

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036363**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.30

(21) Номер заявки
201890385

(22) Дата подачи заявки
2016.07.27

(51) Int. Cl. **C04B 28/06** (2006.01)
C04B 7/32 (2006.01)
C09K 8/46 (2006.01)

(54) **КАЛЬЦИЕВО-АЛЮМИНАТНЫЙ ЦЕМЕНТ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙСЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОЙ УДОБОУКЛАДЫВАЕМОСТЬЮ И ОТВЕРЖДЕНИЕМ, ПРОМОТИРУЕМЫМ УВЕЛИЧЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ, СОДЕРЖАЩАЯ ЕГО ЦЕМЕНТИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

(31) **1557167**

(32) **2015.07.27**

(33) **FR**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/FR2016/051948**

(87) **WO 2017/017376 2017.02.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КЕРНЕО (FR)

(56) JP-A-2004299951
EP-A1-2105419
FR-A1-2873366

(72) Изобретатель:
**Эспиноза Бруно (FR), Фицджеральд
Марк Уинслоу, Альт Чарльз Уолтер
(US), Туйо Филипп, Сот Ратана,
Лиевин Микаэль (FR)**

(74) Представитель:
Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к кальциево-алюминатному цементу, в котором алюминат кальция содержит первую кристаллизованную минералогическую фазу диалюмината кальция CA_2 , содержащего один оксид кальция CaO на два оксида алюминия Al_2O_3 , и вторую кристаллизованную минералогическую фазу алюмосиликата дикальция C_2AS , содержащего два оксида кальция CaO на один оксид алюминия Al_2O_3 и один диоксид кремния SiO_2 . В соответствии с изобретением массовая доля первой и второй минералогических фаз в алюминате кальция является большей или равной 80%.

B1

036363

036363

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение в общем случае относится к сфере цементов, отверждению которых в присутствии воды благоприятствует увеличение температуры.

Оно, в частности, относится к кальциево-алюминатному цементу, в котором алюминат кальция содержит первую кристаллизованную минералогическую фазу диалюмината кальция CA_2 , содержащего один оксид кальция CaO на два оксида алюминия Al_2O_3 , и вторую кристаллизованную минералогическую фазу алюмосиликата дикальция C_2AS , содержащего два оксида кальция CaO на один оксид алюминия Al_2O_3 и один диоксид кремния SiO_2 .

Оно также относится к цементирующей композиции, содержащей такой кальциево-алюминатный цемент, смешанный с водой и, возможно, с другими соединениями, такими как зольная пыль, гранулированный доменный шлак, кварцевая мука, кварцевая пыль, метакраин, кварц, измельченный известняк, песок и вспомогательные вещества.

Изобретение характеризуется в особенности выгодным использованием в любой области применения, где требуется или претерпевается увеличение температуры, такой как, например, крепление нефтяных скважин.

Уровень техники

Цемент представляет собой неорганический порошок, разработанный для смешивания с водой в целях формирования цементирующей композиции, имеющей пастообразную или жидкую консистенцию, которая отверждается, в целях формирования отвержденного конечного материала.

На рынке существует множество цементов, различие между которыми может быть проведено, с одной стороны, исходя из их характеристик реакционной способности по отношению к воде и, с другой стороны, исходя из механических и химических свойств отвержденных конечных материалов, которые могут быть получены из них.

Например, кальциево-алюминатные цементы обеспечивают получение отвержденных конечных материалов, обладающих специфическими химическими свойствами, заключающимися в высокой стойкости к кислотной коррозии, и механическими свойствами, заключающимися в высокой стойкости к воздействию высоких температур и давлений.

Характеристики реакционной способности цемента при его смешивании с водой определяют удобоукладываемость цементирующей композиции, образованной смесью данного цемента с водой, то есть, долговечность, также называемую "открытым временем", в течение которого данная цементирующая композиция характеризуется вязкостью, адаптированной к ее использованию, а именно, например, низкой вязкостью в целях обеспечения возможности ее нагнетания в трещины или умеренной вязкостью в целях обеспечения возможности ее профилирования в опалубках.

Данные характеристики реакционной способности также определяют и кинетику отверждения цементирующей композиции в течение более поздних фаз реакции между цементом и водой. Они, в частности, представляют собой характеристики гидравлического схватывания цементирующей композиции, при этом гидравлическое схватывание представляет собой ускоренную экзотермическую фазу реакции гидратации цемента под воздействием воды, и скорости, при которой имеет место конечное отверждение материала после гидравлического схватывания, а именно, того, как много времени потребуется для достижения отвержденным конечным материалом желаемого механического сопротивления.

Кроме того, как это известно, относительно высокая температура, то есть, составляющая более, чем приблизительно $50^{\circ}C$, даже более чем $30^{\circ}C$, может обеспечить ускорение кинетики отверждения цементирующей композиции и существенное ухудшение ее удобоукладываемости, в частности, в результате благоприятствования загущению цементирующей композиции и более быстрого запуска гидравлического схватывания.

В целях уменьшения воздействия температуры на реакционную способность цементирующих композиций широко распространенным является добавление к цементирующим композициям вспомогательных веществ, таких как замедлители схватывания.

Однако, поскольку в одной и той же цементирующей композиции может быть использовано несколько замедлителей, данные замедлители могут взаимодействовать друг с другом и/или с другими добавками цементирующей композиции, и после этого становится затруднительным прогнозирование кинетики отверждения данной цементирующей композиции.

В дополнение к этому присутствие в цементирующей композиции замедлителя может привести к уменьшению механического сопротивления для отвержденного конечного материала.

Кроме того, как это также известно, вследствие наличия данных проблем, связанных с удобоукладываемостью и кинетикой отверждения, цементирующие композиции, имеющие кальциево-алюминатную основу, в общем случае изготавливают по месту применения, то есть воду добавляют к цементу непосредственно на месте использования цементирующих композиций.

В связи с этим имеет место регулярное явление, заключающееся в том, что по месту применения цементирующие композиции, имеющие основу кальциево-алюминатных цементов, получают в производственных технологических линиях, которые обычно используют для получения цементирующих композиций на основе портландцемента.

Поскольку производственные технологические линии содержат застойные зоны, которые затруднительно промывать и/или очищать, небольшое количество цемента может оставаться от одной производственной операции и переходить на другую. В связи с этим во время получения цементирующей композиции на основе портландцемента, происходит загрязнение данного портландцемента остатками кальцево-алюминатного цемента, или наоборот.

В то же время портландцементы и кальцево-алюминатные цементы взаимодействуют друг с другом, и данное взаимодействие ускоряет кинетику отверждения полученных цементирующих композиций. В связи с этим гидравлическое схватывание цементирующей композиции на основе смеси портландцемента и кальцево-алюминатного цемента инициируется раньше, чем то, что ожидается для цементирующей композиции на основе только портландцемента или кальцево-алюминатного цемента. В случае получения данной смеси в результате непреднамеренного загрязнения ускорение схватывания может в результате приводить к забиванию установок, что является очень проблематичным.

Область применения, где в общем случае задействуются высокие температуры, и для которой существенным является контролируемое выдерживание удобоукладываемости и кинетики отверждения образованных цементирующих композиций, представляет собой крепление бурящихся скважин.

Бурение скважин, а, в частности, нефтяных скважин, представляет собой сложный технологический процесс, который в основном заключается в бурении горной породы при одновременном введении в нее трубчатого металлического тела.

Известно цементирование стенок бурящихся скважин в целях упрочнения опалубки данных скважин и защиты трубчатого тела, которое вставляют в нее, от коррозии, а также для герметизации данного трубчатого тела в примыкающей горной породе.

Для осуществления этого промышленники используют цементирующие композиции в форме водных суспензий, обычно называемых "цементным раствором", в основном содержащие цемент, возможно, заполнители или специфические цементирующие добавки, диспергированные в относительно большом количестве воды, которые они нагнетают в трубчатое тело до дна последнего. После этого водная суспензия поднимается до поверхности земли в пространстве, которое существует между стенкой из горной породы и трубчатым телом.

Кроме того, как это необходимо понимать, удобоукладываемость водной суспензии должна быть такой, чтобы данную водную суспензию можно было бы нагнетать до дна трубчатого тела, и чтобы гидравлическое схватывание водной суспензии обязательно происходило бы в контролируемый момент времени после поднятия данной водной суспензии до поверхности земли, и это все при принятии во внимание подземных условий высоких температур и давлений.

Например, из документа US20130299170 известны сложные цементирующие композиции в форме водных суспензий, подходящие для крепления бурящихся нефтяных скважин, которые содержат кальцево-алюминатные цементы и замедлители схватывания, содержащие органическую кислоту и смесь полимеров.

Также из документов US6143069 и US20040255822 известны цементирующие композиции в форме водной суспензии, имеющей низкую плотность, подходящие для крепления бурящихся нефтяных скважин, содержащие коммерческий алюминат кальция, относящийся к маркам SECAR-60™ или REFCON™, зольную пыль, воду, замедлители, такие как лимонная, глюконовая или винная кислоты, и другие добавки, такие как пенообразователи и реагенты, которые предотвращают водоотдачу.

Однако, цементирующие композиции, рецептуры которых, в связи с этим, составлены для уменьшения воздействия температуры на их удобоукладываемость и их кинетику отверждения, являются в особенности сложными. Кроме того, они в результате приводят к использованию множества различных химических соединений, которые могут оказывать вредное воздействие на окружающую среду.

Поэтому существует потребность в наличии возможности извлечения выгоды из свойств, получаемых в результате гидратации алюминатов кальция, при одновременных все еще облегченном контролируемом выдерживании периода удобоукладываемости, в частности, при высокой температуре, и допущении наличия определенного загрязнения портландцементами или в портландцементях.

Раскрытие изобретения

В целях преодоления вышеупомянутых недостатков предшествующего уровня техники в изобретении предлагается новый кальцево-алюминатный цемент, который обладает выгодными свойствами химической стойкости и механического сопротивления, свойственными для данного типа цемента, а также характеризуется естественным образом продолжительным открытым временем без добавления замедлителя и даже в случае наличия непреднамеренной смеси с портландцементами.

Говоря более конкретно, в соответствии с изобретением предлагается кальцево-алюминатный цемент, такой как материал, описанный во введении, в котором массовая доля первой и второй минералогических фаз в упомянутом алюминате кальция является большей или равной 80%.

В связи с этим благодаря данным кристаллизованным минералогическим фазам кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, характеризуется контролируемой кинетикой отверждения при отсутствии потребности в добавлении замедлителя.

Говоря более точно, заявитель обнаружил, что кальцево-алюминатные цементы, которые содержат

данные минералогические фазы, характеризуются при температуре окружающей среды чрезвычайно продолжительной удобоукладываемостью, и что реакционной способности данных фаз по отношению к воде благоприятствует увеличение температуры. В связи с этим при температуре окружающей среды реакционная способность кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, по отношению к воде является низкой, а кинетика реакции гидратации является очень медленной. Поэтому удобоукладываемость цементирующей композиции на основе данного цемента контролируемо выдерживается без добавления замедлителей схватывания в форме дополнительных химических соединений.

Кроме того, контролируемо выдерживается и кинетика отверждения, поскольку гидравлическое схватывание может быть запущено и/или ускорено в результате увеличения температуры.

В дополнение к этому, данные минералогические фазы гарантируют получение кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, характеризующегося уменьшенными взаимодействиями с портландцементными, что уменьшает проблемы, связанные с перекрестным загрязнением между портландцементными и кальцево-алюминатными цементами.

В заключение, кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, обладает свойствами механического сопротивления в отношении воздействия высоких температур и высоких давлений и химической стойкости к коррозии под воздействием кислот, подобными соответствующим свойствам кальцево-алюминатных цементов, уже известных на современном уровне техники.

Другие неограничивающие и выгодные характеристики кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, взятые индивидуально или в соответствии с любой технически допустимой комбинацией, представляют собой нижеследующее:

упомянутый алюминат кальция также содержит аморфную часть, массовая доля которой в упомянутом алюминате кальция является меньшей или равной 20%;

упомянутый алюминат кальция дополнительно содержит третью кристаллизованную минералогическую фазу алюмината монокальция CA, содержащего один оксид кальция CaO (представляемый как C в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента) на один оксид алюминия Al₂O₃ (представляемый как A в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента), и/или четвертую кристаллизованную минералогическую фазу алюмината гексакальция CA₆, содержащего один оксид кальция CaO на шесть оксидов алюминия Al₂O₃, при этом массовая доля третьей и четвертой минералогических фаз в упомянутом алюминате кальция является меньшей или равной 20%;

упомянутый алюминат кальция дополнительно содержит дополнительную минералогическую фазу сульфоалюмината кальция C₄A₃S, содержащего четыре оксида кальция CaO на три оксида алюминия Al₂O₃ и один триоксид серы SO₃ (представляемый как S в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента);

он содержит при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция: от 0 до 5% оксида железа Fe₂O₃, от 0 до 5% диоксида титана TiO₂, от 0 до 5% триоксида серы SO₃, от 0 до 5% оксида магния MgO, от 0 до 2% щелочных соединений;

он имеет форму порошка, который характеризуется площадью удельной поверхности по Блейну, согласно измерению в соответствии со стандартом NF-EN-196-6, находящейся в диапазоне от 2200 до 4500 см²/г, предпочтительно от 2900 до 3900 см²/г;

он содержит при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция: от 50 до 60% указанной первой кристаллизованной минералогической фазы CA₂, от 26 до 32% указанной второй кристаллизованной минералогической фазы C₂AS (при этом S представляет собой диоксид кремния SiO₂ в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента), от 2,5 до 3,5% дополнительной или указанной третьей кристаллизованной минералогической фазы CA, от 0,5 до 1,5% дополнительной пятой кристаллизованной минералогической фазы ферроалюмината тетракальция C₄AF (при этом F представляет собой оксид железа Fe₂O₃ в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента), от 10 до 15% дополнительной или указанной кристаллизованной минералогической фазы сульфоалюмината кальция C₄A₄S;

кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, содержит от 0,5 до 15% дополнительной минералогической фазы сульфоалюмината кальция C₄A₃S при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция.

В изобретении также предлагается цементирующая композиция, содержащая указанный кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, смешанный с водой и, возможно, цементирующими добавками, такими как зольная пыль и/или гранулированный доменный шлак и/или кварцевая мука и/или кварцевая пыль и/или метакаолин, гранулятами, такими как кварц и/или измельченный известняк и/или песок, и вспомогательными веществами.

В изобретении также предлагается способ использования кальцево-алюминатного цемента, такого как описан выше в настоящем документе, в соответствии с которым

а) цементирующую композицию получают в результате смешивания упомянутого кальцево-алюминатного цемента с водой;

б) упомянутую цементирующую композицию располагают по месту использования;

с) упомянутую цементирующую композицию нагревают до температуры в диапазоне от 50 до

300°C, предпочтительно от 80 до 280°C, таким образом, чтобы благоприятствовать схватыванию цементирующей композиции.

Цементирующая композиция может дополнительно содержать заполнители (например, песок) и/или вспомогательные вещества (например, замедлители, ускорители и другое), известные для специалистов в соответствующей области техники.

В температурных условиях стадии с) давление предпочтительно выбирают высоким, то есть, большим или равным давлению насыщенного пара, таким образом, чтобы вода присутствовала бы в жидкой форме или по меньшей мере в форме насыщенного пара.

В частности, данный способ использования кальцево-алюминатного цемента находит в особенности выгодную область использования при креплении бурящихся скважин, в частности, бурящихся нефтяных скважин.

Для этого на стадии а) способа использования, соответствующего изобретению, цементирующая композиция имеет форму водной суспензии, а на стадии b) цементирующую композицию располагают в бурящейся нефтяной скважине.

Осуществление изобретения

Следующее далее описание в сочетании с прилагающимися чертежами, представленными в качестве неограничивающих примеров, должно разъяснить то, из чего состоит изобретение, и то, как оно может быть реализовано.

В числе прилагающихся чертежей

фиг. 1 представляет собой диаграмму состояния для тройной системы известь-оксид алюминия-диоксид кремния, представленную в массовых долях извести, оксида алюминия и диоксида кремния;

фиг. 2 представляет собой увеличение масштаба для фиг. 1 в интересующей области [II-II] в целях описания диапазона состава алюмината кальция, соответствующего изобретению.

В изобретении в случае отсутствия указания на другое приведение интервала значений "от X до Y" или "между X и Y" в данном изобретении должно пониматься как включающее значения X и Y.

Данное изобретение относится к кальцево-алюминатному цементу, выполненному с возможностью смешивания с водой в целях формирования цементирующей композиции, удобоукладываемость которой является естественным образом продолжительной, и реакционной способности которой благоприятствует увеличение температуры.

В остальной части описания изобретения термин "цемент" должен обозначать порошок, разработанный для смешивания с водой в целях формирования цементирующей композиции, которая способна отверждаться с целью получения твердого конечного материала.

Термин "цементирующая композиция" должен обозначать смесь цемента с водой и, возможно, другими дополнительными соединениями.

В заключение, как это будет хорошо разъяснено в следующем далее изложении, термины "реакционная способность" или "характеристики реакционной способности" для цемента характеризуют способность данного цемента вступать в реакцию с водой.

