосновных гидросиликатов кальция всегда предшествует появление высокоосновных. Эти явления всегда сопровождаются потерей прочностных характеристик камня. Поскольку цепь фазовых превращений является неизбежной, то исключить их опасные последствия можно ускорением фазовых переходов с тем, чтобы они проходили в наиболее ранние сроки твердения, когда структура камня еще эластичная и в меньшей степени «реагирует» на возникновение новой структуры [4].

Кроме того, причиной снижения прочности может явиться недостаток SiO_2 . По данным Данюшевского В.С. [2] количество песка в составе цемента должно быть не менее 40%.

Следует отметить, что в статье [8], графики из которой были подвергнуты анализу, нет данных об удельной поверхности песка, от которой существенно зависит кинетика фазообразования и стадийность получения низкоосновных гидросиликатов кальция, обеспечивающих термическую стойкость продуктов твердения.

Выводы

1. Область применения тампонажных портландцементов ограничивается температурой до 90-100 °С, из-за проявления термической коррозии продуктов твердения, обусловленной внутрифазовой и межфазовой перекристаллизацией продуктов твердения.

2. Применение молотого кварцевого песка снижает риск возникновения термической коррозии, однако кроме его количества, необходим учет его активности и удельной поверхности, от которых существенно зависит кинетика фазообразования, определяющего свойства получаемого цементного камня.

3. Температуры 110 и 150 °С являются двумя критическими точками спада прочности портландцементного камня, причем снижение прочности камня при первой температуре обусловлено внутрифазовой перекристаллизацией, а снижение прочности камня при второй температуре вызвано межфазовой перекристаллизацией.

4. При высокотемпературном твердении цементно-песчаных вяжущих при температурах 110-150 °С изменение прочности камня из цементно-песчаных цементов происходит в два этапа. Поскольку скорость реакции между кварцевым песком и гидроксидом кальция замедлена, то на начальном этапе прочность камня связана с гидратацией клинкерных минералов, а второе увеличение прочности связано с получением продуктов твердения в результате реагирования кварцевого песка и гидроксида кальция, образовавшегося при гидратации цемента.

5. Цементно-песчаные смеси при температуре более 190 °С, также начинают снижать прочность камня из-за недостатка кремнезема или образования на первой стадии твердения высокоосновных продуктов твердения, которые начинают переходить в низкоосновные, что свидетельствует о необходимости учета предьстории образования термостабильных продуктов твердения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Данюшевский В.С., Алиев Р.М., Толстых И.Ф. Справочное руководство по тампонажным скважинам. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1987. 373 с.
- 2 Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. М.: Недра, 1978. 293с.
- 3 Агзамов Ф. А., Измухамбетов Б.С., Токунова Э.Ф.. Химия тампонажных и промывочных растворов. С-Пб.: ООО «Недра», 2011. 245 с.
- 4 Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах/Кравцов В.М.[и др.] М.: Недра, 1987, 190с.
- 5 Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.:Стройиздат, 1965. 224 с.
- 6 Тейлор Х.Ф. Гидросиликаты кальция. Химия цементов. Москва, Стройиздат, 1969. 404 с.
- 7 Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для вузов. М.: Высш. шк., 1989. 384 с.
- 8 Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С. Долговечность тампонажного камня в коррозионно-активных средах. С-Пб.: ООО «Недра», 2005. 318 с.
- 9 Ян Чжигунь, Цуй Хайчи энъ. Исследование изменения прочности цементного камня в глубокой скважине при высокой температуре. //Китайский науч. нефт. журн. 2008. С.21.

REFERENCES

- 1 Spravochnoe rukovodstvo po tamponazhnykh skvazhinam./ Danjushevskij V.S. i dr. M.: Nedra, 1987, 373 s. [in Russian].
- 2 Danjushevskij V.S. Proektirovanie optimal'nykh sostavov tamponazhnykh cementov. M.: Nedra, 1978. 293s. [in Russian].
- 3 Agzamov F. A., Izmuhambetov B.S., Tokunova E.F. Himija tamponazhnykh i promyvochnykh rastvorov.OOO«Nedra», 2011. 245 s. [in Russian].
- 4 Kreplenie v ysokotemperaturnykh skvazhin v korrozionno-aktivnykh sredah/ Kravcov V.M. i dr. M.:Nedra, 1987. 190s. [in Russian].
- 5 Butt Ju.M.,Rashkovich L.N. Tverdenie vjashushhih pri povyshennykh

temperaturah. M.:Strojizdat, 1965. 224 s. [in Russian].

