

# 固井水泥石温度与裂缝抑制用微胶囊实验研究

王 强<sup>1</sup>, 温达洋<sup>1</sup>, 赵 琥<sup>1</sup>, 冯颖韬<sup>1</sup>, 田 进<sup>1</sup>,  
苏芷晗<sup>2</sup>, 杨国坤<sup>2</sup>, 郑少军<sup>2</sup>, 刘天乐<sup>2\*</sup>

(1. 中海油田服务股份有限公司油田化学研究院, 河北 三河 065201; 2. 中国地质大学(武汉)非常规固井与特种加固实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 深海油气井经常穿越天然气水合物地层, 天然气水合物在低温高压条件下稳定存在, 固井水泥浆的水化热易引起井周水合物分解而导致严重井内事故。同时, 水化热还会使固井水泥环产生热应力裂缝, 降低水泥环的封隔能力, 进而导致固井质量下降。本文以低碳链混合烷烃作为相变材料、环氧树脂作为裂缝抑制性材料基材, 通过自组装法和冷凝析出法将碳酸钙和硬脂酸在其表面进行两次包覆, 制备了一种适用于水合物地层固井水泥浆的控温自修复微胶囊。利用DSC、TG、体视显微镜、热循环试验和断裂面胶结试验对微胶囊基本性质进行了表征。通过水泥浆流变性能测试、水化温升试验、水泥石力学强度变化及裂缝发育情况的测试, 研究了微胶囊在固井水泥浆体系中的控温和抑制裂缝的性能。

**关键词:** 深海固井; 水合物地层; 水泥浆水化热; 水合物稳定性; 水泥石温度控制; 水泥环裂缝抑制; 微胶囊

**中图分类号:** TE256<sup>+</sup>.6; P634 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9686(2025)05-0025-09

## Development and study of microcapsules for suppression of temperature rise and crack generation in well cementing

WANG Qiang<sup>1</sup>, WEN Dayang<sup>1</sup>, ZHAO Hu<sup>1</sup>, FENG Yingtao<sup>1</sup>, TIAN Jin<sup>1</sup>,  
SU Zhihan<sup>2</sup>, YANG Guokun<sup>2</sup>, ZHENG Shaojun<sup>2</sup>, LIU Tianle<sup>2\*</sup>

(1. Oilfield Chemistry Research Institute, China Oilfield Services Limited, Sanhe Hebei 065201, China; 2. Unconventional Cementing & Special Reinforcement Laboratory, China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China)

**Abstract:** Deep-sea oil and gas wells often traverse natural gas hydrate formations. Due to the stable existence of natural gas hydrates under low temperature and high pressure conditions, the hydration heat of cement slurries can lead to the decomposition of hydrates around the wellbore, resulting in serious wellbore accidents. Moreover, hydration heat can induce thermal stress in the cement sheath, causing cracks and reducing the sealing capability of the cement sheath, ultimately leading to decreased cementing quality. In this study, low-carbon chain mixed alkanes were used as phase change materials and epoxy resin as the base material for crack suppression. A temperature-controlled self-healing microcapsule suitable for cement slurries in hydrate formations was prepared by the surface coating of calcium carbonate and stearic acid using a self-assembly method and a condensation method. The basic properties of the microcapsules were characterized using DSC, TG, optical microscopy, heat cycle tests, and fracture surface adhesion tests. The performance of the microcapsules in controlling temperature and suppressing cracks in cement slurry systems was investigated through rheological property tests, hydration heat rise tests, changes in the mechanical strength of

收稿日期: 2024-12-05; 修回日期: 2025-04-16 DOI: 10.12143/j.ztgc.2025.05.004

**基金项目:** 国家重点研发计划课题“井下原位取样技术与装置”(编号: 2024YFC2814304); 国家自然科学基金项目“水合物分解对深水固井水泥环孔隙特征与力学性质的影响机制研究”(编号: 42072343); 国家高层次人才特殊支持计划(编号: 107-KZ23Z20016)

**第一作者:** 王强, 男, 汉族, 1991年生, 工程师, 石油工程专业, 从事固井相关技术和管理, 广东省深圳市南山区粤海街道后海滨路3168号(518054), wangqiang59@cosl.com.cn。

**通信作者:** 刘天乐, 男, 汉族, 1984年生, 教授, 地质工程专业, 博士, 从事深水地层固井技术与微生物工程应用研究工作, 湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号, liutianle2008@163.com。

**引用格式:** 王强, 温达洋, 赵琥, 等. 固井水泥石温度与裂缝抑制用微胶囊实验研究[J]. 钻探工程, 2025, 52(5): 25-33.

WANG Qiang, WEN Dayang, ZHAO Hu, et al. Development and study of microcapsules for suppression of temperature rise and crack generation in well cementing[J]. Drilling Engineering, 2025, 52(5): 25-33.

cement stone, and crack development assessments.

**Key words:** deepwater cementing; hydrate-bearing formation; hydration heat of cement slurry; hydrate stability; temperature control of cement stone; cement sheath crack inhibition; microcapsule

## 0 引言

全球天然气水合物资源丰富,被世界各国视为未来石油的战略接替能源。目前为止,中国、美国、加拿大、日本、印度等国政府投入了大量的资金用于天然气水合物的资源勘探和基础性研究<sup>[1]</sup>。加拿大、美国、日本、中国等国家进行了天然气水合物的试开采,以期早日实现水合物的商业应用。此外,深海钻探常遇天然气水合物地层,因水合物仅在高压低温下稳定存在,为保障钻探施工安全,通常需进行固井<sup>[2]</sup>。但水合物地层固井存在两大难题:一是水泥浆水化放热使井眼周围温度升高,导致水合物分解,气体侵入水泥浆,造成固井质量下降,甚至引发井喷<sup>[3]</sup>;二是生产作业应力冲击水泥石,使其产生微裂纹和孔隙,破坏水泥环完整性,加速水合物分解。因此,减缓固井水泥浆水化放热速率和抑制水泥环第二界面处应力裂缝的发育,是保障水合物地层固井安全的重要因素<sup>[4]</sup>。