С химической точки зрения кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, содержит по меньшей мере один алюминат кальция, то есть, соединение, содержащее как оксид кальция, так и оксид алюминия.

Говоря более точно, в данном случае алюминат кальция цемента, соответствующего изобретению, содержит оксид кальция, имеющий общепринятое название известь, CaO, оксид алюминия, имеющий общепринятое название глинозем, Al₂O₃, и диоксид кремния, имеющий общепринятое название кремнезем, SiO₂.

Таким образом, что касается облегчения обозначений, то, как это обычно делают производители цемента в своих обозначениях, заявители в следующем далее изложении будут сокращать термин "известь, CaO" буквой C, термин "глинозем, Al₂O₃" буквой A, а термин "кремнезем, SiO₂" буквой S.

Данные три соединения, а именно, известь C, оксид алюминия A и диоксид кремния S, составляют основные соединения, присутствующие в алюминате кальция, соответствующем изобретению.

Алюминат кальция, соответствующий изобретению, также может содержать при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция:

от 0 до 5% оксида железа Fe₂O₃ (который сокращают как F в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента),

от 0 до 5% диоксида титана TiO₂ (который сокращают как T в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента),

от 0 до 5% триоксида серы SO₃ (который сокращают как \$ в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента),

от 0 до 5% оксида магния MgO (который сокращают как M в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента),

от 0 до 2% щелочных соединений.

Данные другие соединения представляют собой неосновные соединения алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению. Они составляют примеси, которые в общем случае поступают из

материалов исходного сырья, использованных для изготовления алюмината кальция.

С минералогической точки зрения кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, содержит кристаллическую часть и аморфную часть.

Данные кристаллические и аморфные части характеризуют микроскопическое состояние кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению: кристаллическая часть данного кальцево-алюминатного цемента содержит атомы и/или молекулы, упорядоченные в соответствии с конкретной геометрией, в кристаллизованных минералогических фазах, в то время как аморфная часть данного кальцево-алюминатного цемента содержит атомы и/или молекулы, которые скомпонованы разупорядоченным образом друг по отношению к другу, то есть, при отсутствии какого-либо конкретного порядка.

В данном случае алюминат кальция цемента, соответствующего изобретению, является главным образом кристаллическим.

Говоря более точно, в выгодном варианте, в кальцево-алюминатном цементе, соответствующем изобретению, массовая доля упомянутой кристаллической части в упомянутом алюминате кальция является большей или равной 80%.

Говоря другими словами, масса кристаллической части по отношению к совокупной массе алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, является большей или равной 80%.

В связи с этим, в кальцево-алюминатном цементе, соответствующем изобретению, массовая доля аморфной части является меньшей или равной 20%.

Кристаллическая часть содержит кристаллизованные минералогические фазы, которые делают возможным более конкретное описание алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению.

Действительно, количество и природа кристаллизованных минералогических фаз, присутствующих в цементе, соответствующем изобретению, обуславливают химический состав упомянутого алюмината кальция.

В остальной части описания изобретения данные "кристаллизованные минералогические фазы" иногда будут называться "минералогическими фазами".

В данном случае, в частности, кристаллизованные минералогические фазы описывают как структуру в атомном масштабе, так и химический состав алюмината кальция в той мере, в которой они включают несколько различных соединений.

В частности, в данном случае минералогические фазы алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, включают известь С, оксид алюминия А и диоксид кремния S.

В общем случае кристаллизованные минералогические фазы алюминатов кальция являются многочисленными. В их числе могут быть упомянуты нижеследующие:

фазы, которые содержат только известь С и оксид алюминия А, такие как

фаза алюмината монокальция CaAl_2O_4 , обозначаемого как СА, кристаллическая решетка которого содержит одну молекулу извести С при расчете на одну молекулу оксида алюминия А,

фаза диалюмината монокальция CaAl_4O_7 , обозначаемого как СА₂, кристаллическая решетка которого содержит одну молекулу извести С при расчете на две молекулы оксида алюминия А,

фаза гексаалюмината монокальция, обозначаемого как СА₆, кристаллическая решетка которого содержит одну молекулу извести С при расчете на шесть молекул оксида алюминия А,

фаза алюмината трикальция, обозначаемого как С3А, кристаллическая решетка которого содержит три молекулы извести С при расчете на одну молекулу оксида алюминия А,

фаза гептаалюмината додекакальция, обозначаемого как С12А7, кристаллическая решетка которого содержит две молекулы извести С при расчете на семь молекул оксида алюминия А;

фазы, которые содержат только известь С и диоксид кремния S, такие как:

фаза силиката монокальция, обозначаемого как CS, кристаллическая решетка которого содержит одну молекулу извести С при расчете на одну молекулу диоксида кремния S;

фаза силиката дикальция, обозначаемого как C2S, кристаллическая решетка которого содержит две молекулы извести С при расчете на одну молекулу диоксида кремния S;

фаза силиката трикальция, обозначаемого как C3S, кристаллическая решетка которого содержит три молекулы извести С при расчете на одну молекулу диоксида кремния S;

фаза бисиликата трикальция, обозначаемого как C3S₂, кристаллическая решетка которого содержит три молекулы извести С при расчете на две молекулы диоксида кремния S;

фазы, которые содержат только оксид алюминия А и диоксид кремния S, такие как:

фаза триалюмината-бисиликата, обозначаемого как А3S₂, кристаллическая решетка которого содержит три молекулы оксида алюминия А при расчете на две молекулы диоксида кремния S;

фазы, содержащие известь С, оксид алюминия А и диоксид кремния S, такие как:

фаза алюмосиликата дикальция, обозначаемого как C2AS, кристаллическая решетка которого содержит две молекулы извести С при расчете на одну молекулу оксида алюминия А и одну молекулу диоксида кремния S;

фаза алюмобисиликата монокальция, обозначаемого как CAS₂, кристаллическая решетка которого содержит одну молекулу извести С при расчете на одну молекулу оксида алюминия А и две молекулы диоксида кремния S;

при этом данный перечень не является полным перечнем.

Данные минералогические фазы в общем случае выбирают в соответствии со свойствами, которыми они снабжают кальцево-алюминатный цемент, в частности, в отношении реакционной способности и механических свойств отвержденного конечного материала.

Общепринятой практикой является графическое представление на диаграмме состояния для тройной системы различных минералогических фаз, которые алюминат кальция может формировать в соответствии с относительной долей каждого одного из трех соединений: извести C , оксида алюминия A и диоксида кремния S в упомянутом алюминате кальция.

Такая диаграмма состояния для тройной системы продемонстрирована на фиг. 1, которая демонстрирует некоторые из различных минералогических фаз, которые могут сосуществовать в алюминате кальция, в соответствии с массовой долей извести C , оксида алюминия A и диоксида кремния S , содержащихся в упомянутом алюминате кальция.

На данной диаграмме можно видеть массовую долю извести C , содержащейся в алюминате кальция, на стороне треугольника, расположенной между вершинами A и C , при этом указанная массовая доля обозначает массу извести C , содержащейся в алюминате кальция, по отношению к совокупной массе извести C , оксида алюминия A и диоксида кремния S , содержащихся в упомянутом алюминате кальция.

Данная массовая доля извести C располагается внутри диаграммы состояния для тройной системы вдоль линии, параллельной стороне треугольника, противоположной вершине C .

Подобным образом, можно видеть массовую долю оксида алюминия A , содержащегося в алюминате кальция, на стороне треугольника, расположенной между вершинами S и A , при этом данная массовая доля оксида алюминия A располагается внутри диаграммы состояния для тройной системы вдоль линии, параллельной стороне треугольника, противоположной вершине A .

Аналогичным образом, массовая доля диоксида кремния S , содержащегося в алюминате кальция, обозначается на стороне треугольника, расположенной между вершинами C и S , и данная массовая доля диоксида кремния S располагается внутри диаграммы состояния для тройной системы вдоль линии, параллельной стороне треугольника, противоположной вершине S .

Кроме того, на диаграмме состояния для тройной системы имеются особые точки, которые представляют чистые минералогические фазы. Говоря другими словами, в случае соответствия состава кристаллической части алюмината кальция в точности молярной доле извести C , оксида алюминия A и диоксида кремния S данной особенной точки упомянутая кристаллическая часть алюмината кальция будет содержать 100% данной конкретной кристаллизованной минералогической фазы. Это имеет место, например, в отношении точки $C2AS$ или точки CA или точек $CA2$ или $CA6$.

На практике, алюминат кальция редко содержит одну чистую фазу, в более общем случае он содержит несколько фаз, которые сосуществуют.

В данном случае в алюминате кальция, соответствующем изобретению, основные кристаллизованные минералогические фазы представляют собой нижеследующее:

фаза $CA2$, называемая первой кристаллизованной минералогической фазой,

фаза $C2AS$, называемая второй кристаллизованной минералогической фазой.

Говоря более конкретно, примечательным является то, что массовая доля всех упомянутых первой и второй минералогических фаз $CA2$, $C2AS$ в упомянутом алюминате кальция является большей или равной 80%.

Говоря другими словами, суммарная масса первой и второй минералогических фаз $CA2$, $C2AS$ представляет по меньшей мере 80% совокупной массы алюмината кальция цемента из алюминатов кальция, соответствующих изобретению.

В связи с этим в противоположность алюминатам кальция, описанным на предшествующем уровне техники, основной минералогической фазой которых является фаза CA , в данном случае основные минералогические фаза или фазы являются первой и второй минералогическими фазами $CA2$, $C2AS$.

Остальные 20% алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция могут включать неосновные минералогические фазы, такие как

фаза CA , называемая третьей кристаллизованной минералогической фазой, и

фаза $CA6$, называемая четвертой кристаллизованной минералогической фазой.

Действительно, как это продемонстрировано на диаграмме состояния для тройной системы на фиг. 1 и 2, данные третья и четвертая минералогические фазы CA , $CA6$ располагаются в непосредственной близости от первой и второй минералогических фаз $CA2$, $C2AS$ таким образом, что во время изготовления алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, очень вероятным является формирование данных третьей и четвертой минералогических фаз CA , $CA6$.

Предпочтительно массовая доля всех третьей и четвертой кристаллизованных минералогических фаз CA , $CA6$ в упомянутом алюминате кальция кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, является меньшей или равной 20%.

Остальные 20% алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, также могут вклю-

чать неосновные соединения, которые составляют примеси алюмината кальция, соответствующего изобретению, упомянутые выше в настоящем документе: оксид железа Fe_2O_3 (F), диоксид титана TiO_2 (T), триоксид серы SO_3 (S), оксид магния MgO или щелочные соединения.

В частности, неосновные соединения могут формировать минералогические фазы совместно по меньшей мере с одним из основных соединений алюмината кальция, которые представляют собой оксид алюминия A, известь C и диоксид кремния S.

В частности, остальные 20% алюмината кальция кальциево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, могут включать дополнительную минералогическую фазу сульфоалюмината кальция C_4A_3S , содержащего четыре оксида кальция CaO при расчете на три оксида алюминия Al_2O_3 и один триоксид серы SO_3 .

Данная дополнительная минералогическая фаза C_4A_3S , имеющая кристаллическую решетку, содержащую четыре молекулы извести C при расчете на три молекулы оксида алюминия A и одну молекулу триоксида серы S, также называется иелимитом.

Таким образом, кальциево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, может содержать от 0,5 до 15%, предпочтительно от 0,5 до 12%, данной дополнительной минералогической фазы сульфоалюмината кальция C_4A_3S при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция.

В выгодном варианте неосновная фаза иелимита оказывает воздействие на реакционную способность цементирующей композиции. В частности, чем в большей степени в цементирующей композиции увеличивается доля неосновной фазы иелимита C_4A_3S , тем в большей степени увеличивается вязкость данной цементирующей композиции при температуре окружающей среды. Данный эффект является еще более ярко выраженным при увеличении температуры вокруг цементирующей композиции.

Неосновная фаза иелимита также оказывает воздействие и на реакционную способность цементирующей композиции при высокой температуре. В частности, чем в большей степени увеличивается доля неосновной фазы иелимита C_4A_3S в цементирующей композиции, тем в большей степени продлевается время схватывания при высокой температуре.

В рамках изготовления цемента, подходящего для использования в области применения при бурении нефтяной скважины, выбор композиции алюмината кальция, которая содержит ненулевую долю неосновной фазы иелимита, представляется в особенности выгодным. В частности, надлежащей является доля, находящаяся в диапазоне от 3 до 5%, например, равная 3, 4 или 5%, фазы иелимита C_4A_3S .

Данные остальные 20% также включают аморфную часть алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, в случае существования таковой.

На диаграмме состояния для тройной системы на фиг. 1 и 2 имеется особенная прямая линия D, которая соединяет особенные точки, которые представляют первую и вторую минералогические фазы CA_2 , C_2AS .

В случае отнесения алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, к данной особенной прямой линии D он будет содержать от 100% первой минералогической фазы CA_2 до 100% второй минералогической фазы C_2AS .

Говоря другими словами, в случае отнесения алюмината кальция цемента, соответствующего изобретению, к данной особенной прямой линии D данный алюминат кальция будет кристаллическим, и массовая доля всех упомянутых первой и второй минералогических фаз CA_2 , C_2AS в алюминате кальция цемента, соответствующего изобретению, будет равной 100%.

Таким образом, в целях получения массовой доли всех упомянутых первой и второй минералогических фаз CA_2 , C_2AS в упомянутом алюминате кальция, большей или равной 80%, данный алюминат кальция должен быть расположен в зоне Z, поблизости от данной особенной прямой линии D.

Данная зона Z продемонстрирована графически на фиг. 1 и 2. Точки v, w, x и y на фигурах соответствуют следующим далее минералогическим композициям:

точка v соответствует наличию 80% первой минералогической фазы CA_2 и 20% четвертой минералогической фазы CA_6 ,

точка w соответствует наличию 80% первой минералогической фазы CA_2 и 20% третьей минералогической фазы CA ,

точка x соответствует наличию 80% второй минералогической фазы C_2AS и 20% третьей минералогической фазы CA , и

точка y соответствует наличию 80% второй минералогической фазы C_2AS и 20% четвертой минералогической фазы CA_6 .

Таким образом, поверхность диаграммы состояния для тройной системы, ограниченная контуром, который соединяет точки [v - CA_2 - w - x - C_2AS - y - v] соответствует зоне Z, внутри которой сумма количеств первой и второй фаз CA_2 , C_2AS является большей или равной 80%.

Кроме того, возможным является извлечение информации о химическом составе алюмината кальция исходя из знания его местоположения на диаграмме состояния для тройной системы.

Например, композиция точки Y на диаграмме состояния для тройной системы на фиг. 1 и 2 соответствует 34,4% извести C, 48,1% оксида алюминия A и 17,5% диоксида кремния S.

Таким образом, в соответствии с тем же самым принципом на диаграмме состояния для тройной системы при использовании фиг. 2 графически также могут быть определены и диапазоны химического состава на линии С по оксиду алюминия А и диоксиду кремния S любого алюмината кальция, который относится к зоне Z.

Само собой разумеется то, что в случае присутствия в алюминате кальция неосновных соединений установление расположения данного алюмината кальция на диаграмме состояния для тройной системы будет все еще возможным в результате определения относительных долей извести С, оксида алюминия А и диоксида кремния S по отношению к совокупной массе извести С, оксида алюминия А и диоксида кремния S, содержащихся в данном алюминате кальция.

Кроме того, как было неожиданно обнаружено, первая и вторая минералогические фазы CA₂, C₂AS характеризуются особенной реакционной способностью при их нахождении в присутствии воды.

Действительно, данные первая и вторая минералогические фазы CA₂, C₂AS в очень незначительной степени вступают в реакцию с водой при температуре окружающей среды. Выражаясь иначе, они выполнены с возможностью вступления в очень медленную реакцию с водой при температуре окружающей среды.

В данном случае необходимо понимать то, что минералогическая фаза вступает в реакцию с водой при ее гидратации под воздействием воды, и можно охарактеризовать данную реакционную способность при использовании величины, называемой "степенью гидратации" минералогической фазы.

Степень гидратации отображает способность минералогической фазы гидратироваться под воздействием воды, то есть, то, что молекулы, которые составляют кристаллическую решетку упомянутой минералогической фазы, переходят в раствор в воде в форме ионов, говоря другими словами, степень гидратации оценивает способность связей, которые существуют между молекулами, которые составляют минералогическую фазу, разрываться в результате взаимодействия с водой.

Тем не менее, как это будет продемонстрировано в примерах, первая и вторая минералогические фазы CA₂, C₂AS выполнены с возможностью эффективного вступления в реакцию с водой под воздействием увеличения температуры.

Говоря другими словами, степень гидратации данных первой и второй минералогических фаз увеличивается при увеличении температуры.

В частности, данные первая и вторая минералогические фазы CA₂, C₂AS способны вступать в реакцию с водой намного быстрее, когда температура отверждения составляет от 50 до 300°C, предпочтительно от 80 до 280°C, в сопоставлении с тем, что имеет место при температуре окружающей среды.