6 Tejlor H.F.U. Gidrosilikatykal'cija. Himija cementov. Moskva, Strojizdat, 1969. 404 s. [in Russian].

7 Kuznecova T.V., Kudrjashov I.V., Timashev V.V. Fizicheskaja himija vjazhushhih materialov: Uchebn. dljavuzov.M.: Vyssh. shk., 1989. 384 s. [in Russian].

8 Agzamov F.A., Izmuhametov B.S. «Dolgovechnost' tamponazhnogo kamnja v korrozionnoaktivnyh sredah», L.Nedra., 2005. 318 s. [in Russian].

9 Jan Chzhigun', CujHajchijen'. Issledovanie izmenenija prochnosti cementnogo kamnja v glubokoj skvazhine pri

vysokoj temperature. Kitajskij nauchnyj neftjanoj zhurnal. 2008. S.21. [in Russian].

Агзамов Ф.А. д-р техн. наук, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

F.A. Agzamov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling», FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

У Ди, магистрант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Wu Di, Master Student of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling», FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Ли Юйфей, магистрант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Li Yufei, Master Student of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling», FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Хабиров М.Н., аспирант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

M.N. Khabirov, Postgraduate Student of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation
e-mail: faritag@yandex.ru

ANALYSIS OF THE TEMPERATURE EFFECT ON THE STRENGTH OF CEMENT STONE

UDC 622.24

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

**F.A. Agzamov, Wu Di, Li Yufei,
M.N. Xabirov,
FSBEI NPE «Ufa State Petroleum
Technological University»,
Ufa, the Russian Federation**

**Агзамов Ф.А., У Ди, Ли Юйфэй,
Хабиров М.Н.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет», г. Уфа,
Российская Федерация**

In deep wells, cement materials maturing at high temperatures inevitably accompanied by a decrease in its strength and increase in permeability of cement stone and isolating properties loss. The higher temperature, the faster destructive effects, specified by thermic corrosion, which basic is maturing products recrystallization, run in stone.

The paper presents a brief analysis of the composition and properties of the maturing products formed at temperatures from 20 to 200 °C. Cement stone durability decreasing at temperatures from 20 to 75 °C binds with intra-phase recrystallization, and fast durability decreasing at temperatures above 100 °C binds with inter-phase high-basic products of maturing recrystallization.

There are two critical temperature points at 100 °C and 150 °C showing cement stone durability decreasing start.

The most effective thermic corrosion prevention method is C/S reducing directly in cement. Cement products of maturing durability with 30% of milled sand addition at different temperatures is considered.

On initial stage at temperatures from 110 to 150 °C stone of cement-sand cements curing binds with clinker materials hydration, because quartz sand and calcium hydroxide reaction speed became slower. Cement hydration is the cause of initial cement stone durability increasing.

At cement-sand cements higher maturing temperatures curing bends with the fact that at temperatures from 160 to 200 °C quartz sand reaction speed is increasing and coming near cement hydration process speed.

Stone of cement-sand cements' durability decreases at temperature 190 °C already after 12-15 hours, what can argue about incomplete recrystallization processes in hardened stone because of lack of silica component and high-basic products of maturing formation on first maturing stage, which start transferring to low-basic products of maturing. These facts argue about low-basic products formation staging accounting necessity in hydration process and in cement with silica components addition maturing process.

Твердение тампонажных материалов в высоко-температурных условиях глубоких скважин неизбежно сопровождается снижением прочности, ростом проницаемости цементного камня и потерей изоляционных свойств. Причём, чем выше температура, тем быстрее в камне происходят деструктивные явления, обусловленные термической коррозией, основой которой является перекристаллизация продуктов твердения.