当前固井领域中,通常使用以高贝利特水泥、高炉矿渣水泥、粉煤灰水泥等为主体的低热水泥浆体系减缓水泥浆水化放热速率<sup>[5]</sup>。其原理:一是诱导水化热低的主要产物硅酸二钙来降速,二是用矿渣取代部分水泥熟料降速,同时利用矿渣被水泥熟料水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发后的水硬性,弥补水泥强度降低问题<sup>[6]</sup>。无论是哪种方式制备出的低热水泥灰,都无法避免水泥石早期强度偏低的问题。对于水合物地层,水泥石前期强度低是极为危险的,易导致二界面胶结程度差,大幅增加气窜、水窜概率。相变材料能通过相态变化存储热能、调节周围环境温度,水泥浆水化温度达相变点时,相变材料熔化吸热以控制体系温度<sup>[7]</sup>。微胶囊技术可解决相变材料对固井水泥环的损伤问题<sup>[8]</sup>,采用有一定力学强度的致密壁材包覆芯材,隔绝芯材与外界接触。如Wang等<sup>[9]</sup>用PCM热管理使模拟电池产热比空气自然对流冷却时温度降低约30℃;郭栋等<sup>[10]</sup>用金属波纹管封装石蜡敷于墙体,墙体温度波动幅度是普通墙的1.25倍;Klemczak等<sup>[11]</sup>将相变材料与PV电池结合,建筑使用该PV-PCM立面系统可累计减少1.74 t二氧化碳排放。

Klein等<sup>[12]</sup>首次将石蜡相变材料用于锂离子电池热管理,使电池温度降低约8℃。张凯等<sup>[13]</sup>开发了正十八烷/碳酸钙相变微胶囊,提升了热导率和耐用性。类似地,李婷婷等<sup>[14]</sup>制备了双环戊二烯-环氧树脂/脲醛树脂微胶囊用于水泥石自修复:当水泥石产生裂缝时,微胶囊破裂释放环氧树脂实现修复。

目前相变微胶囊在固井领域应用仍较少。为提高水合物地层固井水泥环的优质率,保障天然气开采的正常作业,以低碳链混合烷烃作为相变材料、环氧树脂作为裂缝抑制性材料基材,通过自组装法和冷凝析出法将碳酸钙和硬脂酸在其表面进行两次包覆<sup>[15]</sup>,制备了一种适用于水合物地层固井水泥浆体系的控温自修复微胶囊<sup>[16]</sup>。利用差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)、体视显微镜、热循环试验和断裂面胶结试验对微胶囊基本性质进行了表征,并通过水泥浆流变性能测试、水化温升试验和对水泥石力学强度变化、裂缝发育情况的测试,表征微胶囊在固井水泥浆体系中的控温和抑制裂缝的性能<sup>[17]</sup>。

## 1 微胶囊制备

### 1.1 材料

白油、正十四烷、正十六烷、硬脂酸、E-51环氧树脂、KH-792、气相二氧化硅(SDBS)、煤焦油均为分析纯试剂。十二烷基苯磺酸钠、碳酸钠、氯化钙、吐温-80、司盘-80、三氯化硼均为麦克林试剂网上购买的分析纯试剂。

### 1.2 制备工艺

将质量比为1:1:0.1的正十四烷、正十六烷、硬脂酸在20℃环境温度下以500 r/min搅拌1 h,形成控温芯材A相溶液,将E-51环氧树脂、气相二氧化硅、石墨烯、三氯化硼超声分散1 h,形成自修复芯材B相溶液,并加入A相溶液,以200 r/min搅拌1.5 h。将A-B混合液体转移到SDBS溶液中并将环境温度降低,以250 r/min的转速持续搅拌,在SDBS作用下,A、B相表面张力降低。由于非对称环氧化合

物会优先靠近羧基,生成氧鎓离子(oxonium ion),A相内硬脂酸中存在羧基基团,因此B相靠近并环绕在A相小液滴周围形成A/B乳液。

采用自组装工艺,将碳酸钙、硬脂酸作为多层壁材,包覆在芯材材料表面。调节SDBS的浓度,向A/B乳液中依次缓慢滴加 $\text{CaCl}_2$ 与 $\text{CaCO}_3$ 溶液,搅拌转速与时长分别为100 r/min、2 h和300 r/min、1 h。过滤、洗涤、干燥,得到单层碳酸钙壁材的微胶囊(简称CC-Mic)。将上述微胶囊通过冷凝析出法,完成硬脂酸壁材对微胶囊的二次包覆(简称SA-Mic)<sup>[18]</sup>。制备工艺流程见图1。

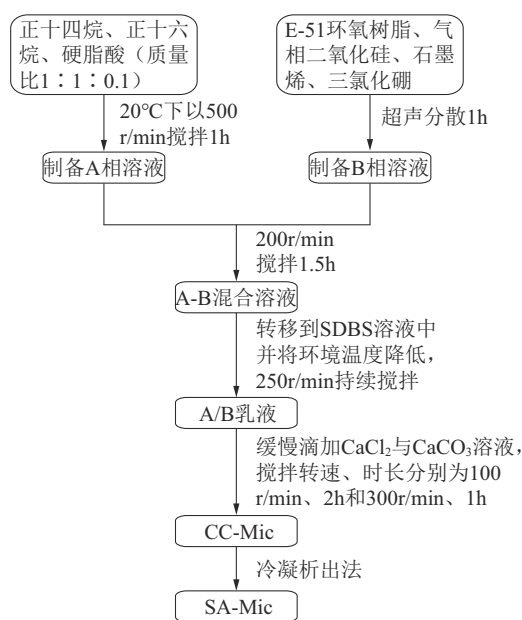


图1 制备工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of process preparation

## 2 微胶囊描述

### 2.1 裂缝抑制性材料评价

利用自制装置模拟胶黏剂在水泥石微裂缝中初始流动速率、流动时长,装置中胶黏剂体积均为20 mL,采用 $\Phi 1.6$  mm的针头进行试验,装置中胶黏剂体积小于1 mL时终止流动。

### 2.2 体视显微镜观察

首先,将CC-Mic和SA-Mic样品分别置于蔡司体视显微镜下,确保样品的表面清洁,以便进行清晰的观察。通过显微镜观察CC-Mic和SA-Mic的初始表现形态。记录下样品的原始结构,然后将CC-Mic和SA-Mic样品分别置于高速搅拌机中,按