В выгодном варианте, кроме того, возможным является подстраивание относительного количества каждой одной из первой и второй минералогических фаз CA₂, C₂AS, содержащихся в кальциево-алюминатном цементе, соответствующем изобретению, в целях подстраивания реакционной способности кальциево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, при данной температуре, исходя из степени гидратации первой и второй кристаллизованных минералогических фаз CA₂, C₂AS при заданной температуре.

В противоположность первой и второй минералогическим фазам CA₂, C₂AS третья минералогическая фаза CA, как это известно, является очень реакционноспособной при температуре окружающей среды при ее нахождении в присутствии воды, вот почему ее массовую долю в алюминате кальция цемента, соответствующего изобретению, выдерживают меньшей или равной 20% таким образом, чтобы выдерживать характеристики продолжительной удобоукладываемости цемента, соответствующего изобретению.

Четвертая минералогическая фаза CA₆ является совершенно инертной вне зависимости от температуры, воздействию которой она подвергается, - температуры окружающей среды или высокой температуры. В связи с этим, она не гидратируется даже во время увеличения температуры.

С другой стороны, в случае ее присутствия в алюминате кальция она будет вносить свой существенный вклад в высокую стоимость производства упомянутого алюмината кальция, поскольку она содержит большое количество оксида алюминия, который является наиболее дорогостоящей частью упомянутого алюмината кальция. Вот почему ее массовую долю в алюминате кальция цемента, соответствующего изобретению, выдерживают меньшей или равной 20%.

Таким образом, в очень выгодном варианте, поскольку цемент, соответствующий изобретению, содержит малое количество данных третьей и четвертой фаз CA, CA₆, он медленно вступает в реакцию при его смешивании с водой при температуре окружающей среды при отсутствии потребности в добавлении замедлителя, и это является выгодным с экономической точки зрения.

Например, кальциево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, который представляет особый интерес, содержит при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция:

от 50 до 60% первой кристаллизованной минералогической фазы CA₂;

от 26 до 32% второй кристаллизованной минералогической фазы C₂AS;

от 2,5 до 3,5% третьей кристаллизованной минералогической фазы CA;

от 0,5 до 1,5% пятой кристаллизованной минералогической фазы ферроалюмината тетракальция

C4AF;

от 10 до 15% дополнительных кристаллизованных минералогических фаз.

В связи с этим данная композиция, соответствующая изобретению, содержит как первую и вторую основные кристаллизованные минералогические фазы CA₂, C₂AS, так и неосновные кристаллизованные минералогические фазы CA, CA₆.

Говоря более точно, один пример кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, который может быть рассмотрен, содержит в точности при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция:

55% первой кристаллизованной минералогической фазы CA₂;

29% второй кристаллизованной минералогической фазы C₂AS;

3% третьей кристаллизованной минералогической фазы CA;

1% пятой кристаллизованной минералогической фазы ферроалюмината тетракальция C₄AF;

12% дополнительных кристаллизованных минералогических фаз. Дополнительные кристаллизованные минералогические фазы включают, в частности, например, фазу иелимита C₄A₃S. Данный пример кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, содержит, например, при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутого алюмината кальция от 0,5 до 12% данной фазы иелимита C₄A₃S.

Говоря более точно, в примере, представленном выше в настоящем документе, кальцево-алюминатный цемент содержит, например, 4% данной фазы иелимита, содержащейся в 12% дополнительных кристаллизованных минералогических фаз.

На диаграмме на фиг. 2 данная конкретная композиция находится в точке I. Это очень близко к особенной прямой линии D и даже, по-видимому, принадлежит данной особенной прямой линии D на фиг. 2.

Кроме того, в целях изготовления кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, оператор подвергает совместному размалыванию, то есть, смешиванию и размалыванию в одной операции, боксит и известняк вплоть до получения порошка, который содержит частицы, максимальный диаметр которых является меньшим или равным 100 микрометрам (мкм).

Операция совместного размалывания может быть проведена при использовании шаровой мельницы или любой другой мельницы, известной для специалистов в соответствующей области техники.

После этого порошок, полученный по завершении данной операции совместного размалывания, гранулируют при использовании воды, то есть, мелкие частицы порошка агломерируют благодаря присутствию воды в целях формирования гранул, имеющих диаметр, превышающий диаметр порошка.

Затем данные гранулы вводят в тигель, изготовленный из оксида алюминия, который сам вводят в электрическую печь. Электрическую печь, вмещающую тигель, доводят до температуры 1400°C в соответствии с температурным градиентом 600°C в час. При достижении печью 1400°C осуществляет стадию термической обработки в течение 6 ч.

На выходе из электрической печи гранулы алюмината кальция тонко размалывают в целях формирования порошка, который образует кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению.

В выгодном варианте, порошок кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, характеризуется площадью удельной поверхности по Блейну, согласно измерению в соответствии со стандартом NF-EN-196-6, находящейся в диапазоне от 2200 до 4500 см²/г.

Предпочтительно площадь удельной поверхности по Блейну для кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, находится в диапазоне от 2900 до 3900 см²/г.

Чем большей будет площадь удельной поверхности по Блейну, тем более мелкими будут зерна, составляющие порошок.

Кроме того, в выгодном варианте, цемент, соответствующий изобретению и характеризующийся такой площадью удельной поверхности по Блейну, выполнен с возможностью обладать оптимальной поверхностью контакта с водой во время его смешивания с водой.

Кроме того, цемент, соответствующий изобретению и характеризующийся данной площадью удельной поверхности по Блейну, выполнен с возможностью гомогенно смешиваться с большим количеством воды, то есть цемент выполнен с возможностью эквивалентного диспергирования в большом количестве воды во всех точках смеси.

Говоря другими словами, даже в присутствии существенного количества воды цемент, соответствующий изобретению, не выделяет жидкость.

Кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, может быть смешан с водой в целях получения цементирующей композиции.

Говоря более точно, цементирующая композиция, соответствующая изобретению, может содержать соединения, отличные от кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, такие как цементирующие добавки, выбранные из зольной пыли и/или гранулированного доменного шлака, и/или кварцевой муки, и/или кварцевой пыли, и/или метакаолина,

грануляты, имеющие более или менее крупные диаметры, выбранные из кварца и/или измельченного известняка и/или песка, и

вспомогательные вещества, относящиеся к любому типу, известному для специалистов в соответствующей области техники, например, разжижающие вещества или замедлители схватывания.

Данные перечни других соединений, возможно, содержащихся в цементирующей композиции, не являются ограничивающими.

Зольная пыль соответствует золам, полученным во время сгорания угольной пыли при высоких давлениях и температурах.

В частности, могут быть добавлены очень мелкая зольная пыль, называемая порошкообразным зольным уносом, или зольная пыль, характеризующаяся укрупненными размерами и называемая топливной золой. Их примерами являются коммерческие продукты EN4750 "N" fly ash® от компании Scotash или class F bottom ash® от компании FlyAshDirect.

В табл. 1, представленной ниже в настоящем документе, приводятся основные физико-химические характеристики данных зольных пылей.

Таблица 1

Зольная пыль	EN450«N» fly ash	Class F bottom ash
Компания	Scotash	FlyAshDirect
Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	3110	2000
d50 (мкм)	14,0	23,1
Плотность	2,27	2,49
ППП, 1000°C (%)	4,8	Не применимо

В данном случае параметр ППП (потери при прокаливании) группирует вместе летучие элементы.

Гранулированный доменный шлак поступает с поверхностного слоя, который формируется во время плавления железа в доменных печах, при этом упомянутый поверхностный слой отделяют от железа при плавлении, а после этого охлаждают в форме гранул в целях получения упомянутого шлака.

Одним примером этого является коммерческий продукт Slag® от компании Escosem.

В табл. 2, представленной ниже в настоящем документе, приводятся основные физико-химические характеристики данного шлака.

Таблица 2

Шлак	Slag
Компания	Escosem
Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	4500
d50 (мкм)	12,7
Плотность	2,93

Кварцевая пыль представляет собой пуццолановый материал, содержащий аморфный диоксид кремния. В общем случае она представляет собой вторичный продукт производства сплавов кремния и/или ферросилиция в электродуговых печах. Она может демонстрировать различные аспекты: она, в частности, может быть обнаружена в форме очень мелкого порошка или твердых гранул, имеющих несколько миллиметров в диаметре.

Примерами этого являются коммерческие продукты 971U® от компании Elkem и Dray Powder S® от компании Norchem.

В табл. 3, представленной ниже в настоящем документе, приводятся основные физико-химические характеристики данных кварцевых пылей.

Таблица 3

Кварцевая пыль	971U	Dry Powder S
Компания	Elkem	Norchem
Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	16400	1640
d50 (мкм)	10,3	~ 560
Плотность	2,24	2,29

Метакаолин представляет собой безводный и слегка кристаллический силикат алюминия, произведенный в результате дегидроксилирования каолина при высоких температурах.

Одним примером этого является коммерческий продукт Metasial V800® от компании Soka (Kaolinière Armoricaire Company).

В табл. 4, представленной ниже в настоящем документе, приводятся основные физико-химические характеристики данного метакаолина.

Таблица 4

Метакаолин	Metasial V800
Компания	Soka
Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	14100
d50 (мкм)	4,0
Плотность	2,75

На практике, цементирующая композиция может, например, содержать от 0 до 50% цементирующих добавок, при расчете на массу по отношению к сухой массе цементирующей композиции, и/или от 50 до 100% кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, при расчете на массу по отношению к сухой массе цементирующей композиции;

при этом сухая масса цементирующей композиции соответствует совокупной массе всех соединений, содержащихся в упомянутой цементирующей композиции за исключением воды.

Таким образом, цементирующая композиция может, например, содержать 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 или 50% цементирующих добавок при расчете на массу по отношению к сухой массе цементирующей композиции и/или 50, 55, 60, 65, 70, 75%, 80, 85, 90, 95 или 100% кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, при расчете на массу по отношению к сухой массе цементирующей композиции.

Вне зависимости от соединений, содержащихся в цементирующей композиции, присутствующий кальцево-алюминатный цемент вступает в реакцию с водой, то есть, происходит химическая реакция, имеющая общепринятое название "гидратация", между кальцево-алюминатным цементом и водой, в ходе которой молекулы, составляющие кристаллические и/или аморфные части цемента, соответствующего изобретению, гидратируются под воздействием воды, а именно, они переходят в раствор в воде в форме ионов.

Обычно вследствие прохождения данной химической реакции консистенция цементирующей композиции, сформированной смесью воды и цемента, соответствующего изобретению, способна изменяться с течением времени.

Говоря более точно, могут быть детектированы три фазы изменения упомянутой цементирующей композиции, при этом данные три фазы составляют "глобальное отверждение" цементирующей композиции:

первая фаза, называемая фазой загущения, в течение которой вязкость цементирующей композиции медленно увеличивается без предотвращения ее реализации;

вторая фаза, называемая фазой схватывания или фазой гидравлического схватывания, в течение которой цементирующая композиция быстро отверждается; и

третья фаза, называемая фазой конечного отверждения, в течение которой цементирующая композиция продолжает отверждаться более медленно.

Продолжительность фазы загущения может варьировать от одного цемента к другому вследствие того, что она в значительной степени зависит от реакционной способности используемого цемента.

Открытое время, в целом, соответствует продолжительности данной фазы загущения. Оно в общем случае составляет приблизительно несколько часов.

На практике, продолжительность фазы загущения может варьировать от нескольких минут до нескольких часов в соответствии с рассматриваемой областью применения, цементом и вспомогательными веществами, которые, возможно, были добавлены.

В случае области применения в нефтяных скважинах фаза загущения в общем случае будет продолжаться в течение нескольких часов.

Продолжительность фазы загущения также зависит и от внешних параметров, таких как давление, температура и относительное соотношение между водой и цементом.

В течение фазы гидравлического схватывания цементирующая композиция быстро переходит от жидкого состояния к твердому состоянию, при этом данные состояния определяются в механическом смысле слова, а именно, тем, что жидкое состояние является состоянием, в котором цементирующая композиция будет необратимо деформироваться в случае воздействия на нее деформации, в то время как твердое состояние является состоянием, в котором цементирующая композиция может упруго деформироваться в случае воздействия на нее деформации.

На практике, как это считается, цементирующая композиция будет достигать своего твердого состояния, когда при проведении испытания по Вика в соответствии со стандартом ASTM C91, описанного ниже в настоящем документе в разделе, посвященном примерам, игла Вика неспособна полностью проходить через цементирующую композицию. Наоборот, как это считается, цементирующая композиция находится в своем жидком состоянии, когда при проведении того же самого испытания по Вика игла Вика полностью проходит через цементирующую композицию.

В связи с этим, в конце фазы гидравлического схватывания цементирующая композиция уже демонстрирует отвержденный аспект, так, что она может рассматриваться в качестве отвержденного конечного материала. Однако, она продолжает отверждаться в течение фазы конечного отверждения.

На практике, в данном случае в изобретении предлагается применение кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, в соответствии с которым

a) цементирующую композицию получают в результате смешивания упомянутого кальцево-алюминатного цемента с водой,

b) упомянутую цементирующую композицию располагают по месту,

c) упомянутую цементирующую композицию нагревают до температуры в диапазоне от 50 до 300°C, предпочтительно от 80 до 280°C, таким образом, чтобы благоприятствовать схватыванию цемен-

тирующей композиции.

На стадии а) пользователь формирует цементирующую композицию в результате смешивания кальцево-алюминатного цемента со всеми упомянутыми другими соединениями, возможно, содержащимися в цементирующей композиции, и с водой.

Первоначально, то есть во время смешивания воды, цемента и, возможно, упомянутых других соединений консистенция сформированной цементирующей композиции является более или менее текучей, в соответствии с массой воды, которую она содержит, по отношению к совокупной массе упомянутой цементирующей композиции.

Количество воды, добавленной к цементу, соответствующему изобретению, и к упомянутым возможным другим соединениям, в основном зависит от области применения, для которой предназначена цементирующая композиция.

Например, пользователь может сделать выбор в пользу формирования цементирующей композиции в форме довольно нетекучей пасты.

В соответствии с одним конкретным вариантом применения кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, на стадии а) пользователь может формировать водную суспензию цемента.

Говоря более точно, в случае цементирующей композиции, представляющей собой водную суспензию, сформированную исключительно из воды и цемента, соответствующего изобретению, массовая доля воды в упомянутой водной суспензии будет находиться в диапазоне от 15 до 45%.

Массовая доля воды в данной водной суспензии, находящаяся в диапазоне от 15 до 45%, соответствует соотношению вода/цемент, находящемуся в диапазоне от 20 до 70%, при этом упомянутое соотношение является соотношением между массой воды и массой сухого цемента, формирующих водную суспензию.

В случае когда цементирующая композиция представляет собой водную суспензию и содержит воду, кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, и цементирующие добавки, массовая доля воды в упомянутой водной суспензии будет находиться в диапазоне от 20 до 60%, например, равняться 29, 31, 33, 37, 52 или 55%.

Массовая доля воды в данной водной суспензии, находящаяся в диапазоне от 20 до 60%, соответствует соотношению вода/сухое соединение в диапазоне от 25 до 150%, при этом упомянутое соотношение является соотношением между массой воды и сухой массой цементирующей композиции, которая содержит цемент и цементирующие добавки. Например, соотношение вода/сухое соединение водной суспензии является равным 41, 48, 60, 80, 110 или 120%.

Данные общие соображения известны для специалистов в соответствующей области техники, и доля воды, добавляемой к цементу и к возможным другим соединениям в целях получения цементирующей композиции, консистенция которой адаптирована к каждому типу области применения, не будет обсуждаться ниже в настоящем документе как-либо более подробно.

На стадии b) до тех пор, пока цементирующая композиция будет находиться в фазе загущения, пользователь может располагать цементирующую композицию по месту.

Например, если цементирующая композиция находится в форме водной суспензии, пользователь может заливать цементирующую композицию в проем.

В частности, в соответствии с конкретным вариантом применения кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, в форме водной суспензии на стадии b) упомянутую водную суспензию нагнетают в бурящуюся нефтяную скважину.

Данное нагнетание проводят при использовании одного или нескольких насосов, которые вталкивают водную суспензию в трубчатое тело до дна бурящейся скважины. Сразу после достижения данной суспензией дна данной бурящейся скважины она естественным образом может перемещаться обратно вплоть до поверхности земли между стенкой из горной породы и трубчатым телом.

В случае цементирующей композиции, имеющей форму пасты, пользователь может ее профилировать таким образом, чтобы предварительно изготавливать объекты, относящиеся к типу балки или плиты.

На стадии c) запуск фазы гидравлического схватывания цементирующей композиции благоприятствует нагреванию цементирующей композиции до температуры в диапазоне от 50 до 300°C, предпочтительно от 80 до 280°C.

Говоря более точно, данное нагревание цементирующей композиции может быть преднамеренным или может претерпеваться.

Таким образом, на практике, в соответствии с конкретным вариантом применения цементирующей композиции в форме водной суспензии для бурящихся нефтяных скважин данная водная суспензия цемента естественным образом нагревается в диапазоне от 50 до 300°C окружающей горной породой после перемещения обратно вплоть до поверхности земли.