В статье приведен краткий анализ фазового состава и продуктов твердения портландцемента, образующихся при температурах от 20 до 200 °C. Снижение прочности цементного камня при температурах 20-75 °C, связывается с внутрифазовой перекристаллизацией, а быстрое снижение прочности при температурах более 100 °C связано с межфазовой перекристаллизацией высокоосновных продуктов твердения.

Показано, что температуры 110 и 150 °C являются двумя критическими точками температуры начала спада прочности цементного камня.

Наиболее эффективным способом предупреждения термической коррозии является уменьшение C/S в самом цементе. Рассмотрена прочность продуктов твердения цементов с добавкой 30% молотого песка при различных температурах.

При температурах 110-150 °C на начальном этапе набор прочности камня из цементно-песчаных цементов связан с гидратацией клинкерных минералов, поскольку скорость реакции между кварцевым песком и гидроксидом кальция замедлена. Именно гидратация цемента является причиной первоначального повышения прочности цементного камня.

При более высоких температурах твердения цементно-песчаных цементов набор прочности связан с тем, что в пределах температур 160-200 °C, скорость реакции кварцевого песка с гидроксидом кальция ускоряется, и приближается к скорости процесса гидратации цемента.

При температуре 190 °C, уже через 12-15 часов прочность камня из цементно-песчаных смесей снижается, что может свидетельствовать о незавершенности процессов перекристаллизации в затвердевшем камне, из-за недостатка кремнеземистого компонента, и образование на первой стадии твердения высокоосновных продуктов твердения, которые начинают переходить в низкоосновные. Это свидетельствует о необходимости учета стадийности образования низкоосновных продуктов в процессе гидратации и твердения цементов с добавкой кремнеземистых компонентов.

Key words: high-temperature cement, phase transformations, thermic corrosion, maturing products basicity, calcium hydrosilicates, maturing products composition.

Ключевые слова: высокотемпературный цемент, фазовые превращения, термическая коррозия, основность продуктов твердения, гидросиликаты кальция, состав продуктов твердения.

Expanding zones of searching hydrocarbons and the development of exploration technology are inevitably accompanied by drilling wells in more extreme areas and at great depths. Under these conditions, special requirements to plugging materials are presented. In deep wells, cement hardens at high temperature conditions what is always accompanied by decrease in its strength, increase in the permeability and loss of the isolating properties. The higher the temperature, the faster destructive phenomena occurs. Therefore, one of the major problems of high-temperature wells cementing is ensuring physic-mechanical and isolating properties of cement stone at high temperature hardening.

Drop of durability and rise of permeability of the cement stone at high temperatures cause the thermic corrosion.

The core of the phenomena is in the thermic corrosion of cement, the point of which is recrystallization of maturing cement products [1, 2, 3, 4].

The prerequisite of thermic corrosion process is the presence of liquid phase (water), due to which the recrystallization occurs. The point of recrystallization mechanism is that unstable compound dissolve in liquid phase and more stable products with larger sizes and less contact between the maturing products crystallize out from it.

The processes of phase transitions are slowed under normal temperature activation and there is no noticeable crystallization for many years. The more temperature increases, the faster rate of recrystallization accelerates. Those recrystallized processes in cement stone lead to reduction of its durability and to other essential physic-mechanical properties impairment.

As it is known, there are two [2] types of recrystallization. First, is interphase's recrystallization, in which formed cement's smallest maturing products (e.g., calcium hydroelectric) begin to enlarge. Meanwhile, dissolution of small low-stable thermodynamic crystals occurs and the others enlarge, it is spontaneous process of specific surface reduction of a solid phase take place but without changing of its composition.

Primarily, contacts of concretion and maturing products dissolve, they have distorted crystal lattice, thus they are less thermodynamically stable compared to the same size's crystals formed in the free growth conditions, which have less defective structure. These processes occur at normal temperatures, but their rate is

low. In addition, a drop of durability is compensated by a hydration of unspent cement left in the stone.