照预定的搅拌速度和时间进行搅拌。搅拌完成后,再次将样品置于显微镜下进行观察。

### 2.3 热循环和泄漏试验

利用电热干燥箱对CC-Mic、SA-Mic进行热循环泄漏测试,将CC-Mic和SA-Mic样品放置在电热干燥箱中,确保样品分布均匀,以便进行准确的温度控制和监测。然后根据测试要求设定电热干燥箱的高低温循环条件,启动电热干燥箱,使样品经历预定的温度循环。

### 2.4 TG测试

利用STA409PC综合热分析仪对SA-Mic进行热降解分析。首先检查综合热分析仪的连接系统是否正常,确保样品支架清洁无杂质。按照正确的开机顺序启动设备,让仪器预热约30 min,以确保测试的准确性。然后准备好测试样品,在天平上称重并记录。将SA-Mic样品放置于综合热分析仪中,在空气条件下,将样品从室温加热至500 °C,升温速率为10 °C/min。记录样品从室温加热至500 °C过程中的质量变化,以获取热降解数据。

### 2.5 差示扫描量热计

利用差示扫描量热仪测定正十四烷-正十六烷、SA-Mic的相变温度和潜热。首先确保差示扫描量热仪已经校准且处于正常工作状态。设置温度范围0~60 °C,使样品从0 °C加热到60 °C。然后将样品分别放入差示扫描量热仪的坩埚中,并确保样品分布均匀,以便进行准确的热流测量。设置加热速率5 °C/min,选择空气为测试气氛,模拟实际应用环境。观察DSC曲线,记录样品在加热过程中的吸热或放热峰,这些峰值对应于样品的相变过程。

### 2.6 断裂面胶黏试验

首先,根据实验要求,制作尺寸为40 mm×40 mm×40 mm的水泥试块。将混合好的水泥浆倒入模具中,确保水泥浆填充均匀无气泡,然后进行震动进一步排除气泡,确保试块密实。使用线切割机将水泥试块精确地切割成两部分。切割完成后,清理试块截面上的碎屑或不平整部分,以确保SA-Mic能够均匀涂抹。然后将SA-Mic均匀涂抹在两个水泥试块的截面处,确保SA-Mic层均匀覆盖整个截面,以保证粘结效果。再将两个试块压紧,确保SA-Mic在两个截面之间充分接触,形成良好的粘结。将压紧后的试块放置于恒温恒湿箱中养护3 d。养护过程中,应定期检查恒温恒湿箱的温度和

湿度,确保养护条件的稳定性。养护完成后,将试块取出,通过抗压抗折力学测试仪测试水泥试块抗折强度。将试块放置在测试仪的支撑点上,按照标准测试程序施加荷载,直至试块断裂。记录试块断裂时的最大荷载值,这是计算抗折强度的关键数据。

### 3 水泥配伍性描述

#### 3.1 水泥浆的配制与性能

水泥浆配方:提黏剂(CMC)+减水剂(RC-800)+膨胀剂(SEP-1)+200目漂珠+KH-792+二乙烯酰胺+G级水泥+SA-Mic;水灰比:0.44;养护环境:温度20.0℃,空气湿度90.0%;水泥块尺寸40 mm×40 mm×40 mm。

水泥浆流变性:采用六速旋转黏度仪测量水泥浆流性指数、稠度系数。水泥浆控温性能评价:利用水泥水化放热仪测量水泥浆中心的温度变化。水浴环境为8℃。水泥石力学性能测试:利用抗压抗折试验机测试水泥石养护3 d后的抗压强度、抗折强度。

#### 3.2 微胶囊对水泥石的胶黏性能

利用抗压抗折力学试验机和线切割机对水泥石试块作切割处理和抗折试验处理,后用等质量稀释后的E-51环氧树脂、SA-Mic分别粘结各组试件:将两段试件对接好,两端施加一定压力使试件断面紧密结合。测量水泥试件72 h内抗折强度的变化。

#### 3.3 微胶囊对水泥石裂缝的抑制性

采用抗压抗折试验机向水泥石反复施加抗压极限70%的压力,使水泥石表面产生明显裂缝,但整体形貌比较完整。通过CT观察,选取2块裂缝分布与裂缝发育程度相近的水泥石分别为微胶囊组、空白组,放置于水浴恒温振荡器中养护3 d后取出。采用CT观察水泥石养护前后孔隙变化。其中水泥石抗压极限取10组水泥石抗压强度平均值。

## 4 结果与分析

#### 4.1 表观形态分析

由于固井水泥浆在泵注过程中存在短暂的高速搅拌,为探究该过程中剪切力对微胶囊包覆性能的影响,将SA-Mic、CC-Mic两种微胶囊置于pH=13的NaOH溶液中以6000 r/min的转速搅拌3 min,

并利用体视显微镜观察微胶囊搅拌前后表观形态及粒径的变化,如图2和表1所示。结果表明,未经高速搅拌的SA-Mic 1和CC-Mic 1整体均呈球霰状,彼此无团聚现象发生,且分散良好。高速搅拌3 min后,SA-Mic 2在离心力作用下变为椭圆体或不规则状,平均粒径为304 μm,相比于搅拌前的SA-Mic 1缩小26 μm。这是由于在碱性环境中,SA-Mic外层壁材硬脂酸发生皂化反应,部分产物微溶于水,导致粘结性降低,部分壁材在剪切力作用下脱离微胶囊表面。CC-Mic 2在高速搅拌后破碎明显,自身粒径下降48%,导致壁材包封功能失效。有两种可能的原因,一是在微胶囊合成过程中,SDBS的水溶性基团苯磺酸根包裹憎水性基团核心构成胶束,同样具有憎水性的芯材材料在取向力作用下进入胶束内部, $\text{Ca}^{2+}$ 与指向连续相的苯磺酸根基团通过配位键结合,进而与 $\text{CO}_3^{2-}$ 结合形成 $\text{CaCO}_3$ 壁材,由于 $\text{Ca}^{2+}$ 与苯磺酸根间的配位键作用力不牢靠,易在外界作用力下断裂,导致芯壁间连接紧密程度得不到保障。另一个可能原因是,碳酸钙晶体仅与芯材存在作用力,晶体彼此独立并无胶结力存在,其间孔隙成为芯材泄漏通道。而经硬脂酸二次包覆后,SA-Mic相比于CC-Mic粒径仅增加20%,但成球性更好,在短时间的高速搅拌环境中对芯材保护能力更强。