Например, на глубине, расположенной в диапазоне от 3000 до 5000 м под поверхностью земли, температура в общем случае находится в диапазоне от 120 до 180°C, и таким образом претерпевается нагревание цементирующей композиции.

Таким образом, в выгодном варианте в соответствии с конкретным вариантом применения кальце-

во-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, водная суспензия характеризуется удовлетворительной удобоукладываемостью при температуре окружающей среды, то есть, ее вязкость при температуре окружающей среды является достаточно низкой для обеспечения возможности ее нагнетания при использовании насосов, и после ее нагнетания в скважины будет производиться отверждение упомянутой водной суспензии при увеличении окружающей температуры.

В выгодном варианте отсутствует какая-либо потребность в добавлении замедлителя к водной суспензии, сформированной таким образом.

Пользователь также может сделать выбор в пользу активирования явления гидравлического схватывания цементирующей композиции, соответствующей изобретению, в результате нагревания упомянутой цементирующей композиции до температуры, выбираемой в диапазоне от 50 до 300°C. Таким образом, это является преднамеренным нагреванием.

Таким образом, в выгодном варианте пользователь может выбрать момент запуска фазы гидравлического схватывания в результате выбора момента нагревания им цементирующей композиции.

Вне зависимости от того, является ли нагревание преднамеренным или претерпеваемым, фаза загущения, которая в целом соответствует открытому времени, завершается в момент данного нагревания.

Примеры

В части, которая следует далее, реализованы примеры в целях оценки свойств кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, и сопоставления их с соответствующими характеристиками других существующих цементов.

Для осуществления этого из различных кальцево-алюминатных цементов были сформированы различные цементирующие композиции, в числе которых цемент, соответствующий изобретению, и данные цементирующие композиции были охарактеризованы при использовании нескольких испытаний.

Характеристику цементирующей композиции делают возможной два основных аспекта: ее удобоукладываемость, которая отображает открытое время, в течение которого цементирующая композиция характеризуется вязкостью, адаптированной для ее применения, и ее кинетика отверждения.

Кинетика отверждения отображает скорость загущения цементирующей композиции и момент, от которого инициируется гидравлическое схватывание, а также механическое сопротивление, достигаемое отвержденным конечным материалом, полученным из цементирующей композиции после вхождения последней в реакцию с доступной добавленной водой, в момент времени, желаемый в соответствии с областью применения.

Характеристики удобоукладываемости и кинетики отверждения могут быть количественно оценены различным образом при использовании различных методов испытания и в соответствии с различными стандартами. Таким образом, данные характеристики удобоукладываемости и кинетики отверждения могут быть количественно оценены при использовании различных измеренных характеристических времен, например, времени гелеобразования, времени первоначального схватывания или времени загущения, таких как соответствующие характеристики, определенные ниже в настоящем документе.

Само собой разумеется то, что в соответствии с вариантами применения, запланированными для цементирующих композиций, искомые удобоукладываемость и кинетика отверждения могут варьировать.

I. Предварительные испытания.

1. Сопоставляемые цементы.

На практике в данном случае использовали первый, второй и третий кальцево-алюминатный цемент (Cement1, Cement2, Cement3) в целях формирования различных цементирующих композиций, свойства которых сопоставляли.

Говоря более точно, первый и второй цементы (Cement1, Cement2) являются кальцево-алюминатными цементами предшествующего уровня техники, известными под коммерческими обозначениями Ciment fondu® и SECAR®71.

Третий цемент (Cement3) является кальцево-алюминатным цементом, соответствующим изобретению.

Его получают в соответствии с промышленным способом, описанным выше в настоящем документе, в результате совместного размалывания 63,5% боксита и 36,5% известняка при расходе на массу по отношению к совокупной массе материалов, подвергаемых совместному размалыванию.

В таблице "Композиция", представленной ниже в настоящем документе, продемонстрированы химический состав, определенный для данного третьего цемента Cement3, соответствующего изобретению, а также химический состав материалов исходного сырья, использованных в целях его получения, (боксит и известняк). Данные составы представлены в виде уровня массового процентного содержания (%), то есть, они указывают на массу соединения по отношению к совокупной сухой массе цемента или использованных материалов исходного сырья.

Таблица. Композиция

	Cement3	Боксит	Известняк
SiO ₂ (%)	7,02	7,67	0,30
Al ₂ O ₃ (%)	58,90	77,59	0,20
Fe ₂ O ₃ (%)	2,85	2,30	0,08
CaO (%)	26,62	3,69	55,52
MgO (%)	0,52	0,39	0,28
SO ₃ (%)	0,20	0,16	0,03
K ₂ O (%)	0,55	0,91	0,02
Na ₂ O (%)	0,07	0,16	0,00
TiO ₂ (%)	2,78	3,72	0,00
P ₂ O ₅ (%)	0,17	0,15	0,00
Mn ₂ O ₃ (%)	0,01	0,02	0,00
Cr ₂ O ₃ (%)	0,03	0,08	0,00
ППП (%)	0,28	2,78	43,54

Строка "ППП" (потери при прокаливании) в данном случае группирует вместе летучие элементы, такие как остаточная влага в случае боксита или диоксид углерода CO₂ в случае известняка.

В табл. 5, представленной ниже в настоящем документе, приводятся минералогические фазы, содержащиеся в данных первом, втором и третьем цементах (Cement1, Cement2, Cement3). Измерения для минералогических фаз проводили при использовании известной методики дифракции рентгеновского излучения (зачастую сокращенно обозначаемой как ДРИ).

Таблица 5

	CA	CA ₂	C ₂ AS	C ₂ S	Ферриты	Другое
Cement1	55%	Не применимо	3%	9%	11%	22%
Cement2	60%	40%	Не применимо	Не применимо	Не применимо	Не применимо
Cement3	3%	55%	29%	Не применимо	1%	12%

Обозначение "не применимо" означает то, что цемент не содержит соответствующей минералогической фазы, или что данные фазы присутствуют в очень низких неизмеримых количествах.

Минералогическая фаза "Ферриты", по существу, содержит минералогическую фазу ферроалюмината тетракальция C₄AF, называемую в последующем изложении шестой кристаллизованной минералогической фазой. Кристаллическая решетка данной шестой кристаллизованной минералогической фазы содержит четыре молекулы извести С при расчете на одну молекулу оксида алюминия А и одну молекулу оксида железа Fe₂O₃, сокращенно обозначаемого буквой F.

Столбец "другое" группирует вместе примеси, содержащиеся в данных цементах, а именно по меньшей мере одно из следующих далее соединений: оксид железа Fe₂O₃, диоксид титана TiO₂, триоксид серы SO₃, оксид магния MgO и щелочные соединения.

В частности, столбец "Другое" для цемента Cement1 предшествующего уровня техники содержит минералогические фазы CA₆ и C₄A₃\$. Говоря более точно, цемент Cement1 содержит 0% фазы CA₆ и приблизительно 0,7% C₄A₃\$ при расчете на массу по отношению к совокупной массе всех фаз, содержащихся в упомянутом цементе Cement1.

Цемент Cement3 содержит 3% фазы CA₆ и 4% фазы C₄A₃\$ при расчете на массу по отношению к совокупной массе всех минералогических фаз, содержащихся в упомянутом цементе Cement3.

В свете промышленного изготовления данного третьего кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, доля минералогических фаз, которые он содержит, может слегка варьировать при переходе от одной производственной операции к другой.

Таким образом, в условиях, подобных условиям получения третьего цемента Cement3, соответствующего изобретению, также получали и другой цемент Cement3bis, соответствующий изобретению, характеризующийся долями минералогических фаз, описанных в табл. 6.

Таблица 6

CA ₂ (%) *	59,2	C ₄ AF (%)	0,6
C ₂ AS (%) *	22,5	Феррошпинель (%)	0,7
CT, орто (%)	4,6	α оксид алюминия, (%)	0,5
CA ₆ (%)	5,4	C ₁₂ A ₇ (%)	0,0
CA (%)	0,9	MgO (%)	0,2
Шпинель MA (%)	1,2	CaO (%)	0,2
C ₄ A ₃ \$ (%)	4,2		

Таким образом, данный другой кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, содержит 72,5% минералогической фазы CA₂ и 27,5% минералогической фазы C₂AS при расчете на массу по отношению только к двум минералогическим фазам CA₂, C₂AS.

При сопоставлении первого, второго и третьего кальцево-алюминатных цемента Cement1,

Cement2, Cement3 также использовали и справочный цемент (CementRef).

Данным справочным цементом CementRef является портландцемент, относящийся к классу G, который широко известен для специалистов в соответствующей области техники и зачастую используется в областях применения, относящихся к типу бурения скважин.

Справочный цемент CementRef характеризуется площадью удельной поверхности по Блейну, составляющей приблизительно 3010 см²/г.

2. Время загущения.

Первое испытание, которое сделало возможным получение характеристик исследованных цементов, заключалось в измерении времени загущения различных цементирующих композиций, полученных в результате смешивания данных цементов с водой.

Время загущения представляет собой информацию, которая делает возможным получение оценки удобоукладываемости цементирующей композиции, в частности, когда она имеет форму водной суспензии.

В том значении, которое подразумевается в данном случае, время загущения представляет собой оценку продолжительности периода времени, по истечении которого цементирующая композиция больше уже не может перекачиваться при использовании насосов. Говоря другими словами, это продолжительность периода времени, по истечении которого водная суспензия является чрезмерно вязкой для получения возможности ее вытеснения при использовании насоса.

Говоря более точно, время загущения соответствует продолжительности периода времени, который протекает между моментом смешивания воды с цементом в целях формирования цементирующей композиции в форме водной суспензии и моментом достижения консистенцией цементирующей композиции, называемой консистенцией Бердена (Bc), значения, такого что данная цементирующая композиция больше уже не может перекачиваться при использовании насосов, где консистенцию Бердена выражают при использовании величины, не имеющей единицы измерения.

В данном случае, измерение времени загущения осуществляют в соответствии со стандартом "ISO 10426-1, clause 10.3" из документа "Petroleum and natural gas industries -Cement and materials for well cementing", первая часть NF-EN-ISO-10426-1 которого озаглавлена "Part 1 - Specifications" и имеет в своей основе стандарт ISO 10426-1:2005, и время загущения является таким, когда цементирующая композиция достигла консистенции Бердена 100 Bc при 23°C и атмосферном давлении 1 атмосфера (атм.).

На практике, измерение данного времени загущения проводят, например, при использовании пивоваренной лопасти, адаптированной для вращения в цементирующей композиции при одновременном измерении крутящего момента. Данный измеренный крутящий момент делает возможным получение оценки усилия, с которым лопасть должна воздействовать на цементирующую композицию в целях получения возможности вращаться. Таким образом, данный крутящий момент соотносится с консистенцией Бердена цементирующей композиции.

В табл. 7, представленной ниже в настоящем документе, продемонстрированы различные цементирующие композиции, которые формировали при использовании трех кальциево-алюминатных цементов Cement1, Cement2, Cement3 и портландцемента CementRef, а также время загущения, которое ассоциируется с ними, при температуре окружающей среды (23°C).

На практике, данные цементирующие композиции формировали при 23°C в результате смешивания цемента с надлежащим количеством воды (указанным в табл. 7) в течение 15 с в ходе перемешивания при 4000 оборотах в минуту (об./мин). После этого проводили дополнительное перемешивание при 12000 об./мин в течение 35 с.

В данной табл. 7 соотношение вода/цемент представляет собой массу воды, которую вводили в целях формирования цементирующей композиции, по отношению к массе сухого цемента.

Таблица 7

Наименование цементирующей композиции	Использующийся цемент	Соотношение вода/цемент	Время загущения (часы : минуты)
Compo1	Cement1	0,5%	1 : 21
Compo2	Cement2	0,5%	0 : 48
Compo3	Cement3	0,38	10 : 26
CompoRef	CementRef	0,44	5 : 38

Как это можно видеть в табл. 7, цементирующие композиции Compo1 и Compo2, сформированные при использовании кальциево-алюминатных цементов предшествующего уровня техники Cement1 и Cement2, характеризуются относительно короткими временами загущения (составляющими менее, чем 2 часа) при температуре окружающей среды (23°C). В случае наличия у пользователя потребности в более продолжительном времени, чем данные времена загущения, в целях получения возможности использовать цементирующие композиции, содержащие эти два цемента Cement1 и Cement2, ему будет необходимо добавить к ним замедлители схватывания.

Как это подтверждает цементирующая композиция CompoRef, содержащая цемент CementRef, портландцементы характеризуются средним временем загущения (приблизительно 5 часов) при температуре окружающей среды (23°C). Вот почему данные цементы зачастую используются в областях приме-

нения, которые требуют довольно продолжительного времени реализации.

Цементирующая композиция Compro3, содержащая кальцево-алюминатный цемент Cement3, соответствующий изобретению, характеризуется временем загущения, составляющим более, чем 10 ч, что обеспечивает пользователем возможности использовать - например, транспортировать, выливать, нагнетать, перекачивать при использовании насосов и тому подобное - данной цементирующей композиции Compro3 в течение продолжительного периода времени, и это все при отсутствии потребности в добавлении к ней замедлителя.

Кроме того, она характеризуется временем загущения, почти что в два раза более продолжительным, чем соответствующее время для цементирующей композиции ComproRef при температуре окружающей среды (23°C), даже несмотря на то, что она содержит меньшее количество воды и, таким образом, она должна быть более реакционноспособной в сопоставлении с цементирующей композицией ComproRef.

Поэтому цемент Cement3, соответствующий изобретению, характеризуется очень хорошей удобоукладываемостью без добавления замедлителя схватывания. Таким образом, он является в особенности хорошо подходящим для использования в областях применения, в которых требуется очень продолжительное открытое время, и это при отсутствии химического загрязнения, связанного с использованием замедлителей схватывания.

3. Вязкость.

Второе испытание, которое сделало возможным получение характеристик исследованных цементов, заключалось в измерении вязкости определенных цементирующих композиций.

3а. Вискозиметр Fann®35.

Вязкость делает возможным получение оценки кинетики отверждения и удобоукладываемости данных цементирующих композиций.

В данном случае речь идет об измерении реологических свойств цементирующих композиций, то есть, их способности течь и/или деформироваться.

В значении, которое подразумевается в данном случае, измерение вязкости проводят в соответствии со стандартом ISO 10426-2, clause 12. Данный стандарт происходит из второй части публикации "Petroleum and natural gas industries - Cement and materials for well cementing", при этом упомянутая часть озаглавлена "Part 2 - Testing of well cements" и имеет в своей основе публикацию API RP 10B, 22nd edition, of December 1997, addendum 1, of October 1999.

Говоря более точно, реализацию испытания на вязкость осуществляют следующим далее образом: цемент смешивают с выбранным количеством воды в целях формирования цементирующей композиции (рабочий способ, подробно изложенный выше в настоящем документе), после этого данную цементирующую композицию располагают в ротационном вискозиметре марки FANN®, model 35.

Ротационный вискозиметр FANN®35, как это считается, "имеет прямую индикацию". На практике, два коаксиальных цилиндра вертикально погружают в цементирующую композицию. Внешний цилиндр, также называемый втулкой, приводят во вращение при использовании двигателя со скоростью, выбранной оператором. Внутреннюю втулку связывают с рамой при использовании торсионной пружины. Цементирующая композиция, приведенная в движение под воздействием внешнего цилиндра, воздействует крутящим моментом на внутреннюю втулку, и данный крутящий момент является пропорциональным углу закручивания для упомянутой пружины.

Прямое считывание угла закручивания для пружины (в градусах) связано с напряжением сдвига (в паскалях) для цементирующей композиции, которое отображает вязкость упомянутой цементирующей композиции. Данный результат измерения имеет общепринятое название "считываемое показание вискозиметра FANN®35".

На практике, внешний цилиндр вращается при скорости вращения, выбираемой оператором при использовании потенциометра в диапазоне от 3 до 300 об./мин, и визирная нить делает возможным визуальное измерение на градуированном диске угла вращения пружины, связанной с внутренней втулкой, где данный угол закручивания является пропорциональным крутящему моменту, формируемому цементирующей композицией при перемещении на внутренней втулке.

После этого возможным является отслеживание изменения угла закручивания для пружины, связанной с внутренней втулкой, в соответствии со скоростью вращения внешнего цилиндра.

Кроме того, возможным является проведение испытания для цементирующей композиции на разовой основе в целях непосредственной оценки ее вязкости после реализации смешивания цемента с водой (первоначальная вязкость V1) или по истечении периода выдерживания в состоянии покоя в 10 минут (вязкость V2) при температуре 23, 50 или 80°C и атмосферном давлении, составляющем приблизительно 1 атм при скорости вращения для вискозиметра 3 об./мин.

На практике в соответствии с указанием, представленным выше в настоящем документе, считанные значения являются значениями угла закручивания для пружины, связанной с внутренней втулкой вискозиметра Fann®35.