Another type is intraphase's recrystallization, that is at the first stage of maturing in cement stone unstable thermodynamically phases are formed, which begin to dissolve when certain conditions, therefore new and more stable compounds begin to generate on its basis.

Intraphase's recrystallization leads to a formation of crystalline compounds with different composition and crystal structure. High-basic calcium hydrosilicates has the greatest tendency to an intraphase's recrystallization formation. This kind of recrystallization is explained as the most often reason of the reduction in cement stone's durability.

In particular, as source [2] shows, less decrease in the durability of the cement stone at temperatures of 20-75 °C mainly occurred due to the crystals enlargement, and the rapid decrease in the durability at temperatures above 100 °C - because of the intraphase's recrystallization of high-basic maturing product. The chain of phase's transitions during intraphase's recrystallization can be quite long.

Because the each new phase begins to form at lower degrees of supersaturating than the previous phase, the formed crystals are larger. It is known, that a size of the nucleus at the new phase, which can stably exist in the solution, is determined by the equation:

$$r_{KP} = \frac{2M\sigma}{RT \ln \alpha}, \quad (1)$$

where: r_{KS} – stable critical size of the nucleus;

M – molecular weight of the formed nucleus;

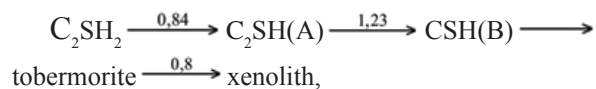
σ – surface tension at the interface;

T – temperature, °K;

R – universal gas constant;

α – degree of solution's super saturation

Phase transitions are accompanied by solid phase volume from-level-to-level modification:



Where: ratio of the volumes of the following and previous phases is shown over the arrows. Besides, the each following phase, excluding CSH(B), presented with bigger crystals with smaller number of concretions between each other, and durability of cement stone must necessarily fall [5].

Those low-basic compounds are the most stable to intraphase's recrystallization, which have $C / S < 1,2$ ratio.

Therefore, when high temperature wells casing ($T \geq 100$ °C) it is rule to use plugging materials that consist of the low-basic calcium hydrosilicates, which are heat proofed.

Analyzing the maturing products of various cements, it is could be said, the CaO and SiO₂ ratio on their

molecular weight is the main criteria for evaluating the quality of high-temperature cement.

Whereas the proportion of silicate clinker minerals (C_3S , C_2S) is more than 80% in cement, the maturing products of these minerals will define a thermal stability of the cement stone.

The following note could be revealed [5, 6, 7] concerning phase's composition of maturing products produced at different temperatures.

At common temperatures and concentrations from 0.05 to 1-1.1 g/liter of $Ca(OH)_2$ in the liquid phase, that corresponds to pure cement hydration, hydration of C_3S leads to the formation of calcium hydrosilicates with variable composition $(0.8-1.5)CaO-SiO_2-(1-2.5)H_2O$.

Wherein, the smaller concentration of CaO in the liquid mixing, the less the basic calcium hydrosilicate formed. This hydrosilicate is C-S-H (I) at the H. Taylor's classification [6], and CSH (B) at the classification of R. Bogg. At any temperature calcium hydroxide $Ca(OH)_2$ always presents at C_3S hydration as a product of the hydration, crystallization of it also contributes in obtaining solid cement.

The concentrates of $Ca(OH)_2$ in liquid phase corresponding to the completed saturation, especially at low temperatures where as a solubility of calcium hydroxide increases (e.g., to 1.25 g/liter CaO at 10°C), tricalcium silicate C_3S hydrates with formation a metastable but more crystallized calcium hydrosilicate with composition of $(1,5-2) CaO-SiO_2-H_2O$.

Following H. Taylor's formation it is C-S-H (II), and R. Bogg's formation- C_2SH_2 . The temperature rise of portland cement slurry maturing to 30-50°C reduces the concentration of $Ca(OH)_2$ in the liquid and leads to a predominant formation of calcium silicate cement paste with composition of $3CaO-2SiO_2-3H_2O$ ($C_3S_2H_3$), related by H. Taylor C-S-H (I), and R. Bogg to CSH (B).