#### 4.2 微胶囊包覆性表征

采用热重分析(TG)进一步研究SA-Mic和裸露芯材的热降解行为,TG曲线如图3所示。裸露的

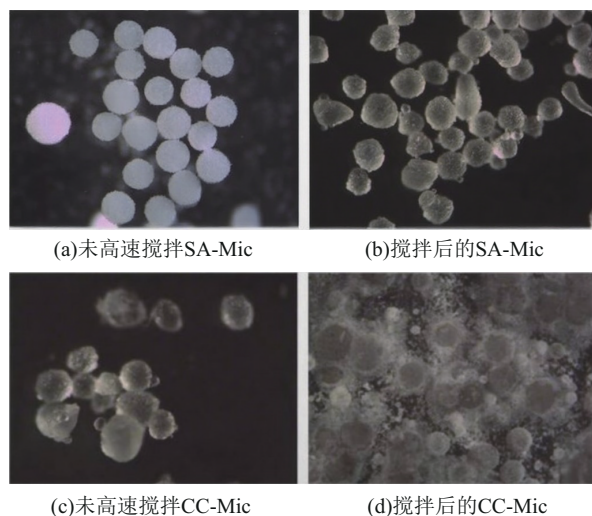


图2 微胶囊体视显微镜图

Fig.2 Microencapsulated microscope images

| 表 1 微胶囊高速搅拌后的破碎情况                                                   |          |                                 |              |             |          |
|---------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------|--------------|-------------|----------|
| Table 1 Fracture condition of microcapsules after high-speed mixing |          |                                 |              |             |          |
| 图                                                                   | 样 品      | 搅拌转速/<br>(r·min <sup>-1</sup> ) | 搅拌时<br>间/min | 平均粒<br>径/μm | 表观<br>形态 |
| 2(a)                                                                | SA-Mic 1 |                                 |              | 330         | 完整       |
| 2(b)                                                                | SA-Mic 2 | 6000                            | 3            | 304         | 完整       |
| 2(c)                                                                | CC-Mic 1 |                                 |              | 283         | 完整       |
| 2(d)                                                                | CC-Mic 2 | 6000                            | 3            | 191         | 破碎       |

芯材在环境温度刚上升时便开始失重,在 300 ℃时质量几乎完全损失,这表明裸露的芯材先经历了小分子蒸发或者分解,在温度到达 180 ℃后十四烷、十六烷等烷烃和烷烃酸开始蒸发。SA-Mic 在前期低温环境时没有出现明显的失重现象,当外界温度达到 260 ℃时失重速率急剧增加,当外界温度上升至 320 ℃时开始第二次明显的失重过程。分析可知,SA-Mic 第一次明显的失重是由于烷烃及烷烃酸芯材从微胶囊壳中蒸发造成,对比裸露芯材的 TG 曲线,致使微胶囊内部芯材泄漏的温度要提升 80 ℃。第二次失重由于壁材已经在蒸汽压力下破裂,在较为短暂的升温时间后便到达。因此可以得出,利用碳酸钙-硬脂酸双层壁材对芯材进行微胶囊化,可以提高芯材的降解温度,并有力地抑制相变后芯材的泄漏。

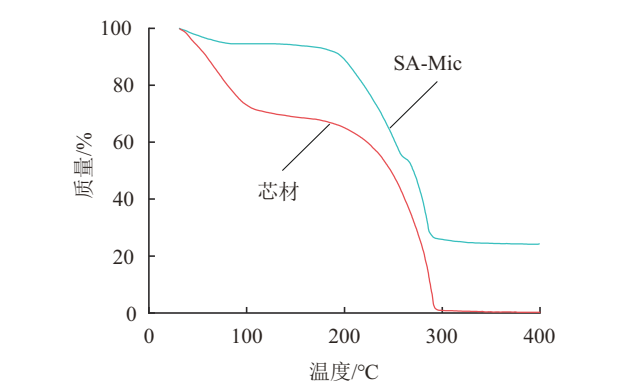


图 3 SA-Mic 微胶囊和芯材的 TG 曲线  
Fig.3 TG curves of SA-Mic microcapsules and core material

### 4.3 微胶囊的控温性能

SA-Mic 与其芯材在 DSC 测试中的相变温度和相变潜热如图 4 和表 2 所示。由表 2 可知,在温升环境中,经微胶囊化后的芯材相变初始温度由 0.79 ℃

上升至 3.18 ℃,相变峰值温度和相变结束温度分别由 9.86 ℃下降至 8.28 ℃、12.29 ℃下降至 10.41 ℃。

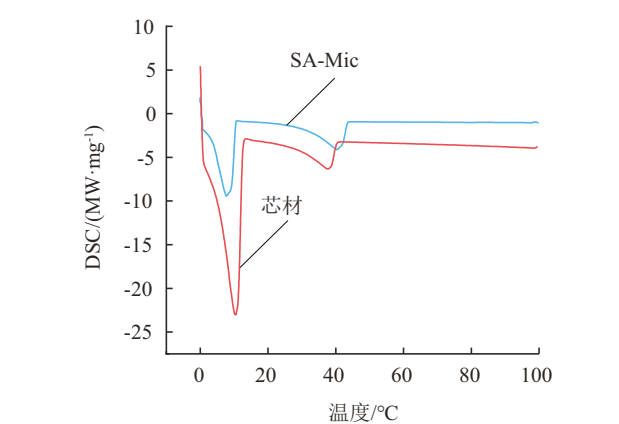


图 4 SA-Mic 微胶囊和芯材的 DSC 曲线  
Fig.4 DSC curves of SA-Mic microcapsules and core material

| 表 2 十四烷-十六烷混合物、SA-Mic 的相变情况                                           |            |            |             |                                           |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|------------|-------------|-------------------------------------------|
| Table 2 Phase transition of tetradecane-hexadecane mixture and SA-Mic |            |            |             |                                           |
| 样 品                                                                   | 开始温<br>度/℃ | 峰值温<br>度/℃ | 结束温<br>度/℃  | 潜热 $\Delta H_m$ /<br>(J·g <sup>-1</sup> ) |
| 芯材                                                                    | 0.79;28.79 | 9.86;37.97 | 12.29;40.06 | 229.88;49.34                              |
| SA-Mic                                                                | 3.18;32.20 | 8.28;41.30 | 10.41;43.52 | 91.42;36.69                               |