В табл. 8, представленной ниже в настоящем документе, продемонстрированы различные подверг-

нутые испытанию цементирующие композиции и приведены значения угла закручивания для внутренней втулки, представляющие их соответствующие вязкости V1 и V2 при 23°C, в табл. 9 продемонстрированы подобные цементирующие композиции и значения угла закручивания для внутренней втулки, которые представляют их вязкость при 50°C, а в табл. 10 продемонстрированы те же самые цементирующие композиции, что и соответствующие композиции из табл. 9, и значения угла закручивания для внутренней втулки, которые представляют их вязкости при 80°C.

В данных трех табл. 8, 9 и 10 подвергаемые испытанию цементирующие композиции зависят от используемого цемента и площади удельной поверхности по Блейну, выбранной для цемента, а также выбранного соотношения вода/цемент.

Значения, указанные для вязкостей V1 и V2, в данном случае являются измеренными значениями угла закручивания.

Таблица 8

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² ·г ⁻¹)	Первоначальная вязкость V1	Вязкость V2
Сompo5	Cement2	0,41	4000	14	> 300
Сompo6	Cement3	0,41	2200	6	21
Сompo7	Cement3	0,41	3080	10	37
Сompo8	Cement3	0,41	3470	13	38
Сompo9	Cement3	0,41	3700	14	36
Сompo10	Cement3	0,41	4100	18	58

Таким образом, цементирующая композиция Сompo5, содержащая кальцево-алюминатный цемент Cement2 предшествующего уровня техники, характеризуется первоначальной вязкостью V1, которая является приемлемой в целях получения возможности проводить с композицией манипуляции, то есть для размещения, например, в результате перекачивания при использовании насосов, но ее вязкость по истечении 10 минут является вязкостью геллированной цементирующей композиции. Следовательно, как только цементирующая композиция Сompo5 будет оставлена неподвижной в течение избыточного периода времени, с ней больше уже нельзя будет проводить манипуляции. Это является в особенности компрометирующим моментом при желательности перемещения такой цементирующей композиции при использовании насосов, что тогда приведет к риску появления повреждения при начале действий после временного их прекращения.

В противоположность этому, цементирующие композиции от Сompo6 до Сompo10, соответствующие изобретению, являются в особенности выгодными тем, что их первоначальные вязкости V1 являются низкими (меньшими, чем 20), что облегчает их транспортирование при использовании насоса. Их вязкость V2 по истечении времени выдерживания в состоянии покоя также остается достаточно низкой для того, чтобы их можно было бы перекачивать при использовании насосов.

Таким образом, кинетика отверждения цементирующих композиций, содержащих кальцево-алюминатный цемент Cement3, соответствующий изобретению, является намного более медленной при температуре окружающей среды в сопоставлении с кинетикой отверждения цементирующих композиций предшествующего уровня техники, что является преимуществом для вариантов применения, которые требуют продолжительных манипуляций.

Кроме того, в табл. 8 также приводится указание на реакционную способность кальцево-алюминатного цемента Cement3, соответствующего изобретению, в соответствии с площадью удельной поверхности по Блейну. Действительно, как это должно быть отмечено, чем в большей степени увеличивается площадь удельной поверхности по Блейну, тем в большей степени увеличиваются первоначальная вязкость и вязкость после выдерживания в состоянии покоя. Таким образом, кинетика отверждения ускоряется при увеличении площади удельной поверхности по Блейну, что отображает тот факт, что наименьшие зерна порошка легче гидратируются под воздействием воды, поскольку они характеризуются более значительной реакционноспособной поверхностью.

Таблица 9

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² ·г ⁻¹)	Первоначальная вязкость V1	Вязкость V2
Сompo11	Cement2	0,48	4000	24	> 300
Сompo12	Cement3	0,48	3470	13	67
Сompo13	Cement3	0,48	4100	20	121
Сompo14	Cement3	0,48	4400	27	145

Как это можно наблюдать в результате сопоставления табл. 8 и 9, первоначальная вязкость цементирующей композиции Сompo11 из табл. 9, содержащей кальцево-алюминатный цемент Cement2 предшествующего уровня техники, увеличивается при увеличении температуры даже несмотря на содержание ею большего количества воды в сопоставлении с тем, что имеет место для подобной цементирующей

композиции Compo5 из табл. 8.

Кроме того, как и в случае цементирующей композиции Compo5, вязкость V2 по завершении паузы для цементирующей композиции Compo11 также является излишне существенной для получения возможности использования данной цементирующей композиции Compo11 в насосах без добавления к ней замедлителя схватывания.

Кроме того, цементирующие композиции от Compo12 до Compo14, соответствующие изобретению, характеризуются низкими первоначальными вязкостями V1 и вязкостями V2 по истечении времени паузы, что все еще делает возможным их применение, а также их транспортирование при использовании насосов.

Кроме того, при данной температуре (50°C) площадь удельной поверхности по Блейну играет важную роль в отношении вязкости: чем в большей степени увеличивается площадь удельной поверхности по Блейну, тем в большей степени увеличивается вязкость.

Таблица 10

Цементирующая композиция	Первоначальная вязкость V1	Вязкость V2
Compo11	> 300	> 300
Compo12	7	138
Compo13	14	195
Compo14	28	270

Как это продемонстрировано в табл. 10, при 80°C цементирующая композиция Compo11, содержащая кальцево-алюминатный цемент Cement2 предшествующего уровня техники, не может быть использована, поскольку ее вязкость будет чрезвычайно высокой, как только ее смешают с водой.

Первоначальная вязкость V1 цементирующих композиций, содержащих цемент Cement3, соответствующий изобретению, имеет тот же самый порядок величины при 80°C, что и при 50°C.

Однако, увеличение температуры оказывает воздействие на вязкость V2 по истечении времени паузы для цементирующих композиций от Compo12 до Compo14. Действительно, вязкость по завершении паузы явным образом увеличивается в диапазоне от 50°C до 80°C, и это происходит в тем большей мере, чем большей будет площадь удельной поверхности по Блейну. Это подтверждает тот факт, что температура благоприятствует прохождению реакции между водой и цементом Cement3, соответствующим изобретению.

3b. Вискозиметр от компании Anton Paar.

Кроме того, могут быть проведены и другие измерения вязкости при использовании вискозиметра (или пластометра) от компании Anton Paar.

На практике пластометр от компании Anton Paar обозначают как MCR302®. Он снабжен чашей CC27 и турбулизатором, имеющим 6 прямых прямоугольных лопастей, имеющих 16 мм в высоту и 9 мм в длину, вокруг вала, имеющего 4 мм в диаметре.

Вискозиметр от компании Anton Paar делает возможным отслеживание изменения вязкости в зависимости от времени при заданной температуре, когда лопасть вращается при выбранной скорости.

Для осуществления этого пластометр измеряет в действительности крутящий момент, прикладываемый цементирующей композицией к лопасти при вращении в упомянутой цементирующей композиции.

Измеренный крутящий момент представляет вязкость цементирующей композиции.

В данном случае отслеживали изменение данного крутящего момента в зависимости от времени при 80°C, когда лопасть создавала скорость сдвига 500 с⁻¹.

Благодаря полученной кривой возможным является возврат к началу схватывания, а именно, к так называемому времени "геллирования" (или гелеобразования), соответствующему местоположению изменения наклона кривой, которая представляет собой зависимость крутящего момента от времени.

В следующей далее табл. 11 параллельно продемонстрированы вязкость, измеренная при использовании вискозиметра Fann®35 по истечении 10 мин выдерживания в состоянии покоя (V2), и время гелеобразования для двух цементирующих композиций, соответствующих изобретению и содержащих цемент Cement3bis, и цементирующей композиции предшествующего уровня техники, содержащей портландцемент CementRef.

Таблица 11

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² .г ⁻¹)	Вязкость V2 (Fann®35, 23°C)	Время гелеобразования (минуты) (Anton Paar, 80°C)
Compo15	Cement3bis	0,41	3070	38	48
Compo16	Cement3bis	0,48	3070	25	77
CompoRef	CementRef	0,44	3010	30	90

Кроме того, как это демонстрируют экспериментальные результаты, цементирующие композиции, содержащие цемент Cement3bis, соответствующий изобретению, являются менее вязкими на коротких интервалах времени в сопоставлении с цементирующей композицией, содержащей справочный порт-

ландцемент.

Кроме того, цементирующие композиции Compo153 и Compo16, соответствующие изобретению, демонстрируют ясное и быстрое схватывание в сопоставлении с тем, что имеет место для композиции CompoRef. Затем ярко проявляется излом наклона экспериментальной кривой между фазой загущения и фазой схватывания.

В заключение, как это может быть отмечено, время гелеобразования зависит от соотношения вода/цемент, использующегося для цемента, соответствующего изобретению.

4. Измерение для выделения жидкости.

Измерение для выделения жидкости заключается в определении массы воды, которая появляется на поверхности заданного количества водной суспензии после иммобилизации данной водной суспензии в течение 2 ч.

Вода, которая появляется на поверхности, приводится в виде уровня процентного содержания (%) при расчете на массу по отношению к совокупной массе воды, добавленной к водной суспензии.

В целях обеспечения приемлемости водной суспензии с точки зрения стандартов "Американского нефтяного института (АНИ)" разрешенный максимальный уровень процентного содержания выделившейся воды составляет 5,9%.

На практике, измерение для выделения жидкости в данном случае проводят при 23°C в цилиндрическом контейнере вместимостью 250 мл.

В следующей далее табл. 12 приводятся уровни процентного содержания воды, выделившейся из трех композиций Compo15, Compo16 и CompoRef, исследованных выше в настоящем документе.

Таблица 12

Цементирующая композиция	Использующийся цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² .г ⁻¹)	Выделившаяся вода (%)
Compo15	Cement3bis	0,41	3070	1,0
Compo16	Cement3bis	0,48	3070	2,8
CompoRef	CementRef	0,44	3010	4,8

В данном случае должно быть отмечено то, что цемент, соответствующий изобретению, выделяет жидкость в меньшем количестве, чем справочный цемент, даже при более высоких соотношениях вода/цемент, что является благоприятным для обеспечения его соответствия со стандартами института АНИ.

5. Механическое сопротивление.

С другой стороны, возможным также является получение оценки кинетики отверждения цементирующих композиций и в результате проведения измерения механического сопротивления, достигаемого отвержденным конечным материалом, полученным после прохождения реакции между водой и цементом.

На практике цементирующую композицию формируют в результате смешивания воды с цементом, после этого цементирующей композиции дают возможность оставаться в состоянии покоя в течение 24 ч при выбранной температуре и выбранном давлении до проведения измерения механического сопротивления в соответствии со стандартом ISO 10426-1, clause 9.2.

В табл. 13 продемонстрированы значения механического сопротивления для трех цементирующих композиций Compo1, Compo2 и Compo3 по истечении 24 ч при 37°C и атмосферном давлении (R1), по истечении 24 ч при 60°C и атмосферном давлении (R2) и по истечении 24 ч при 110°C и давлении 20,7 МПа (R3).

Механические сопротивления R1, R2 и R3 приводятся в мегапаскалях (МПа).

Таблица 13

Цементирующая композиция	Механическое сопротивление R1 (МПа)	Механическое сопротивление R2 (МПа)	Механическое сопротивление R3 (МПа)
Compo1	6,3	6,4	11,8
Compo2	17,4	21,5	25,2
Compo3	0	0,8	23,6

Начиная с 37°C, механическое сопротивление, развиваемое цементирующими композициями Compo1 и Compo2, содержащими кальциево-алюминатные цементы Cement1 и Cement2, соответствующие предшествующему уровню техники, является существенным, что подтверждает факт прохождения реакции для данных цементирующих композиций Compo1 и Compo2 при низкой температуре.

Наоборот, цементирующая композиция Compo3, содержащая цемент Cement3, соответствующий изобретению, характеризуется нулевым механическим сопротивлением при 37°C и практически нулевым механическим сопротивлением при 60°C, что указывает на очень незначительную степень прохождения реакции для данного цемента ниже 60°C. Таким образом, это подтверждает факт естественного замедления реакции между цементом, соответствующим изобретению, и водой при температурах, составляющих менее, чем 60°C, при отсутствии потребности в добавлении замедлителя.

По истечении 24 ч при 110°C значения механического сопротивления для цементирующих композиций Compo1 и Compo2 являются более значительными, что доказывает более быстрое прохождение реакции для данных цементирующих композиций при данной температуре в сопоставлении с температурой 37°C.

При 110°C цементирующая композиция Compo3 также развивает механическое сопротивление, составляющее приблизительно двадцать мегапаскалей. Таким образом, прохождению реакции между цементом, соответствующим изобретению, и водой благоприятствуют высокие температуры.

Следовательно, кальциево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, характеризуется кинетикой отверждения, которую естественным образом контролируемо выдерживают при использовании температуры при отсутствии потребности в добавлении замедлителя.

Кроме того, при 110°C механическое сопротивление R3, развиваемое цементирующей композицией Compo3, содержащей кальциево-алюминатный цемент Cement3, соответствующий изобретению, является подобным механическому сопротивлению кальциево-алюминатных цемента, которые обычно используются и известны на сегодняшний день (приблизительно 20 МПа).

Поэтому оно адаптировано к подобным областям применения.

6. Время схватывания и загрязнение.

6а. Испытание при использовании иглы Вика.

Еще одно испытание имело дело с эффектом от загрязнения портландцемента цементом, соответствующим изобретению.

С данной целью проводили измерение времени схватывания для различных цементирующих композиций, которые содержат как портландцемент, так и кальциево-алюминатный цемент.

В значении, которое подразумевается в данном случае, время схватывания измеряют в соответствии со стандартом ASTM C91 при использовании иглы Вика.

Испытание по Вика заключается в смешивании воды с цементом в целях формирования цементирующей композиции, после этого обеспечения для иглы Вика возможности входить в цементирующую композицию, которая является статичной, через регулярные интервалы времени. До тех пор, пока игла будет опускаться до дна цементирующей композиции, будет считаться то, что время схватывания не было достигнуто, как только она будет опускаться при отсутствии возможности дохождения до дна цементирующей композиции, время схватывания будет достигнуто.

Поэтому, на практике, время схватывания соответствует продолжительности периода времени, который прошел между моментом смешивания цемента с водой в целях формирования цементирующей композиции в жидком состоянии и моментом перехода цементирующей композиции в состояние, которое является достаточно твердым, так что игла Вика может пройти через нее не полностью, а только частично при температуре 23°C и атмосферном давлении (1 атм).

В табл.14, представленной ниже в настоящем документе, продемонстрированы времена схватывания в минутах для различных цементирующих композиций, содержащих определенную долю кальциево-алюминатного цемента, смешанного с портландцементом. Использующимся портландцементом является портландцемент, относящийся к классу Н.

В данной табл. 14 уровни процентного содержания представляют массу добавленного кальциево-алюминатного цемента по отношению к совокупной сухой массе используемого цемента. Таким образом, материал, дополняющий для достижения 100%, соответствует массе портландцемента, содержащегося в совокупной сухой массе цемента.

Соотношение вода/цемент составляет 0,38, то есть, масса используемой воды представляет собой 38% от совокупной сухой массы используемого цемента.

Таблица 14

Использующийся кальциево-алюминатный цемент	0%	5%	8%	15%
Cement1	400	310	220	20
Cement2	400	190	45	10
Cement3	400	340	320	300

В табл. 14 продемонстрировано воздействие на время схватывания, оказываемое загрязнением портландцемента кальциево-алюминатным цементом.

В соответствии с табл. 14 кальциево-алюминатные цементы Cement1 и Cement2 предшествующего уровня техники демонстрируют существенное воздействие на время схватывания используемого портландцемента. Действительно, в то время как один только портландцемент, соответствующий первому столбцу, характеризуется относительно продолжительным временем схватывания, которое составляет 400 мин, время схватывания, наблюдаемое для смеси с 15% кальциево-алюминатного цемента Cement1 и Cement2, является очень коротким (соответственно, 20 и 10 мин). Это означает сверхбыстрое прохождение реакции для цементирующей композиции, содержащей портландцемент и кальциево-алюминатный цемент предшествующего уровня техники, что предотвращает использование такой цементирующей композиции для областей применения, которые требуют продолжительных реализаций. Поэтому такие цементирующие композиции не могут быть использованы в областях применения, относящихся, напри-

мер, к типу бурящихся скважин.

В противоположность этому, загрязнение портландцемента цементом Cement3, соответствующим изобретению, оказывает только очень незначительное воздействие при температуре окружающей среды на время схватывания цементующей композиции. Действительно, время схватывания цементующей композиции, содержащей 15% цемента Cement3 и 85% портландцемента, соответствует 75% от времени схватывания цементующей композиции, содержащей 100% портландцемента.

Следовательно, применение кальцево-алюминатного цемента Cement3, соответствующего изобретению, облегчается в сопоставлении с тем, что имеет место для других кальцево-алюминатных цементов, тем, что отсутствует потребность в безупречном очищении установок до достижения возможности использовать данные установки для портландцемента.

6b. Испытание при использовании пластометра от компании Anton Paar.

Кроме того, другие испытания сделали возможным измерение эффекта от загрязнения портландцемента цементом, соответствующим изобретению, или от загрязнения цемента, соответствующего изобретению, портландцементом.