Calcium hydrosilicate of group CSH (B) [C-S-H (I), according H. Taylor] have layered crystal structure, they are able to contain different amounts of molecules H_2O (2,5; 1; 0,5), which is located between layers of the crystal lattice and may evaporate from the interplanar spaces and reintroduced into it again. These processes lead to shrinkage or swelling of the crystal lattice.

Calcium hydrosilicate C-S-H (I) and C-S-H (II) [according H. Taylor] or CSH (B) and C_2SH_2 [according R. Bogg] due to their weak crystallizing ability are being called gel phase or simply «gel» with general note C-S-H.

The hydration of tricalcium silicate at temperature (50-100 °C) leads to the formation of the same type of calcium hydrosilicate CSH (B) and partially C_2SH_2 [or C-S-H (I) and C-S-H (II), by H. Taylor]. The same hydrosilicates with corresponding concentrations of $Ca(OH)_2$ in the liquid phase are being formed after the reaction of dicalcium silicate with water. Along the hydrosilicate gel process $Ca(OH)_2$ released, but in much smaller quantities than when the hydration of C_3S .

At 90-160 °C temperature of tricalcium silicate C_3S hydration formation of calcium silicate C_2SH (A) [(α-гидрат C_2S)] is most likely, but while dicalcium silicate C_2S hydration C_2SH (B) [(β-гидрат C_2S)] forms more often.

The compound of calcium hydrosilicates at temperatures above 90 °C depends significantly on the amount of silica in the plastery material and on its activity, which is determined by dispersion and pantamorphia of silica [8].

Whereas a high CaO substance in the plastery material, what is typical for Portland cement, the α-hydrate C_2S forms, by H. Taylor, [C_2SH (A), by R. Bogg], while the proportion of silica increase in cement C-S-H (I) and C-S-H (II) [by R. Bogg, CSH (B) and C_2SH_2] is more likely to form.

The formation of low-basic calcium hydrosilicates increases the durability of cement. When high-basic compounds (α-hydrate S_2S) emerge, the durability becomes weaker.

Amorphous structure and high specific surface of CSH (II) low-basic phase are very useful properties for cementing in normal conditions.

Rising the maturing temperature to 110 °C, CSH phase becomes more and more crystalline, but retains its general structure and properties. Whereas the temperature exceeds 110 °C, the other phase, C_2S α-hydrate becomes stable and replaces the CSH. While conversion of CSH in C_2S α-hydrate the permeability of cement stone increases and the strength drops.

At the same time, the problem of maintaining cement stone stability properties remains in the maturing process under high temperature conditions.

In the special experiments there are results [9] featuring some regularities of cement's strength falling at high temperatures and confirming the laws revealed above.

The researches were conducted according to the standard methods of API.

The figure 1 demonstrates a change of the maturing cement strength during 24 and 48 hours at various temperatures and wet thermal conditions.

While maturing temperature increase the drop of cement strength observed in both investigated period, and two points of temperature decline are clearly identified on curves of 110 and 150 °C. When there is a slight reduction in the strength of the stone (in the range of 10-15%) at the temperature of 110 °C and then some strength stabilized, subsequently a monotonic stone strength decrease begins after exceeding 150 °C and the temperature of stone solidification rising.

The authors [9] assumed that the 110 and 150 °C are the two critical points of the temperature of the recession strength of cement stone.

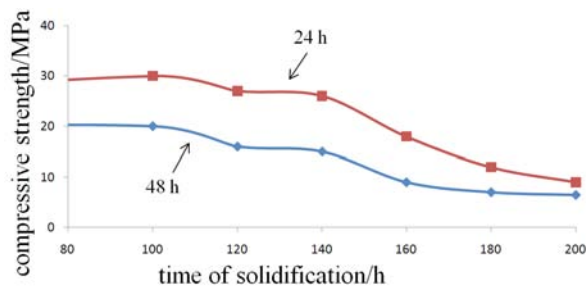


Figure 1. The temperature effect on the strength of cement paste

The results at Figure 2 indicate at temperatures below 100 °C, the strength reaches the highest values with the rising of the cement stone maturing time, and stabilizes at the same level. There are 15-20 hours since the cement stone have been obtaining the maximum stabilization of it's strength at temperature of 80-100 °C.