SA-Mic 对水泥浆体系水化放热过程中的控温效果如图 5 所示。当 SA-Mic 掺加较少时,控温性能主要体现在水泥浆峰值温度上。在未添加微胶囊的对照组中,水泥浆在 17 h 左右到达温度峰值 25.5 ℃,随着 SA-Mic 质量分数的增加,水泥浆放热温度峰值逐渐下降,SA-Mic 质量分数为 4% 时,相比对照组峰值温度下降达 4 ℃。当 SA-Mic 掺加较多时,不仅有效地降低了水泥浆峰值温度,同时减缓了水化速率,温升速率平缓,峰值温度达到时间大幅推迟。SA-Mic 质量分数为 10% 时,水泥浆峰值温度处温升曲线极为平缓,在 32 h 前后到达峰值温度 14.2 ℃,峰值温度降低 11.3 ℃,延迟 15 h。SA-Mic 可作为水泥浆控温材料的原因有两点,一是在水泥浆水化过程中,温度升高到 SA-Mic 内部芯材相变点时,芯材熔融吸热,SA-Mic 附近的水泥浆温度暂时维持在芯材相变温度点附近。同时由于芯材由十四烷、十六烷混合物构成,控温范围不局限于某一点而是作用于较宽的温度区间内,水泥浆温

升曲线相比于对照组整体降低,并未呈现小范围内的急剧减缓。二是SA-Mic取代了一部分水泥熟料,降低了熟料在水泥浆成分中的含量,因而降低了水泥浆整体的水化热。在降低水泥浆峰值温度和延缓其到达时间的同时,需考虑SA-Mic对水泥浆流变性能和水泥石力学强度的影响,保证生产作业各个流程的安全。

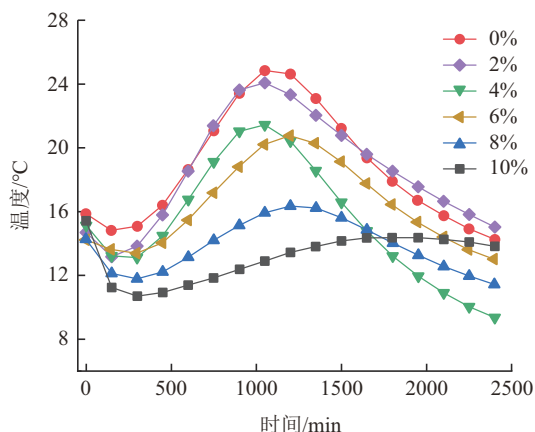


图5 不同SA-Mic质量分数的水泥浆水化温升曲线

Fig.5 Temperature rise curves of cement slurry with different mass fractions of SA-Mic

#### 4.4 对水泥石裂缝的抑制性

地层应力和生产作业过程中所产生的应力在冲击水泥石导致微裂缝扩展、连通的同时,也易使微胶囊壁材出现破裂,若胶结材料及时流出并润湿裂缝表面,可起到抑制微裂缝发育的作用。因此,有必要对胶结材料的流动能力和胶黏材料对水泥石的胶结强度进行测试。如表3所示,E-51、E-44、E-54三类环氧树脂在自制装置中初始流动速率均不超过1.5 mL/min,流动时长均超过2 h,整体流动能力差,不利于其在微裂缝扩展初期从微胶囊内部及时流出,抑制裂缝进一步发育。经煤焦油稀释后的E-51型环氧树脂在自制装置中初始流动速率达到5.5 mL/min,在25 min时完全流出,将其涂抹于破碎水泥石块表面,并压实养护1 d后,水泥石恢复抗剪强度,达到1.82 MPa,说明煤焦油在提高环氧树脂流变性的同时,对环氧树脂的胶结性能仅有小幅的损害。除此之外,煤焦油中的酚类化合物可以和环氧基发生反应,改善环氧树脂固化物的憎水性,提高壁材的包封率。

由图6和图7可知,试件抗剪强度随SA-Mic、

表3 各类环氧树脂裂缝抑制材料性能的评价

Table 3 Evaluation of performance of various epoxy resin crack inhibitors

| 种类/性能        | 初始流动速率/(mL·min <sup>-1</sup> ) | 流动时长/min | 水泥石24 h胶结强度/MPa |
|--------------|--------------------------------|----------|-----------------|
| E-51         | 1.5                            | ≥120     | 2.21            |
| E-51(煤焦油稀释后) | 5.5                            | 25       | 1.82            |
| E-44         | 1.0                            | ≥120     | 2.01            |
| E-44(煤焦油稀释后) | 4.4                            | 37       | 1.44            |
| E-54         | 0.4                            | ≥120     | 1.65            |
| E-54(煤焦油稀释后) | 1.5                            | ≥120     | 1.13            |

煤焦油稀释后的E-51环氧树脂涂抹养护时间的增长而提升,养护时间到达36 h后,增长趋势明显减缓,环氧树脂大部分完成固化。相比于直接将煤焦油稀释后的E-51环氧树脂涂抹于自然断裂面或切割面表面,SA-Mic对试件抗剪强度的修复效果从12 h开始,直至72 h,整体均下降50%以上。这是因为在外界压力作用下,微胶囊壁材碎裂,内部芯材流出的环氧树脂虽然润湿水泥石表面,但由于环境温度未能达到适宜固化温度,环氧树脂固化速率缓慢,在较长时间内具有流动性,而微胶囊内部的固体物质烷烃和烷烃酸更易与水泥石表面紧密接触,使得在两水泥石表面的环氧树脂固化物胶结面积减小,因此胶结能力下降明显。但合理推测,当微胶囊由于外力在水泥石内部破碎时,由于环氧树脂的流动性远优于微胶囊内其他物质,对裂缝的抑制效果不会因胶结面积被占据而受到明显影响。