Данные испытания заключаются в отслеживании крутящего момента, прикладываемого цементующими композициями к лопасти пластометра от компании Anton Paar, вращающейся при постоянной скорости сдвига 500 сек⁻¹, в зависимости от времени при 20°C или 80°C.

Полученная кривая делает возможным извлечение информации о времени гелеобразования (таким образом, как это разъясняется в пункте "3b. Вискозиметр от компании Anton Paar", представленном выше в настоящем документе).

Полученная кривая также делает возможным определение продолжительности периода времени, проходящего между формированием цементующей композиции и моментом достижения крутящим моментом 4 мН.м.

Данная продолжительность периода времени делает возможным получение количественной оценки "времени схватывания" цементующей композиции. Это значение данного времени схватывания, которое необязательно равно значению времени схватывания, измеренного при использовании испытания по Вика.

Для данного измерения цементующие композиции получают следующим далее образом: 100 г цемента смешивают с 44 г воды (то есть, при соотношении вода/цемент 0,44) при использовании смесителя Rayneri Turbotest в течение 15 с при 1000 об./мин, после этого в течение 120 с при 3300 об./мин.

В табл. 15, представленной ниже в настоящем документе, продемонстрированы полученные результаты.

Таблица 15

Используемые цементы			Время, измеренное при 20°C	
CimentRef (%)	Cement3bis (%)	Cement2 (%)	гелеобразование (мин)	схватывание (мин)
0	100	0	420	420
10	90	0	420	420
25	75	0	190	260
90	10	0	420	420
90	0	10	10	10
100	0	0	420	420

В данной табл. 15 уровни процентного содержания приводятся при расчете на массу по отношению к совокупной массе цемента.

В случае значения времени гелеобразования и/или времени схватывания, составляющего 420 мин, это будет означать прекращение эксперимента до прохождения для материала гелеобразования или схватывания. В данных случаях времена гелеобразования и схватывания в действительности составляют намного более, чем 420 мин.

Как это должно быть отмечено, в случае загрязнения портландцемента CimentRef при использовании вплоть до 10% цемента Cement3bis, соответствующего изобретению, при 20°C на времена гелеобразования и схватывания воздействие оказываться не будет, то есть, они являются подобными соответствующим характеристикам, полученным для одного только портландцемента CimentRef.

В противоположность этому, в случае загрязнения портландцемента при использовании 10% цемента Cement2 предшествующего уровня техники при 20°C времена схватывания и гелеобразования кардинально уменьшаются: они оба составляют 10 мин.

Кроме того, в случае загрязнения цемента Cement3bis, соответствующего изобретению, при использовании вплоть до 10% портландцемента CimentRef при 20°C на времена гелеобразования и схватывания воздействие оказываться не будет, то есть, они являются подобными соответствующим характеристикам, полученным для одного только цемента Cement3bis.

В случае загрязнения цемента Cement3bis, соответствующего изобретению, при использовании 25% портландцемента CimentRef времена гелеобразования и схватывания останутся удовлетворительными:

они составляют, соответственно, приблизительно 190 и 260 мин.

В связи с этим, применение кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, облегчается при температуре окружающей среды в сопоставлении с тем, что имеет место для цементов предшествующего уровня техники, тем, что отсутствует потребность в очищении установок после или до использования данных установок с портландцементом.

7. Степень гидратации.

Последнее испытание заключалось в оценке воздействия температуры на степень гидратации цемента Cement3, соответствующего изобретению.

Данное испытание имеет в своей основе наблюдения при использовании сканирующего электронного микроскопа, делающего возможным элементный химический анализ, а также измерения дифракции рентгеновского излучения, что делает возможным количественное определение минералогических фаз в соответствии с методом Ритвельда.

На практике, цементирующую композицию Compro15 формировали в результате смешивания воды с цементом Cement3, соответствующим изобретению, при соотношении вода/цемент 0,44, то есть, таким образом, чтобы вода составляла бы 44% при расчете на массу по отношению к совокупной сухой массе цемента.

Цементирующую композицию Compro16 также формировали в результате смешивания воды с цементом Cement2 предшествующего уровня техники при соотношении вода/цемент 0,44.

После этого данные цементирующие композиции Compro15 и Compro16 подвергали испытанию на дифракцию рентгеновского излучения, как только они были сформированы, (D1), после отверждения, то есть, выдерживания в состоянии покоя при 23°C в течение 24 ч, (D2), после пребывания в автоклаве в течение 24 ч при 120°C, (D3) и после пребывания в автоклаве в течение 24 ч при 180°C (D4).

Результаты данного испытания на дифракцию рентгеновского излучения делают возможным получение оценки уровня процентного содержания каждой минералогической фазы, присутствующей в цементирующих композициях Compro15 и Compro16, а также остающейся свободной воды при расчете на массу по отношению к совокупной массе цементирующей композиции Compro15 в соответствии с обработкой, которой они были подвергнуты.

Результаты также делают возможным получение оценки уровня процентного содержания гидратов, полученных в ходе реакции гидратации между водой и цементами Cement3 и Cement2, в соответствии с различными обработками, которые были проведены. Гидраты представляют собой соединения, полученные между водой (обозначаемой как H) и гидратированными химическими соединениями, происходящими из минералогических фаз, первоначально содержащихся в исследованных цементах.

Говоря другими словами, результаты испытания на дифракцию рентгеновского излучения делают возможным получение оценки степени гидратации минералогических фаз цемента Cement3, соответствующего изобретению, или цемента Cement2 предшествующего уровня техники в соответствии с температурой.

Термин "свободная вода" обозначает воду, которая не задействуется в связях с ионами, происходящими из различных гидратированных минералогических фаз, то есть, которая уже не принадлежит полученному гидрату. Говоря другими словами, это вода, которая все еще является доступной для прохождения реакции (или гидратации) с безводными минералогическими фазами, которые все еще существуют.

В табл. 16 и 17 "другая" фаза группирует вместе возможные примеси (оксид железа Fe₂O₃, диоксид титана TiO₂, триоксид серы SO₃, оксид магния MgO и щелочные соединения).

В табл. 16, представленной ниже в настоящем документе, продемонстрированы результаты испытания на дифракцию рентгеновского излучения, а именно, уровень процентного содержания каждой минералогической фазы и каждого гидрата, присутствующего после каждой обработки, проведенной для цементирующей композиции Compro15.

В табл. 17 продемонстрированы результаты испытания на дифракцию рентгеновского излучения после каждой обработки, проведенной для цементирующей композиции Compro16.

Таблица 16

Фазы	D1	D2	D3	D4
CA2	39%	36%	0%	0%
C2AS	20%	20%	14%	11%
Другие	10%	8%	8%	8%
Свободная вода	31%	26%	16%	19%
САН10	0%	6%	0%	0%
С3АН6, катонг	0%	0%	27%	22%
С3АС(3 - x)Н4х, гибшит	0%	0%	0%	7%
АНЗ, гиббсит	0%	4%	14%	0%
АН, бемит	0%	0%	21%	33%

В табл. 16 "другая" фаза также содержит фазу СА. Данная фаза СА первоначально присутствует во время получения смеси между цементом cement3 и водой (столбец D1) и отсутствует в смеси по истечении 24 ч реакции (столбцы D2, D3 и D4), поскольку она полностью вступает в реакцию с водой вне зави-

симости от температуры.

Строка "Другие", кроме того, содержит фазу СА6. В данном случае фаза СА6 составляет 2,3% (мас.) от всех фаз, содержащихся в композиции Compo15 во время дифракции, D1, 2,6% (мас.) от всех фаз, содержащихся в данной композиции во время дифракции, D2, 2,2% (мас.) от всех фаз, содержащихся в данной композиции на момент дифракции, D3 и 2% (мас.) от всех фаз, содержащихся в данной композиции на момент дифракции, D4.

Как это продемонстрировано в табл. 16, первая и вторая минералогические фазы СА2, С2АS вступают в реакцию в незначительной степени, даже совершенно не вступают, ниже 120°C.

Однако первая минералогическая фаза СА2 полностью вступает в реакцию со 120°C. Говоря другими словами, начиная со 120°C, первая минералогическая фаза СА2 полностью гидратируется под воздействием воды.

Вторая минералогическая фаза С2АS вступает в реакцию, начиная со 120°C, но она является менее реакционноспособной в сопоставлении с первой минералогической фазой СА2.

Таким образом, реакционной способности первой минералогической фазы СА2 температура благоприятствует в меньшей степени в сопоставлении с тем, что имеет место для благоприятствования реакционной способности второй минералогической фазы С2АS.

Фаза СА6 не вступает в реакцию вне зависимости от температуры, при этом вариации состава приписываются погрешностям, присущим методу измерения.

Таблица 17

Фазы	D1	D3	D4
СА	40%	0%	0%
СА2	27%	0%	0%
Другие	2%	0%	0%
Свободная вода	31%	2%	11%
С3АН6, катонит	0%	45%	44%
АН3, гиббсит	0%	41%	0%
АН, бемит	0%	12%	45%

При сопоставлении табл. 16 и 17 должно быть отмечено то, что гидраты С3АН6, АН3 и АН, образующиеся в результате прохождения реакции гидратации кальцево-алюминатного цемента Cement2 предшествующего уровня техники под воздействием воды, также образуются и в результате прохождения реакции гидратации кальцево-алюминатного цемента Cement3, соответствующего изобретению, под воздействием воды.

Кроме того, в ходе реакции гидратации кальцево-алюминатного цемента Cement3, соответствующего изобретению, под воздействием воды также образуется и дополнительный гидрат $C_3AS_{(3-x)}H_{4x}$.

Таким образом, как это демонстрирует присутствие одних и тех же гидратов в отвержденном конечном материале, полученном из кальцево-алюминатного цемента Cement2 предшествующего уровня техники, и в отвержденном конечном материале, полученном из кальцево-алюминатного цемента Cement3, соответствующего изобретению, характеристики химической стойкости для данных отвержденных конечных материалов являются подобными.

Следовательно, цемент, соответствующий изобретению, демонстрирует характеристики химической стойкости, подобные соответствующим характеристикам уже известных кальцево-алюминатных цементов.

Таким образом, как это демонстрируют все проведенные эксперименты, кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, характеризуется медленной кинетикой отверждения при температуре окружающей среды, что делает возможным его использование без замедлителя схватывания.

Данная кинетика отверждения может быть подстроена в соответствии с температурой и в результате выбора относительной доли первой и второй минералогической фазы СА2, С2АS.

Кроме того, при температуре окружающей среды кальцево-алюминатный цемент, соответствующий изобретению, характеризуется низкой способностью загрязнения в отношении портландцементов.

В заключение, механические свойства отвержденного конечного материала, полученного из кальцево-алюминатного цемента, соответствующего изобретению, являются подобными соответствующим характеристикам отвержденных конечных материалов, полученных при использовании известных кальцево-алюминатных цементов.

8. Плотность цементирующей композиции.

В случае областей применения при бурении для добычи нефти плотность будет определять способность цементирующей композиции, используемой в нефтяных скважинах, удерживать газы и нефть, содержащиеся в упомянутых скважинах.

Плотность оценивают в результате отнесения массы водной суспензии к ее объему.

На практике в данном случае измеряют массу для 250 мл водной суспензии.

Плотность выражают в "фунтах при расчете на один галлон (фунт/галлон)" при знании того, что 1 фунт/галлон соответствует 0,12 килограмма на кубический дециметр ($кг/дм^3$) или 0,12 грамма на кубический сантиметр ($г/см^3$).

В следующей далее табл. 18 представлена удельная плотность цементирующих композиций, содержащих цемент Cement3bis, соответствующий изобретению, и портландцемент CementRef.

Таблица 18

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	Плотность (фунт/галлон (кг/дм ³))
Compo15	Cement3bis	0,41	3070	16,0 (1,92)
Compo16	Cement3bis	0,48	3070	15,3 (1,84)
CompoRef	CimentRef	0,44	3010	15,8 (1,90)

Таким образом, как это может быть отмечено, плотности цементирующих композиций Compo15 и Compo16, соответствующих изобретению, являются подобными плотности справочного портландцемента и поэтому адаптированными к областям применения для бурения при добыче нефти.

II. Дополнительные испытания.

1. Сопоставленные цементы.

В целях формирования различных цементирующих композиций, свойства которых сопоставляли, использовали четвертый, пятый и шестой кальциево-алюминатный цемент (Cement4, Cement5, Cement6), соответствующий изобретению.

Четвертый, пятый и шестой цементы Cement4, Cement5, Cement6 получали в лаборатории при использовании следующих далее практически чистых материалов исходного сырья: источник диоксида кремния Millisil E400®, источник оксида алюминия AL170® и источник известняка Calcite Normapur®. Точные составы данных материалов исходного сырья приведены в табл. 19, представленной ниже в настоящем документе.

На практике, цементы Cement4, Cement5 и Cement6 получают в соответствии со следующим далее рабочим режимом:

отвешивание материалов исходного сырья;

совместное размалывание материалов исходного сырья в ротовибраторе, в резервуаре на 6 литров, марки Linatex в течение приблизительно 16 ч вплоть до получения порошка, содержащего частицы, максимальный диаметр которых является меньшим или равным 100 мкм;

гранулирование при использовании воды в соответствии с методикой, известной для специалистов в соответствующей области техники и называемой "дисковым гранулированием", в целях получения гранул с диаметром в диапазоне от приблизительно 1 до 3 см;

обработка данных гранул водяным паром при 110°C в течение по меньшей мере 15 ч;

термическая обработка в тигле, изготовленном из оксида алюминия и введенном в электрическую печь;

размалывание;

тонкое размалывание в стальной шаровой мельнице модели ВВ10® в целях получения площади удельной поверхности по Блейну, близкой к 3000 см²/г.

В целях достижения желаемой температуры термической обработки использованный температурный градиент составляет 600°C в ч.

В следующей далее табл. 19 обобщенно представлены рабочие условия и массы материалов исходного сырья, смешанных в целях формирования цементов Cement4, Cement5 и Cement6.

Таблица 19

	Cement4		Cement5		Cement6	
	Оксид алюминия Al170	720,0 г		500,0 г		662,0 г
Диоксид кремния E400	35,0 г		150,0 г		63,0 г	
Известняк Normapur	429,8 г		614,0 г		480,7 г	
Термическая обработка (продолжительность в часах и температура в градусах Цельсия)	12 часов	1550°C	16 часов	1525°C	16 часов	1525°C
Количество оборотов в течение тонкого размалывания	7500		9000		8000	

В табл. 20, представленной ниже в настоящем документе, приводятся химический состав материалов исходного сырья, используемых для получения лабораторных цементов Cement4, Cement5, Cement6, а также состав цементов Cement4, Cement5 и Cement6, получаемых в результате.

Таблица 20

	Источник диоксида кремния Millisil E400	Источник оксида алюминия Al170	Источник известняка CaCO ₃	Cement4	Cement5	Cement6
PaF (%)	0,29	0,63	43,93	Не применимо	Не применимо	Не применимо
SiO ₂ (%)	98,51	Не применимо	0,06	3,4	15,1	6,2
Al ₂ O ₃ (%)	Не применимо	99,17	0,1	72,3	50,6	66,5
	применимо					
Fe ₂ O ₃ (%)	0,06	0,03	0,14	1,1	0,2	0,7
CaO (%)	0,02	0,02	55,32	24,3	34,9	27,2
MgO (%)	Не применимо	0,01	Не применимо	Не применимо	Не применимо	Не применимо
SO ₃ (%)	0,08	0,07	0,05	0,1	0,1	0,1
K ₂ O (%)	Не применимо	Не применимо	Не применимо	Не применимо	Не применимо	Не применимо
Na ₂ O (%)	0,08	0,05	Не применимо	0,1	0,1	0
TiO ₂ (%)	0,03	0,02	0,02	Не применимо	Не применимо	Не применимо
P ₂ O ₅ (%)	0,01	0,01	Не применимо	Не применимо	Не применимо	Не применимо
Mn ₂ O ₃ (%)	0,01	0,01	0,01	Не применимо	Не применимо	Не применимо
Cr ₂ O ₃ (%)	0,02	0,01	0,02	Не применимо	Не применимо	Не применимо

В табл. 21, представленной ниже в настоящем документе, приводятся минералогические фазы, содержащиеся в четвертом, пятом и шестом цементах (Cement4, Cement5, Cement6).

Таблица 21

	Cement4	Cement5	Cement6
CA (%)	0	0,1	0,4
CA6	0	0	0,4
CA2 (%)	84,8	32,6	70
C2AS (%)	15	66,9	28,8
C2S (%)	0	0	0
Ферриты (%)	0	0	0
C4A3\$	0	0	0
Оксид алюминия (%)	0	0,3	0,1
Известь (%)	0,1	0,2	0,1
Кварц (%)	0,1	0	0,2
Другое (%)	0	0	0

Строки "оксид алюминия" и "известь" представляют оставшиеся материалы исходного сырья, которые не сформировали минералогические фазы.

Цементы Cement4, Cement6 и Cement5, соответственно, продемонстрированы на диаграмме на фиг. 2 в точках J, K и L прямой линии D.

В следующей далее табл. 22 приводятся площадь удельной поверхности по Блейну, плотность и диаметр d50 (мкм) для полученных цементов Cement4, Cement5, Cement6.