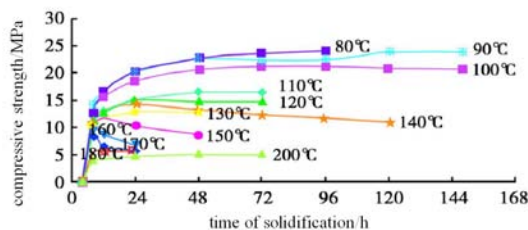


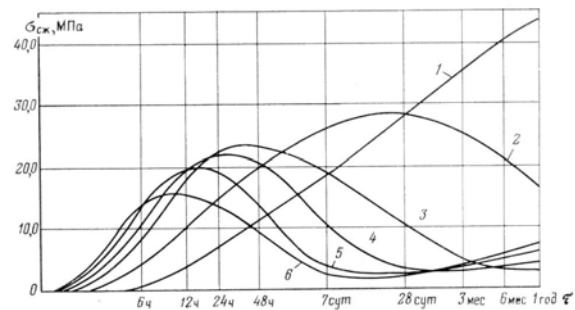
Figure 2. The Changes in strength of maturing cement at different temperature

It should be noted, the obtained data are applicable for a particular type of the cement and water-cement ratio, so the change of the any featured factors could move the time threshold of obtaining the maximal strengths of the stone to up or down. At the time, these results confirm again the inexpediency of pure portland cement at temperatures above 100 °C.

At the temperature of 110 °C since 48 hours of been maturing, the curve of strength begins smoothly stabilize. Those shows the hydration of cement stone has reached the maximum value, and reflects fully the effect of the temperature affect the rate of cement stone hydration.

When the temperature exceeds 110 °C, the curves of the strength changes indicate the tendency of the decrease. Moreover, increasing temperature, the strength weaken edearlier.

Similar results were observed in the studies of V.S. Danyushevskii [6], the part of the studies is shown at Figure. 3.



№ of the curve	1	2	3	4	5	6
Pressure, MPa	0,1	0,1	20	60	80	120
Temperature, °C	22	75	120	160	200	300

Figure 3. The curves of portland cement's strength change at different temperatures (W / C = 0.5) according to [2]

In particular, he carried out the cement stone's strength decrease at temperature of 120 °C after 48 hours of maturing.

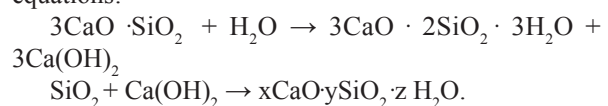
The studies [9] have shown, at temperature below 110 °C a hydration of cement stone formed a CSH (II) or C₂SH₂ by R.Bogg. Those phases have a good net structure that positive affect the strength of cement.

When the temperature exceeds 110 °C, the hydro-silicates CSH (II) convert into the high-basic calcium hydro silicates (C₂SH), which crystallizing with large size products and forming the plates shape in the cement stone what weaken its strength by low contact durability. Subsequently, a high permeability's structure occurs relatively.

Meanwhile, when temperature increases the degree of obtained accomplished crystalline hydrates increase as well, so far as the degree of accomplishments is limited, the crystals dehydration and increase of porosity affect significantly the strength of the cement stone.

The obvious conclusion of the analysis is the strength of cement stone is closely associated with cement hydration at high temperature.

The most effective way to prevent thermic corrosion is to reduce the C / S ratio in cement. Practically, this could be achieved by the addition of silica to a cement in an amount of 40 - 45%, in such way the C/S ratio of product's hydration approaches the 1. Furthermore, according to [1], the higher the maturing temperature, the bigger size of silica sand should be. The role of sand (SiO₂) is to combine free Ca(OH)₂ and to reduce the basicity of those maturing products that occur by the equations:



It was shown above the interaction of the clinker minerals with water, such as tricalcium silicate (C_3S) always forms free calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$), which reacts with silica (SiO_2) forming new maturing products - calcium hydrosilicates. Where as a decline of free $Ca(OH)_2$ take place, earlier formed high-basic calcium hydrosilicates ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) begin to hydrolyze with the release of $Ca(OH)_2$. It is known, the high-basic calcium hydrosilicates ($3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$) exist stably in the presence of free $Ca(OH)_2$ only.