图6 E-51环氧树脂、SA-Mic对水泥石自然断裂面、切割面的胶黏性能

Fig.6 Adhesive properties of E-51 epoxy resin, SA-Mic on the natural fracture surface and cut surface of cementitious material

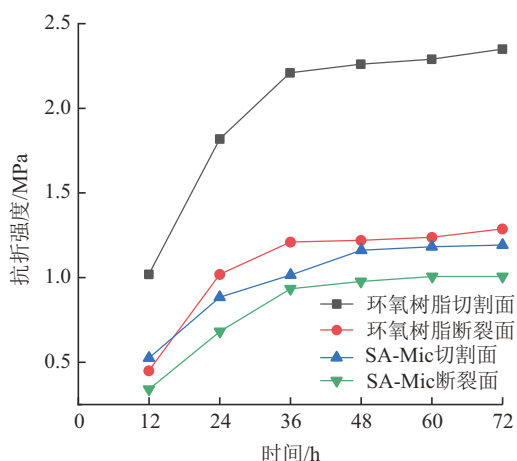


图7 不同养护时间下环氧树脂、SA-Mic对自然断裂面和切割面试件抗剪强度的修复效果

Fig.7 Repair effect of epoxy resin, SA-Mic on the shear strength of specimens with natural fracture surface and cut surface at different curing times

通过对比水泥石空白组,利用CT扫描图表征在外界交替应力作用下SA-Mic对水泥石裂缝发育的抑制作用。通过CT扫描筛选裂缝分布和破损度接近的SA-Mic组和空白组水泥石,如图8所示。图9和图10为经3 d振荡养护后的SA-Mic组和空白组CT等距截面扫描图,观察可知空白组破损严重,主体水泥石相比于振荡前质量损失达55%,内部各截面的贯穿裂缝均超过10条,完全失去力学强度。掺加SA-Mic的水泥石组振荡养护后,顶部截面(图9b)破碎更加明显,水泥石面积减少5%,中部截面处裂缝(图9c)相互靠近并连通,裂缝面积增加45%,底部截面(图9d)由原本的无明显裂缝发育成4条明显裂缝,但水泥石整体依然存在力学强度。由此可以推测出,SA-Mic和水泥石共同承担外力,随着水泥石内部裂缝发育,SA-Mic受力增加,直至壁材破裂,内部环氧树脂流出,润湿并胶黏裂缝尖端,减缓裂缝扩展速率。

#### 4.5 SA-Mic对水泥浆其他性能的影响

由于SA-Mic的平均粒径为304  $\mu\text{m}$ ,远大于G级油井水泥的平均粒径25  $\mu\text{m}$ ,在水泥浆顶替过程中容易滞留在环空窄间隙处,导致宽、窄间隙处水泥浆返高不一致。若水泥浆流变性能较差,钻井液不能被顶走而滞留在原处,则会造成第二界面胶结质量差等问题<sup>[19]</sup>。因此,水泥浆体系的流变性能与井下安全密切相关。如图11所示,随着SA-Mic掺

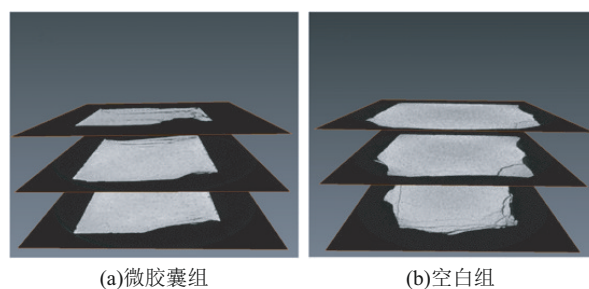


图8 具有类似裂缝分布的纳米CT图  
Fig.8 Nano-CT images with similar crack

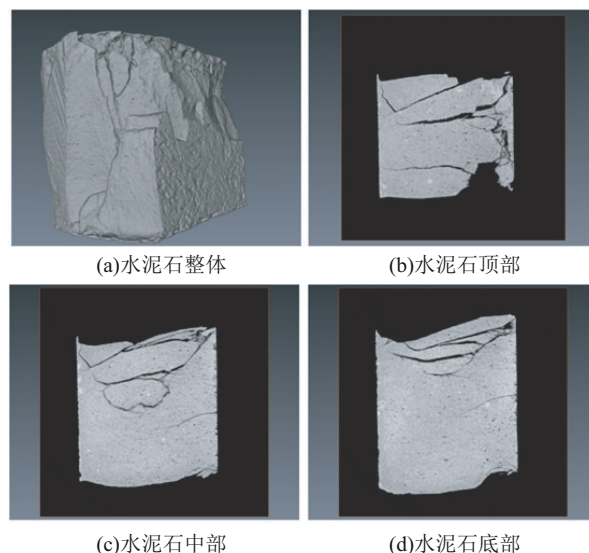


图9 微胶囊组振荡养护3 d后的CT图像  
Fig.9 CT images of microcapsule group after 3 days of vibration curing

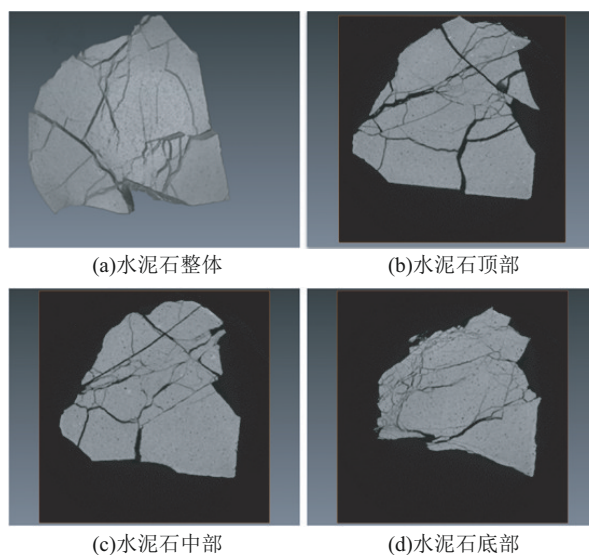


图10 空白组振荡养护3 d后的CT图像  
Fig.10 CT images of blank group after 3 days of vibration curing