На практике, плотность в данном случае соответствует плотности цемента, сопоставленной с плотностью чистой воды. Плотность измеряют при использовании пикнометра.

Диаметр d50 соответствует медианному диаметру d50 для любого набора частиц. Это представительная величина для статистического распределения данных частиц по размерам, говоря другими словами, гранулометрического состава данного набора частиц.

Медианный диаметр d50 является справочным диаметром, определенным как диаметр, меньше которого имеют диаметр 50% исследованных частиц при расчете на объем по отношению к совокупному объему всех упомянутых исследованных частиц.

Говоря другими словами, для набора частиц, характеризующегося заданным медианным диаметром d50, 50% (об.) данных частиц имеют диаметр, меньший, чем данный заданный медианный диаметр d50, а 50% (мас.) данных частиц имеют диаметр, больший, чем данный заданный медианный диаметр d50.

Термин "диаметр" в данном случае обозначает наибольший размер частицы вне зависимости от ее формы.

Таблица 22

	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	d50 (мкм)	Плотность
Cement4	3110	33	2,94
Cement5	3690	16	3,00
Cement6	3070	25	2,95

Цементирующие композиции формировали при использовании цемента Cement4, Cement5 и Cement6, соответствующих изобретению.

Данные цементирующие композиции формировали при 23°C в результате смешивания 346 г цемента со 142 г воды (то есть, соотношение вода/цемент 0,41) в течение 15 с в ходе перемешивания при 4000 об./мин, после этого в течение 35 с в ходе перемешивания при 12000 об./мин.

2. Реологические испытания.

Реологические испытания проводили при использовании вискозиметра от компании Anton Paar.

Как и выше в настоящем документе, использующийся пластометр от компании Anton Paar имеет обозначение MCR_302®. Он снабжен чашей CC27 и турбулизатором, имеющим 6 прямых прямоугольных лопастей, имеющих 16 мм в высоту и 9 мм в длину, вокруг вала, имеющего 4 мм в диаметре.

В зависимости от времени графически отображали изменение крутящего момента, прикладываемого различными цементирующими композициями к лопасти вискозиметра, вращающейся при скорости сдвига 500 с⁻¹, при 80°C.

Три цементирующие композиции, при этом каждая содержит цементы Cement4, Cement5 и Cement6, характеризуются относительно короткими временами гелеобразования: 7 мин для композиций, содержащих цементы Cement4 и Cement6, и 9 минут для композиции, содержащей цемент Cement5. В зависимости от времени графически отображали изменение крутящего момента, прикладываемого цементирующей композицией, содержащей цемент Cement4, соответствующий изобретению, к лопасти вискозиметра, вращающейся при скорости сдвига 500 с⁻¹, при 80°C и при 23°C.

При 23°C композиция претерпевает гелеобразование по истечении приблизительно 30 минут после смешивания воды с цементом Cement4. Однако, при данной температуре композиция не подвергается какой-либо фазе схватывания в течение 8 ч эксперимента.

Наоборот, при 80°C схватывание является относительно быстрым: наблюдаемое время гелеобразования составляет приблизительно 7 мин со следующей далее фазой схватывания.

Таким образом, реакционная способность композиции, содержащей цемент Cement4, соответствующий изобретению, увеличивается под воздействием температуры, поскольку время гелеобразования является более коротким, а схватывание является более быстрым.

3. Выделение жидкости.

Эксперимент по выделению жидкости, описанный выше в настоящем документе, проводили еще раз в отношении цементирующих композиций, содержащих цементы Cement4, Cement5 и Cement6, соответствующие изобретению.

В следующей далее табл. 23 продемонстрированы результаты данного эксперимента.

Таблица 23

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	Выделившаяся вода (%)
Compo17	Cement4	0,41	3110	0
Compo18	Cement5	0,41	3690	0,4
Compo19	Cement6	0,41	3070	0,2

Как это может быть отмечено, уровни процентного содержания выделившейся воды являются очень низкими и полностью удовлетворительными для соответствия стандартам института АНИ.

4. Плотность цементирующих композиций.

В соответствии с разъяснением в п.1.8 измеряли плотность цементирующих композиций от Compo17 до Compo19. Соответствующие результаты продемонстрированы в следующей далее табл. 24.

Таблица 24

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	Плотность (фунт/галлон)
Compo17	Cement4	0,41	3110	16,6
Compo18	Cement5	0,41	3690	16,4
Compo19	Cement6	0,41	3070	16,1

Таким образом, как это может быть отмечено, плотности цементирующих композиций от Compo17 до Compo19, соответствующих изобретению, являются подобными плотности справочного портландце-

мента и поэтому подходящими для использования в областях применения при бурении для добычи нефти.

5. Гидратация и механическое сопротивление.

5а. Ультразвуковое испытание в соответствии со стандартом API RP 10B-2.

Это неразрушающее испытание, которое заключается в измерении времени распространения ультразвука через образец цементирующего материала, в данном случае через первоначальную взвесь, известного размера в ходе технологического процесса схватывания и отверждения.

В общем случае чем в большей степени материал подвергнется отверждению, тем более коротким будет время, требуемое для прохождения ультразвука через данный материал.

Таким образом, могут быть отслежены стадии структурирования материала, подвергнутого воздействию различных выбранных условий по температуре и давлению.

После этого данное время распространения сопоставляют с временами распространения, полученными при использовании стандартных образцов для испытаний, механическое сопротивление для которых оценивают при использовании обычных испытаний на разрушение.

Затем возможным является извлечение информации о значении механического сопротивления материала, называемого "механическим сопротивлением по ультразвуку", в результате сопоставления его с результатами измерений, полученными в отношении стандартных образцов для испытаний.

В целях реализации данного испытания подходящим на первой стадии является изготовление цементирующих композиций.

На практике, изготовление цементирующих композиций является подобным тому, на что указывается в части 1.2 примеров, что соответствует изготовлению, соответствующему стандарту API RP 10B-2 Clause 5.

Полученными композициями являются композиции, приведенные в табл. 23 и 24, представленных выше в настоящем документе.

Измерение времен распространения ультразвука через образец проводят в соответствии со стандартом API RP 10B-2 Clause 8, то есть, смешивают воду с цементом, цементирующую композицию вводят в измерительную ячейку, где ее располагают в условиях воздействия температурного градиента в диапазоне от 26,6°C до 121°C на 4 ч, после этого при постоянной температуре 121°C на 20 ч, и где прикладывают давление 3000 фунт/дюйм², как только ее введут в измерительную ячейку. Механическое сопротивление по ультразвуку оценивают во время изменения материала вследствие увеличения температуры и давления.

В данном случае измеряют значения механического сопротивления для различных цементирующих композиций Compro15 и от Compro17 до Compro19 по истечении 12 ч после начала термической обработки, то есть, по истечении 4 ч воздействия температурного градиента и первых 8 ч воздействия температурной ступени, и по истечении 24 часов после начала термической обработки, то есть, по завершении термической обработки, включающей 4 часа воздействия температурных градиентов и 20 ч воздействия температурной ступени.

Значения механического сопротивления для цементирующих композиций представляют собой следующее:

по истечении 12 ч обработки: 34 мегапаскаля (МПа) для композиции Compro17, 1,5 МПа для композиции Compro18, 17 МПа для композиции Compro19 и 16 МПа для композиции Compro15;

по истечении 24 ч обработки: 34 МПа для композиции Compro17, 3 МПа для композиции Compro18, 19 МПа для композиции Compro19 и 21 МПа для композиции Compro15.

Как это демонстрируют данные результаты, композиция Compro19, содержащая цемент Cement6, изготовленный в лаборатории, характеризуется механическим сопротивлением по ультразвуку, которое является сопоставимым с соответствующей характеристикой композиции Compro15, содержащей цемент Cement3bis, изготавливаемый в промышленном масштабе, поскольку данные цементы характеризуются эквивалентным уровнем содержания фазы CA2 и C2AS.

Кроме того, как это может быть отмечено, механическое сопротивление по ультразвуку для композиции Compro14, содержащей цемент Cement4, является явно большим, чем механическое сопротивление для композиции Compro19, содержащей цемент Cement6, которое само является явно большим, чем механическое сопротивление для композиции Compro18, содержащей цемент Cement5.

Следовательно, как можно прийти к заключению, механическое сопротивление по ультразвуку увеличивается при увеличении массового соотношения CA2/C2AS используемых цементах.

Однако механическое сопротивление для композиции Compro18, содержащей цемент Cement5, все еще является очень низким, при этом гидратация соответствующей композиции, возможно, не является в достаточной степени прошедшей во время измерения (24 ч).

5b. Испытание в автоклаве.

Действия с цементирующими композициями проводят в соответствии с тем же самым протоколом, как и в случае испытаний в вискозиметре от компании Anton Paar.

Цементирующие композиции вводили в форму, содержащую три цилиндрические ячейки (40 мм в диаметре, 50 мм в высоту), после этого располагали в автоклаве, выставленном на 180° при давлении 10

бар (145 фунт/дюйм²), создаваемом давлением паров.

По истечении 24 ч пребывания в автоклаве измеряют сопротивление сжатию для цементирующих композиций при использовании прессующего модуля. Скорость сжатия составляет 2,4 кН/с.

Композиция Compo17, содержащая цемент Cement4, характеризуется механическим сопротивлением сжатию 2113 фунт/дюйм² (14,6 МПа), композиция, содержащая цемент Cement5, (Compo18) - 561 фунт/дюйм² (3,9 МПа), а композиция, содержащая цемент Cement6, (Compo19) - 2330 фунт/дюйм² (16,0 МПа).

Затем после отверждения при температуре 120°C, такого как отверждение, претерпеваемое во время испытания, проведенного при использовании ультразвука и описанного выше в настоящем документе, композиция Compo18, содержащая цемент Cement5, соответствующий изобретению, развивала механическое сопротивление по ультразвуку, равное 10% от соответствующей характеристики для композиции Compo17, содержащей цемент Cement4, механическое сопротивление для той же самой композиции Compo18, содержащей цемент Cement5, после проведения обработки при 180°C в автоклаве равно 25% от соответствующей характеристики для композиции, содержащей Cement4, (Compo17).

Таким образом, чем большей будет температура, тем большей будет тенденция к уменьшению различия механического сопротивления между цементирующей композицией, содержащей обогащенный по фазе C2AS цемент, соответствующий изобретению, и цементирующей композицией, содержащей обогащенный по фазе CA2 цемент, соответствующий изобретению.

Цементы, соответствующие изобретению, предназначены для различных областей применения, в которых требуется наличие более или менее значительного сопротивления в заданный момент времени.

III. Эффекты от неосновной фазы иелимита C4A3S.

1. Сопоставляемые цементы.

Кроме того, также изготавливали и три других цемента Cement7, Cement8, Cement9.

Они представляют собой цементы, изготовленные в лаборатории и предназначенные для воспроизведения цементов, получаемых в промышленных масштабах при использовании способа, соответствующего изобретению, при содержании используемых материалами исходного сырья триоксида серы SO₃ или при введении оксида серы при использовании промышленного способа.

На практике цементы Cement7, Cement8, Cement9 получают из следующих далее материалов исходного сырья: известняк, боксит А, боксит В и безводный сульфат кальция (сокращенно обозначаемый как C\$), соответствующие химические составы которых указываются в табл. 26, представленной ниже в настоящем документе.

На практике, 5 кг каждого из цементов Cement7, Cement8 и Cement9 получают в соответствии со следующей далее рабочей методикой:

обработка материалов исходного сырья водяным паром при 110°C в течение 24 ч в целях их высушивания;

совместное размалывание материалов исходного сырья в лабораторной шаровой мельнице, относящейся к типу "Blue Circle", при 1500 об. со следующими далее открытием мельницы в целях очищения ловушки и дополнительным размалыванием в ходе дополнительных 400 об.;

гранулирование материалов исходного сырья при использовании воды в соответствии с методикой, известной для специалистов в соответствующей области техники и называемой "дисковым гранулированием", в целях получения гранул с диаметром в диапазоне от приблизительно 5 мм до 20 см;

обработка гранул водяным паром при 110°C в течение 24 ч в целях их высушивания;

термическая обработка гранул в трех тиглях, изготовленных из оксида алюминия, в печи марки Nabertherm® при 1375°C в течение 12 ч (сразу после достижения температуры 1375°C) при увеличении с температурным градиентом 10°C в минуту;

охлаждение по инерции в печи;

размалывание полученного материала в целях формирования зерен, имеющих диаметр, составляющий менее чем 3,15 мм;

тонкое размалывание полученных зерен в шаровой мельнице, относящейся к типу "Blue Circle", вплоть до получения порошка, характеризующегося площадью удельной поверхности по Блейну, составляющей приблизительно 3000 см²/г.

В следующей далее табл. 25 обобщенно представлены рабочие условия и массы материалов исходного сырья, смешанных в целях формирования цементов Cement7, Cement8 и Cement9.

Таблица 25

	Cement7	Cement8	Cement9
Известняк (г)	34	34	33,4
Боксит А (г)	58,6	58,6	58,2
Боксит В (г)	7	6	6
Ангидрит C\$ (г)	0,4	1,4	2,4
Термическая обработка (продолжительность в часах и температура в градусах Цельсия)	Ступень в 12 часов при 1375°C при температурном градиенте 600°C в час		

В табл. 26, представленной ниже в настоящем документе, приводятся химический состав материалов исходного сырья, используемых для получения цементов Cement7, Cement8, Cement9, а также состав полученных цементов Cement7, Cement8, Cement9.

Таблица 26

	Известняк	Боксит А	Боксит В	Cement7	Cement8	Cement9
SiO ₂ (%)	0,13	7,66	0,93	6,5	4,9	4,9
Al ₂ O ₃ (%)	0,29	68,86	77,80	64,3	66,0	64,0
Fe ₂ O ₃ (%)	0,10	2,36	0,61	0,4	0,4	0,5
CaO (%)	56,21	0,54	0,02	25,9	25,7	26,0
MgO (%)	0,11	0,27	0,08	0,2	0,4	0,4
SO ₃ (%)	0,05	0,12	0,07	0,2	0,6	1,1
K ₂ O (%)	0,00	0,87	0,05	Не применимо	Не применимо	Не применимо
Na ₂ O (%)	0,05	0,09	0,19	Не применимо	Не применимо	Не применимо
TiO ₂ (%)	0,02	3,57	4,45	2,4	3,0	2,9
P ₂ O ₅ (%)	0,01	0,21	0,17	Не применимо	Не применимо	Не применимо
Mn ₂ O ₃ (%)	0,01	0,03	0,01	Не применимо	Не применимо	Не применимо
Cr ₂ O ₃ (%)	0,01	0,03	0,02	Не применимо	Не применимо	Не применимо
FeO	Не применимо	Не применимо	Не применимо	0,1	0,1	0,1
H ₂ O	Не применимо	Не применимо	Не применимо	0	0	0
ППП (%)	43,02	15,39	15,61	Не применимо	Не применимо	Не применимо

В табл. 27, представленной ниже в настоящем документе, приводятся минералогические фазы, содержащиеся в цементах Cement7, Cement8, Cement9.

Минералогические фазы измеряли при использовании известной методики дифракции рентгеновского излучения (зачастую сокращенно обозначаемой как ДРИ).

Таблица 27

	Cement7	Cement8	Cement9
CA ₂	54	60	54
C ₂ AS	30	23	22
CA ₆	9	7	8
CT, орто	4	5	5
C ₄ A ₃ \$	1	4	8
MA	1	1	1
CA	0	0	0
Феррит	1	0	1

Фаза MA соответствует фазе, содержащей одну молекулу оксида магния MgO (представляемого как M в соответствии с обозначением, принятым у производителей цемента) при расчете на одну молекулу оксида алюминия A.

Каждый из цементов Cement7, Cement8, Cement9 содержит приблизительно 70% первой минералогической фазы CA₂ и 30% второй минералогической фазы C₂AS по отношению к совокупной массе данных двух минералогических фаз.

Таким образом, они являются эквивалентными с точки зрения состава данных двух фаз цементам Cement3, Cement3bis и Cement6, соответствующим изобретению.

Как это можно видеть в табл. 27, цементы Cement7, Cement8 и Cement9 содержат различные доли неосновной фазы иелимита C₄A₃\$, а именно, соответственно, 1, 4 и 8% минералогической фазы C₄A₃\$, при расчете на массу по отношению к совокупной массе кальциево-алюминатного цемента, соответственно, цементов Cement7, Cement8 и Cement9.

Таким образом, доли минералогических фаз цемента Cement8 делают его подобным кальциево-алюминатным цементам Cement3 и Cement3bis, соответствующим изобретению.

В табл. 28 приводятся площадь удельной поверхности по Блейну и диаметр d₅₀ (мкм) для полученных цементов Cement7, Cement8 и Cement9.

Таблица 28

	Площадь удельной поверхности по Блейну (см ² /г)	d ₅₀ (мкм)
Cement7	2950	34
Cement8	3000	28
Cement9	3080	24

Цементирующие композиции формировали при использовании цементов Cement7, Cement8 и Cement9, соответствующих изобретению.