Thereby, SiO_2 links to $Ca(OH)_2$ and causes decomposition of high-basic calcium hydrosilicates releasing free $Ca(OH)_2$, which links to new portions of the dissolved silica.

The results of the studies [9] with the addition of 30% SiO_2 to cement, are shown at the figure 4.

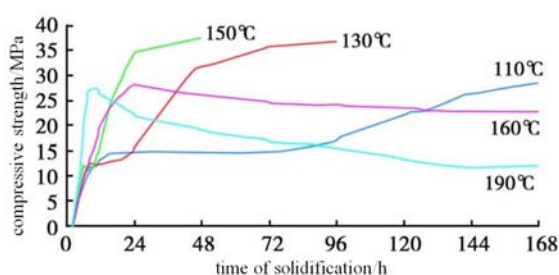


Figure 4. The changes in strength of cement stone with the addition of 30% SiO_2 at different temperatures

The figure 4 shows at temperatures of 110 °C-150 °C the strength of cement-sand can be divided into two stages bordered with the platform of strength stabilization. At the initial stage, when temperatures at 110 °C ~ 150 °C, the strength of cement associated with hydration of the clinker minerals, because the rate of silica and calcium hydroxide reaction is slowed. This means the cement hydration is the main reason for the initial increase in cement strength. The second increase in strength happens due to the obtaining of maturing products, which is a result of silica and calcium hydroxide reaction that is formed while hydration of the cement.

At higher temperatures, there is a rapid rate of curing which finishes in 1-2 days. It relates to the fact that in the temperature range of 160 °C ~ 200 °C, the rate of silica sand with calcium hydroxide reaction accelerates and approaches the rate of the cement hydration.

It is noticeable at 190 °C temperature after 12-15 hours, the decline in strength of the cement-sand mixtures begins. Some reduction of the strength is observed at 160 °C in a day. This may indicate an incomplete recrystallization processes in the hardened stone, the most feasible cause of this is the lack of the silica component, and the formation of high-basic maturing products at the first maturing stage begins to transform into low-basic products.

This indicates the necessity of considering the staging of low-basic products formation during the hydration process and cement maturing with the addition of siliceous components.

To manufacture a high-durable heat-resistant cement stone it is important to consider the prehistory formation of thermos table products of hardening. At the first maturing stage, the majority of plaster material is more preferable to form high-basic maturing products. Subsequently, as free calcium hydroxide and free silica interact so the basicity of the earlier format ted phases decreases, rifting the excess calcium oxide.

Thereby, the emerging of the high-basic products always precedes the formation of thermos table low-basic calcium hydro silicates. These phenomena are always accompanied by the reduction of the cement strength properties. Whereas the chain of phase transitions is inevitable, the exclusion of theirs dangerous consequences could be achieved by the phase transitions acceleration for getting the earliest maturing period, while the stone structure is flexible and less react to the forming new one [4].

In addition, the lack of SiO_2 may become the reason for the decline in durability. According to the researches of V.C. Danyushevskii [2], the amount of sand in the cement composition must be at least 40%.

It should be noted, as publication [9]marks, the graphs were analyzed, but there is no data on the specific surface of the sand, which essentially depends on the kinetics of phase formation and staging of the low-basic calcium hydrosilicates obtaining, which provide heat resistance of maturing products.

Conclusions

1. Portland cement application area is limited by temperature up to 90-100 °C because of products of maturing thermic corrosion occurrence, specified by inter-phase and intra-phase products of maturing recrystallization.