加量的增加,水泥浆体系的稠度系数 $K$ 降低,同时流性指数 $n$ 增大。这可能是因为SA-Mic表面的硬脂酸分子中的带电基团酰氧基,在静电排斥力作用下,破坏了水泥颗粒的网状结构,使得水泥浆的流变性能得到优化。 $n$ 值增大使水泥浆泵送时黏度变化更平缓,既降低了高剪切区的流动阻力,又能在低剪切区维持适当黏度,从而改善顶替效率并增强悬浮稳定性,同时微胶囊的控温特性进一步提升了水泥浆的流变稳定性。

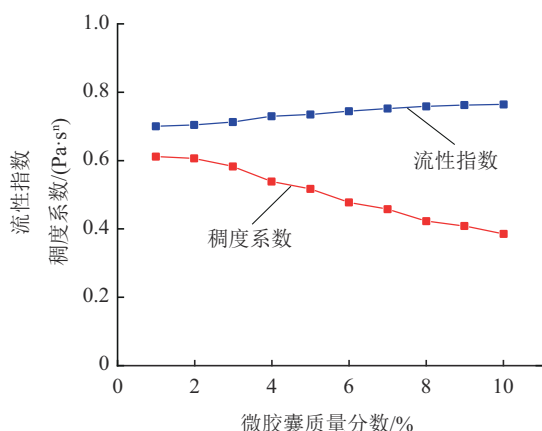


图 11 水泥浆流变性与 SA-Mic 质量分数的关系

Fig.11 Relationship between cement slurry rheology and mass fraction of SA-Mic

由图 12 可知,随着 SA-Mic 质量分数增加,水泥石抗压强度和抗折强度均呈现先增大后减小的现象。SA-Mic 质量分数为 4% 时,水泥石抗压强度达到峰值 20.32 MPa,增加到 6% 后水泥石抗压强度明显下降。SA-Mic 质量分数为 2% 时,水泥石抗折强度达到峰值 2.73 MPa,随后开始下降。在 SA-Mic 掺加量较低时,水泥石的抗压强度和抗折强度均呈现小幅提升。这一现象可归因于水泥浆体系中多尺度颗粒的优化级配效应:原有的 7  $\mu\text{m}$  二氧化硅微球、25  $\mu\text{m}$  水泥颗粒与 304  $\mu\text{m}$  微胶囊形成良好的连续粒径分布<sup>[20]</sup>。这种多元级配体系能够有效填充不同尺度的孔隙空间,降低体系总孔隙率,通过致密化作用提升水泥基体的力学性能。当 SA-Mic 掺加量增加至一定程度后,SA-Mic 在水泥浆中难以均匀分散,彼此间距小,由于外部壁材硬脂酸的疏水性,部分团聚的 SA-Mic 之间甚至可能存在较大的孔隙,因此水泥石力学强度出现下降现象。

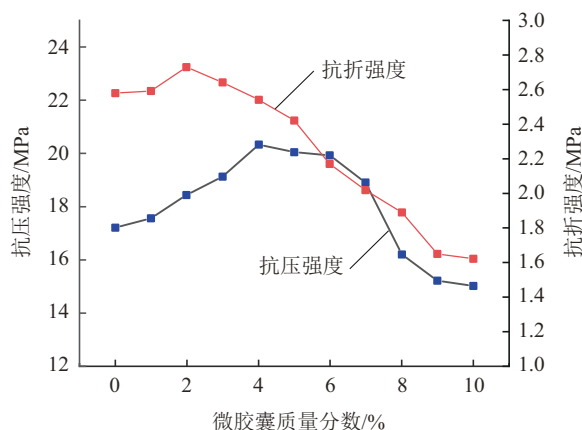


图 12 水泥石强度与 SA-Mic 质量分数的关系

Fig.12 Relationship between strength of cementitious and mass fraction of SA-Mic

## 5 结论

(1) 以相变点接近水合物地层温度的正十四烷、正十六烷作为相变芯材,以 E-51 环氧树脂(稀释后)作为芯壁材黏结剂和水泥石裂缝抑制性材料,利用自组合法和冷凝析出法成功制备出双层包覆的微胶囊。微胶囊表观形态良好,整体呈球霰状,粒径在 200~400  $\mu\text{m}$  之间。微胶囊具有较大的有效控温区间,为 3.18~10.41  $^{\circ}\text{C}$ ,相变潜热为 91.42 J/g。

(2) 与微胶囊化前相比,微胶囊化后的控温材料相变泄漏问题得到明显改善。随着质量分数增加,微胶囊对水泥浆升温速率的抑制效果逐渐明显。当其质量分数达到 10% 时,水泥浆峰值温度降低 11.3  $^{\circ}\text{C}$ ,延迟 15 h;但微胶囊质量分数继续增大时,水泥石力学强度衰减较大,故建议该微胶囊用量控制在质量分数 10% 以内。

(3) 随着水泥石内部裂缝发育,微胶囊承受的外力逐渐增加,壁材开始破碎。微胶囊内部的环氧树脂逐渐流出润湿裂缝表面,与预置在水泥石内部的固化剂发生固化反应,可有效抑制裂缝进一步发展。

(4) SA-Mic 的掺加对水泥石力学强度的影响存在最优掺量范围,掺量为 4% 时抗压强度最大,掺量为 2% 时抗折强度最大,过量掺加会因团聚和孔隙增加而降低强度。

## 参考文献(References):

- [1] 汪财彦. 国内外深井超深井固井技术研究现状探析[J]. 西部探矿工程, 2021, 33(11): 42-43, 48.