Данные цементирующие композиции формировали при 23°C в результате смешивания 346 г цемента со 152 г воды (то есть, при соотношении вода/цемент 0,44) в течение 15 с в ходе перемешивания при 4000 об./мин, после этого в течение 35 с в ходе перемешивания при 12000 об./мин.

2. Реологические испытания.

2а. Вискозиметр Fann®35.

В соответствии с разъяснением, представленным выше в настоящем документе в части I. Предварительные испытания, благодаря вискозиметру FANN®35 возможными являются отслеживание изменения крутящего момента, формируемого цементирующей композицией на внутренней втулке, в соответствии со скоростью вращения внешнего цилиндра и проведение испытания для цементирующей композиции на разовой основе в целях непосредственной оценки ее вязкости после смешивания цемента с водой (первоначальная вязкость V1) или по истечении периода выдерживания в состоянии покоя в 10 минут (вязкость V2) при температуре 23°C.

В табл. 29 продемонстрированы значения угла закручивания для удерживающей пружины, связанной с внутренней втулкой, которые представляют вязкости V1 и V2 цементирующих композиций, содержащих цементы Cement7, Cement8, Cement9, а также соответствующие характеристики цементирующих композиций, содержащих цемент Cement3bis.

Таблица 29

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Поверхность по Блейну (см ² /г)	Фаза C4A3\$ (%)	Вязкость V1	Вязкость V2
Compo15	Cement3bis	0,41	3070	4	17	38
Compo16	Cement3bis	0,48	3070	4	9	25
Compo20	Cement7	0,44	2950	1	13	32
Compo21	Cement8	0,44	3000	4	15	46
Compo22	Cement9	0,44	3080	8	17	58

В связи с этим, как это продемонстрировано в табл. 29, вязкости V1 и V2 цементирующих композиций от 20 до 22, содержащих цементы Cement7, Cement8, Cement9, являются удовлетворительными, поскольку они делают возможным перекачивание данных цементирующих композиций при использовании насосов при температуре окружающей среды.

При 23°C на вязкости V1 и V2 уровень процентного содержания неосновной фазы иелимита C4A3\$ оказывает незначительное воздействие: вязкости V1 и V2 увеличиваются при увеличении количества фазы иелимита.

В следующей далее таблице 30 приводится вязкость различных цементирующих композиций Compo16 и от Compo20 до Compo22 при 23°C при вращении внешнего цилиндра пластометра при 300 оборотах в минуту (в ходе увеличения), после этого при 600 об./мин.

Таблица 30

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Поверхность по Блейну (см ² /г)	Фаза C4A3\$ (%)	Вязкость при 300 оборотах в минуту
Compo16	Cement3bis	0,48	3070	4	62
Compo20	Cement7	0,44	2950	1	75
Compo21	Cement8	0,44	3000	4	100
Compo22	Cement9	0,44	3080	8	103

Опять-таки, как это может быть отмечено, при 23°C на вязкость при высоком напряжении уровень процентного содержания неосновной фазы иелимита C4A3\$ оказывает незначительное воздействие: вязкость увеличивается при увеличении количества фазы иелимита.

2б. Вискозиметр от компании Anton Paar/

В соответствии с разъяснением, представленным выше в настоящем документе, вискозиметр от компании Anton Paar делает возможным отслеживание изменения вязкости в зависимости от времени при заданной температуре для вращения лопасти при выбранной скорости.

В данном случае крыльчатка вращается при 500 с⁻¹, а температура составляет приблизительно 80°C.

Благодаря полученной кривой возможным является возврат к началу схватывания, а именно, к так называемому времени "гелеобразования", соответствующему местоположению изменения наклона кривой.

В зависимости от времени измеряли изменение крутящего момента, прикладываемого цементирующими композициями от Compo20 до Compo22 к лопасти пластометра от компании Anton Paar, при 80°C.

При 80°C воздействие неосновной фазы иелимита C4A3\$ на время гелеобразования (которое отмечает начало фазы схватывания), а также на совокупную вязкость композиций является существенным.

Действительно, времена гелеобразования составляют, соответственно, приблизительно 30 мин для композиции Compo20, содержащей 1% фазы C4A3\$, 5 часов и 20 минут для композиции Compo21, содержащей 4% фазы C4A3\$, и 6 ч и 30 мин для композиции Compo22, содержащей 8% фазы C4A3\$.

Таким образом, как было неожиданно обнаружено, чем в большей степени увеличивается количество неосновной фазы иелимита в цементирующей композиции, тем большей будет удобоукладываемость, то есть, тем более продолжительным будет открытое время, или тем более продолжительной будет фаза загущения.

Следовательно, как это представляется, неосновная фаза C4A3\$ при высокой температуре демонстрирует замедляющее воздействие на схватывание цементирующих композиций, соответствующих изобретению.

Кроме того, напряжения сдвига при 500 с^{-1} (связанные с динамической вязкостью) для цементирующих композиций во время фазы загущения являются тем большими, чем большее количество неосновной фазы C4A3\$ содержат цементирующие композиции: 150 Па для композиции Compo20, приблизительно 250 Па для композиции Compo21 и приблизительно 500 Па для композиции Compo22.

Таким образом, при 80°C , как это представляется, динамическая вязкость цементирующих композиций для фазы загущения подвергается значительному воздействию при увеличении количества неосновной фазы иелимита.

3. Выделение жидкости.

Эксперимент по выделению жидкости, описанный выше в настоящем документе, проводили еще раз в отношении цементирующих композиций, содержащих цементы Cement7, Cement8 и Cement9, соответствующие изобретению.

В табл. 31 продемонстрированы результаты данного эксперимента.

Таблица 31

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну ($\text{см}^2/\text{г}$)	Выделившаяся вода (%)
Compo20	Cement7	0,44	2950	0,3
Compo21	Cement8	0,44	3000	1,1
Compo22	Cement9	0,44	3080	0,7

Как это может быть отмечено, уровни процентного содержания выделившейся воды являются очень низкими и полностью удовлетворительными для соответствия стандартам института АНИ.

4. Плотность.

В соответствии с разъяснением изобретения в п.1.8 измеряли плотность цементирующих композиций от Compo20 до Compo22. Результаты продемонстрированы в следующей далее табл. 32.

Таблица 32

Цементирующая композиция	Используемый цемент	Соотношение вода/цемент	Площадь удельной поверхности по Блейну ($\text{см}^2/\text{г}$)	Удельная плотность (фунт/галлон ($\text{кг}/\text{дм}^3$))
Compo20	Cement7	0,44	2950	15,8 (1,90)
Compo21	Cement8	0,44	3000	15,5 (1,86)
Compo22	Cement9	0,44	3080	15,6 (1,87)

В связи с этим, как это должно быть отмечено, плотности цементирующих композиций от Compo20 до Compo22, соответствующих изобретению, являются подходящими для использования в областях применения при бурении для добычи нефти.

Поэтому присутствие неосновной фазы C4A3\$ не оказывает какого-либо воздействия на плотность цементирующих композиций, соответствующих изобретению.

5. Перекрестное загрязнение.

В соответствии с разъяснением изобретения, представленным выше в настоящем документе в п.1.6b, благодаря вискозиметру от компании Anton Paar оценивали эффект от загрязнения портландцемента цементом, соответствующим изобретению, или от загрязнения цемента, соответствующего изобретению, портландцементом.

Как это необходимо напомнить, соответствующее время гелеобразования измеряют в момент изменения наклона кривой (представляющий собой переход от фазы загущения к фазе схватывания), а время схватывания соответствует продолжительности периода времени, который протекает между формированием цементирующей композиции моментом достижения крутящим моментом 4 мН.м.

Для данного измерения цементирующие композиции получают следующим образом: 100 г цемента смешивают с 44 г воды (то есть, при соотношении вода/цемент) при использовании смесителя Rayneri Turbotest в течение 15 с при 1000 об./мин, после этого в течение 120 с при 3300 об./мин.

В табл. 33, представленной ниже в настоящем документе, продемонстрированы полученные результаты.

Таблица 33

Используемые цементы			Фаза С4А3\$ в смеси Cement3bis + CSA (%)	Измеренное время 20°C	
CementRef (%)	Cement3bis (%)	CSA (%)		Гелеобразование (мин)	Схватывание (мин)
25	69	6	8%	240	280
25	75	0	4%	190	260

Цемент CSA соответствует обычному кальцево-сульфоалюминатному цементу, который может быть обнаружен в открытой продаже.

Это может быть, например, цемент KTS 100, представленный на рынке компанией Polar Beag и характеризующийся площадью удельной поверхности по Блейну 4900 см²/г. Данный коммерческий цемент содержит приблизительно 55% фазы С4А\$ при расчете на массу по отношению к совокупной массе цемента.3

Добавление кальцево-сульфоалюминатного цемента делает возможными введение заданного количества фазы С4А3\$ в цементирующую композицию и получение оценки воздействия данной фазы на загрязнение портландцемента цементом, соответствующим изобретению, и наоборот.

В данном случае смесь цемента Cement3bis, соответствующего изобретению, и цемента CSA содержит приблизительно 8% фазы С4А3\$ при расчете на массу по отношению к совокупной массе упомянутой цементной смеси. Данная смесь из цементов подвергается загрязнению портландцементом на приблизительно 25% или загрязняет портландцемент на приблизительно 25%.

Как это должно быть отмечено, в случае загрязнения смеси из цемента портландцементом времена гелеобразования и схватывания являются явно более продолжительными и переходят от 190 и 260 мин к 240 и 280 мин.

Таким образом, увеличение количества неосновной фазы С4А3\$ делает возможным дополнительное уменьшение эффекта от загрязнения цемента, соответствующего изобретению, портландцементом.

Следовательно, отсутствует потребность в очищении установок между использованием цемента, соответствующего изобретению, и использованием портландцемента.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кальцево-алюминатный цемент, в котором алюминат кальция содержит первую кристаллизованную минералогическую фазу диалюмината кальция СА₂, содержащего один оксид кальция СаО на два оксида алюминия Al₂O₃, и вторую кристаллизованную минералогическую фазу алюмосиликата ди-кальция С2АS, содержащего два оксида кальция СаО на один оксид алюминия Al₂O₃ и один диоксид кремния SiO₂,

отличающийся тем, что массовая доля первой и второй минералогических фаз в алюминате кальция является большей или равной 80%.

2. Кальцево-алюминатный цемент по п.1, в котором алюминат кальция также содержит аморфную часть, массовая доля которой в указанном алюминате кальция меньше или равна 20%.

3. Кальцево-алюминатный цемент по любому из пп.1 и 2, в котором алюминат кальция дополнительно содержит третью кристаллизованную минералогическую фазу алюмината монокальция СА, содержащего один оксид кальция СаО на один оксид алюминия Al₂O₃, и/или четвертую кристаллизованную минералогическую фазу алюмината гексакальция СА6, содержащего один оксид кальция СаО на шесть оксидов алюминия Al₂O₃, при этом массовая доля третьей и четвертой минералогических фаз в алюминате кальция является меньшей или равной 20%.

4. Кальцево-алюминатный цемент по любому из пп.1-3, в котором алюминат кальция дополнительно содержит дополнительную минералогическую фазу сульфоалюмината кальция С4А3\$, содержащего четыре оксида кальция СаО на три оксида алюминия Al₂O₃ и один триоксид серы SO₃.

5. Кальцево-алюминатный цемент по любому из пп.1-4, содержащий при расчете на массу по отношению к совокупной массе алюмината кальция

от 0 до 5% оксида железа Fe₂O₃,

от 0 до 5% диоксида титана TiO₂,

от 0 до 5% триоксида серы SO₃,

от 0 до 5% оксида магния MgO,

от 0 до 2% щелочных соединений,

причем указанные соединения составляют примеси, которые в общем случае поступают из материалов исходного сырья, использованных для изготовления алюмината кальция.

6. Кальцево-алюминатный цемент по любому из пп.1-5, имеющий форму порошка, который характеризуется площадью удельной поверхности по Блейну, согласно измерению в соответствии со стандартом NF-EN-196-6, находящейся в диапазоне от 2200 до 4500 см²/г, предпочтительно от 2900 до 3900 см²/г.

7. Кальцево-алюминатный цемент по любому из пп.4-6, содержащий при расчете на массу по от-

ношению к совокупной массе алюмината кальция

от 50 до 60% указанной первой кристаллизованной минералогической фазы CA_2 ,

от 26 до 32% указанной второй кристаллизованной минералогической фазы C_2AS ,

от 2,5 до 3,5% указанной третьей кристаллизованной минералогической фазы CA ,

от 0,5 до 1,5% дополнительной пятой кристаллизованной минералогической фазы ферроалюмината тетракальция C_4AF ,

от 10 до 15% указанной кристаллизованной минералогической фазы сульфоалюмината кальция C_4A_3S .

8. Кальцево-алюминатный цемент по любому из пп.1-6, содержащий от 0,5 до 15% дополнительной минералогической фазы сульфоалюмината кальция C_4A_3S при расчете на массу по отношению к совокупной массе алюмината кальция.

9. Цементирующая композиция, содержащая кальцево-алюминатный цемент по любому из пп.1-8, смешанный с водой.

10. Цементирующая композиция по п.9, дополнительно содержащая цементирующие добавки, такие как зольная пыль и/или гранулированный доменный шлак, и/или кварцевая мука, и/или кварцевая пыль, и/или метакраолин, грануляты, такие как кварц и/или измельченный известняк и/или песок, и вспомогательные вещества.

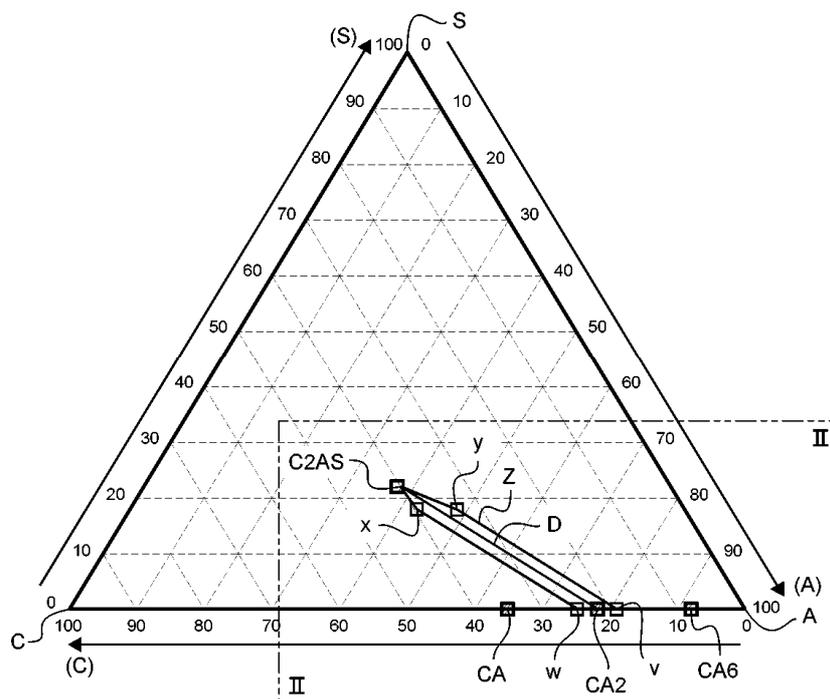
11. Способ использования кальцево-алюминатного цемента по любому из пп.1-8, в соответствии с которым

а) цементирующую композицию получают в результате смешивания кальцево-алюминатного цемента с водой;

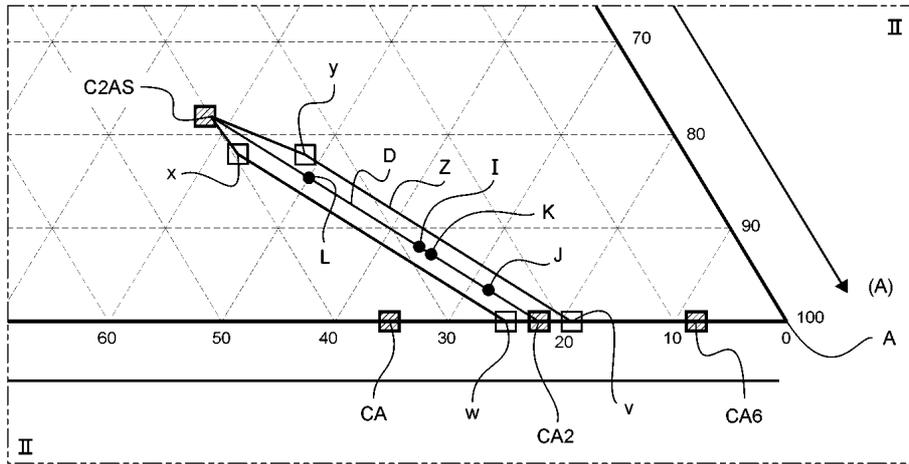
б) цементирующую композицию располагают по месту использования,

с) цементирующую композицию нагревают до температуры в диапазоне от 50 до 300°C, таким образом, чтобы благоприятствовать схватыванию цементирующей композиции.

12. Способ по п.11, в соответствии с которым на стадии а) цементирующая композиция имеет форму водной суспензии; и на стадии б) цементирующую композицию располагают в бурящейся нефтяной скважине.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2