2. Milled quartz sand usage is decreasing thermic corrosion initiation risk, however except its quantity, its activity and specific surface accounting are needed too; phase-formation kinetics, which evaluates derivable cement stone's properties, depends on them considerably.

3. Temperatures 110 and 150 °C are two portland cement stone durability decreasing critical points, stone's durability decreasing at first temperature is conditioned by intra-phase recrystallization, stone's durability decreasing at second temperature is conditioned by inter-phase recrystallization.

4. Stone of cement-stone cements' durability changing at temperatures 110-150 °C at cement-stone astringent substances high-temperature maturing runs in two stages. Since quartz sand and calcium hydroxide reaction speed slowed down, stone's durability on initial stage is linked with clinker materials hydration, and second durability increasing is linked with products of

maturing receipt as a result of quartz sand and calcium hydroxide, formed in cement hydration, reaction.

5. Cement-stone composition at temperatures above 190 °C also start to decrease stone's durability because

of lack of silica or high-basic products of maturing formation on first maturing stage, which start transit to low-basic, what argue about thermos table products of maturing formation pre-history accounting necessity.

REFERENCES

1 Danushevskii V.S., Aliev R.M., Tolstyh I.F. Reference guide on grouting materials. M.: Nedra, 1987. 373 p. [in Russian].

2 Danushevskii V.S. Grouting cements optimal compositions engineering. M.: Nedra, 1978. 293 p. [in Russian].

3 F.A. Agzamov, B.S. Izmukhambetov, E.F. Tokunova. Chemical plugging and washing solutions. JSC "Nedra", 2011. 245 p. [in Russian].

4 High-temperature wells clamping in corrosion-active environments /Kravcov V.M., [i dr.] M.: Nedra, 1987. 190 p.[in Russian].

5 Butt Y.M., Rashkovich L.N. Binding materials maturing at high temperatures. M.:Stroyizdat, 1965. 224 p. [in Russian].

6 H.F.U. Taylor. Calcium hydrosilicates. Chemistry cements. Moscow, Stroiizdat 1969. 404 p.[in Russian].

7 Kuznetsova T.V, Kudryashov I.V, Timashev V.V. Physical chemistry of binders: Studyfor universities. M.: Executive. wk., 1989. 384 p. [in Russian].

8 Agzamov, F.A., Izmukhambetov B.S. «Durability plugging stone incorrosiveenvironments», JSC "Nedra», 2005. 318 p. [in Russian].

9 Yang Zhi Gun, Cui Hi Chen. Investigation of changes in the strength of cement in deep borehole at high temperature. Chinese Journal of Petroleum Science. 2008. 435 p. [in Russian].

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Данюшевский В.С., Алиев Р.М., Толстых И.Ф. Справочное руководство по тампонажным скважинам. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1987. 373 с.

2 Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. М.: Недра, 1978. 293с.

3 Агзамов Ф. А., Измухамбетов Б.С., Токунова Э.Ф. Химия тампонажных и промысловых растворов. С-Пб.: ООО «Недра», 2011. 245 с.

4 Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах/Кравцов В.М.[и др.] М.: Недра, 1987. 190с.

5 Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.:Стройиздат, 1965. 224 с.

6 Тейлор Х.Ф. Гидросиликаты кальция. Химия цементов. Москва, Стройиздат, 1969. 404 с.

7 Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для вузов. М.: Высш. шк., 1989. 384 с.

8 Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С. Долговечность тампонажного камня в коррозионноактивных средах. С-Пб.: ООО «Недра», 2005. 318 с.

9 Ян Чжигунь, Цуй Хайчи энъ. Исследование изменения прочности цементного камня в глубокой скважине при высокой температуре. //Китайский науч. нефт. журн. 2008. С.21.

F.A. Agzamov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling», FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Агзамов Ф.А. д-р техн. наук, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Wu Di, Master Student of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling», FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

У Ди, магистрант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Li Yufei, Master Student of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling», FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Ли Юйфей, магистрант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

M.N. Khabirov, Postgraduate Student of the Chair «Oil and Gas Wells Drilling» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Хабиров М.Н., аспирант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

e-mail: faritag@yandex.ru