- WANG Caiyan. Analysis of current research status on deep well and Ultra-Deep well cementing technologies at home and abroad [J]. West-China Exploration Engineering, 2021, 33(11): 42-43, 48.
- [2] 范金, 刘洋廷, 张晓波, 等. 天然气水合物赋存地层的地震波场模拟及对比[J]. 海洋科学进展, 2021, 39(2): 290-303.
- FAN Jin, LIU Yangting, ZHANG Xiaobo, et al. Simulation and comparison of seismic wave fields in natural gas hydrate formations [J]. Advances in Marine Science, 2021, 39(2): 290-303.
- [3] 刘天乐, 郑少军, 王韧, 等. 固井水泥浆侵入对近井壁水合物稳定的不利影响[J]. 石油学报, 2018, 39(8): 937-946.
- LIU Tianle, ZHENG Shaojun, WANG Ren, et al. Negative effect of cementing slurry invasion on gas hydrate stability around borehole wall[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(8): 937-946.
- [4] 杨国坤, 蒋国盛, 刘天乐, 等. 控温自修复微胶囊的制备及在水合物地层固井水泥浆中的应用[J]. 材料导报, 2021, 35(2): 32-38.
- YANG Guokun, JIANG Guosheng, LIU Tianle, et al. Analysis on preparation of temperature controlled self-repairing microcapsules and its application in cement slurry for hydrate formation [J]. Materials Review, 2021, 35(2): 32-38.
- [5] 夏春, 郭硕, 卢光华, 等. 钢铁渣粉高性能混凝土力学性能、耐久性及温升特性研究[J]. 环境工程, 2022, 40(2): 154-161.
- XIA Chun, GUO Shuo, LU Guanghua, et al. Mechanical properties, durability and temperature rise characteristics of high performance concrete with iron and steel slag powder[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(2): 154-161.
- [6] 潘本金, 王蒙蒙. 高性能混凝土配合比优化设计及施工[J]. 山西建筑, 2021, 47(22): 81-83.
- PAN Benjin, WANG Mengmeng. Optimization design and construction of high performance concrete mixture ratio[J]. Shanxi Architecture, 2021, 47(22): 81-83.
- [7] Liu P P, Gao H Y, Chen X, et al. In situ one-step construction of monolithic silica aerogel-based composite phase change materials for thermal protection[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 195: 108072.
- [8] 陈红兵, 李宝武, 王聪聪, 等. 新型相变微胶囊的性能优化研究[J]. 北京建筑大学学报, 2021, 37(3): 70-76.
- CHEN Hongbing, LI Baowu, WANG Congcong, et al. Study on performance optimization of new phase change microcapsules [J]. Journal of Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2021, 37(3): 70-76.
- [9] Wang T Y, Wang S F, Luo R L, et al. Microencapsulation of phase change materials with binary cores and Calcium carbonate shell for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2016, 171: 113-119.
- [10] 郭栋, 王传涛. 基于自相似性的混凝土损伤分析及声发射机理[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(5): 808-813, 878.
- GUO Dong, WANG Chuantao. Research on damage analysis and acoustic emission mechanism of concrete based on self-similarity [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2021, 39(5): 808-813, 878.
- [11] Klemczak B, Batog M. Heat of hydration of low-clinker cements[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(2): 1351-1360.
- [12] Klein M, Hohensee M, Phillips D F, et al. Electromagnetically induced transparency in paraffin-coated vapor cells[J]. Physical Review A, 2011, 83(1): 013826.
- [13] 张凯, 王继芬, 徐利军, 等. 不同乳化剂种类和浓度对正十八烷@碳酸钙相变微胶囊的性能影响[J]. 上海第二工业大学学报, 2021, 38(1): 22-30.
- ZHANG Kai, WANG Jifen, XU Lijun, et al. The effect of different emulsifier types and concentrations on the performance of n-octadecane@CaCO<sub>3</sub> phase change microcapsules [J]. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2021, 38(1): 22-30.
- [14] 李婷婷, 王瑞, 刘星. 微胶囊自修复复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(17): 57-61.
- LI Tingting, WANG Rui, LIU Xing. Current research on composites self-healed by microcapsules [J]. Materials Review, 2010, 24(17): 57-61.
- [15] 王晓宇, 郑明明, 吴双, 等. 深水油气含水合物地层固井过程数值模拟分析及工艺参数优化研究[J]. 钻探工程, 2025, 52(1): 84-92.
- WANG Xiaoyu, ZHENG Mingming, WU Shuang, et al. Numerical simulation analysis and optimization of process parameters in the cementing process of gas hydrate-bearing sediments in deep water oil and gas wells [J]. Drilling Engineering, 2025, 52(1): 84-92.
- [16] 刘亚鹏, 单雨萱, 张伟, 等. 自修复微胶囊复合材料的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3221-3226.
- LIU Yapeng, SHAN Yuxuan, ZHANG Wei, et al. Research progress of self-healing microcapsule composites [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(11): 3221-3226.
- [17] 张丰琰, 李立鑫. 地热井固井水泥石传热性能研究现状及展望[J]. 钻探工程, 2021, 48(12): 54-64.
- ZHANG Fengyan, LI Lixin. Research status and prospect of thermal transfer performance of cement in geothermal wells [J]. Drilling Engineering, 2021, 48(12): 54-64.
- [18] 杨国坤, 汪爱明, 尹舒婷, 等. 水合物地层低热固井水泥浆用相变微胶囊的制备及应用[J]. 钻探工程, 2021, 48(3): 118-124.
- YANG Guokun, WANG Aiming, YIN Shuting, et al. Preparation and application of phase change microcapsules for low heat cement slurry for well cementing in hydrate formation [J]. Drilling Engineering, 2021, 48(3): 118-124.
- [19] 肖伟, 罗宇维, 赵军, 等. 海上窄压力窗口控压固井浆柱结构设计方法[J]. 钻探工程, 2024, 51(1): 58-67.
- XIAO Wei, LUO Yuwei, ZHAO Jun, et al. Design method of slurry column structure of managed pressure cementing at offshore gas wells with narrow pressure window [J]. Drilling Engineering, 2024, 51(1): 58-67.
- [20] 蒋国盛, 郑少军, 代天, 等. 纳米二氧化硅在固井水泥浆中的应用研究进展[J]. 钻探工程, 2021, 48(1): 68-74.
- JIANG Guosheng, ZHENG Shaojun, DAI Tian, et al. Research status of nano-silica application in well cementing slurry [J]. Drilling Engineering, 2021, 48(1): 68-74.

(编辑 王跃伟)