

Badania mechanizmu kształtowania się wytrzymałości na ścinanie strefy przejściowej zaczynu z cementu wiertniczego modyfikowanego Al_2O_3

Study on the mechanism of shear bonding performance of Al_2O_3 -modified oil well cement slurry

Yang Gao¹, Zihao Zhao¹, Ming Li^{1,*}

¹ School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500, China

*Corresponding author: Ming Li, e-mail address: swpulm@126.com

Streszczenie

Jakość cementowania w obszarze kontaktu z otworem wiertniczym ma kluczowe znaczenie dla integralności otworu oraz bezpieczeństwa jego długoterminowej eksploatacji. W niniejszej pracy wykazano, że dodatek Al_2O_3 modyfikuje skład produktów hydratacji, prowadząc do zwiększenia wytrzymałości wiązania na styku zaczynu cementowego z rurą okładzinową. Wpływ Al_2O_3 na wytrzymałość wiązania pierwotnego na granicy faz badano z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, analizy termogravimetrycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz porozymetrii rtęciowej. Wytrzymałość połączenia międzyfazowego określano przy różnych temperaturach i czasach dojrzewania. Analiza produktów hydratacji, mikrostruktury oraz rozkładu porów w strefie przejściowej na granicy faz wykazała, że dodatek Al_2O_3 sprzyja powstawaniu uwodnionych glinokrzemianów wapnia [C-A-S-H]. Produkty te tworzą wzajemnie zazębiającą się, zwartą i przestrzennie powiązaną mikrostrukturę z innymi produktami hydratacji, co prowadzi do istotnej optymalizacji mikrogeometrii powierzchni międzyfazowej. Jednocześnie notuje się efektywne wypełnianie porów pierwotnych oraz mikropęknięć w strefie przejściowej, skutkujące zmniejszeniem porowatości oraz uszczegółowieniem rozkładu wielkości porów. Skojarzone oddziaływanie tych czynników prowadzi do wyraźnej poprawy adhezji na styku pierścienia cementowego z formacją skalną. Maksymalną wytrzymałość wiązania międzyfazowego uzyskano przy zawartości Al_2O_3 wynoszącej 1,8%.

Słowa kluczowe: tlenek glinu, strefa przejściowa, produkty hydratacji, mikromorfologia, struktura porowatości

Summary

The cementing quality at the wellbore interface is critical to wellbore integrity and long-term safety. In this study, Al_2O_3 modulates hydration products to enhance interfacial bond strength between cement slurry and casing. The influence of Al_2O_3 on primary cement interface bonding strength was investigated using characterization techniques including X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, backscattered electron microscopy, and mercury intrusion porosimetry. Interfacial bond strengths were tested at varying curing temperatures and durations. Analysis of hydration products, microstructure, and pore distribution in the interfacial transition zone revealed that Al_2O_3 promotes the formation of calcium aluminosilicate hydrate. These hydrates interlock with other hydration products to form a dense, interwoven packing structure, significantly optimizing the interfacial microtopography. Simultaneously, it effectively filled the primary pores and microcracks in the interfacial transition zone, reducing porosity and refining the pore size distribution. These combined effects enhanced the bonding performance at the cement ring-first interface. The optimal interfacial bond strength was achieved when the alumina content was 1.8 %.

Keywords: alumina, interfacial transition zone, hydration products, micromorphology, pore structure

1. Wprowadzenie

Przemysł naftowy stanowi jeden z kluczowych sektorów energetycznych świata, odgrywając fundamentalną rolę w rozwoju gospodarczym, bezpieczeństwie energetycznym oraz stabilności społecznej (1–3). Wraz z dynamicznym rozwojem gospodarki globalnej zakres poszukiwań ropy naftowej rozszerzył się na odwierty głębokie, ultradłgie oraz złożone. Wraz ze wzrostem głębokości otworów intensyfikacji ulegają również wyzwania technologiczne związane z eksploatacją złóż (4–6). W odpowiedzi na te trudności przedsiębiorstwa naftowe rozwijają nowe technologie poszukiwawcze i metody wydobycia, takie jak wiercenia horyzontalne, techniki szczelinowania hydraulicznego oraz wiercenia głębokowodne (7–11).

Cementowanie stanowi jedną z najistotniejszych operacji technologicznych w procesie eksploatacji złóż ropy i gazu, bezpośrednio wpływając na bezpieczeństwo, stabilność oraz efektywność produkcyjną odwiertów (12). Proces ten polega na załączaniu zaczynu cementowego do przestrzeni pierścieniowej pomiędzy ścianą otworu a rurą okładzinową w celu wytworzenia zwartej płaszczki cementowej. Płaszczka ta pełni szereg funkcji, takich jak podparcie ścian otworu, izolacja ciśnień pomiędzy warstwami geologicznymi, zapobieganie migracji płynów złożowych oraz ochrona struktur roponośnych i gazonośnych (13). Wiązanie międzyfazowe oznacza siłę adhezji powstającą pomiędzy zaczynem cementowym a powierzchniami rury okładzinowej oraz formacji skalnej w trakcie cementowania i w istotny sposób determinuje szczelność oraz trwałość uzyskanego uszczelnienia (14–17).

W celu zwiększenia wytrzymałości wiązania międzyfazowego opracowano liczne modyfikacje zaczynów cementowych, obejmujące dodatki takie jak popiół lotny (18,19), mikrokrzemionka (20) oraz nanomateriały, w tym nano- Al_2O_3 (21,22), nano- CaCO_3 (23–25) oraz nano- TiO_2 (26,27). Ich zastosowanie ma na celu ograniczenia porowatości oraz zwiększenie stopnia upakowania mikrostruktury zaczynu, co prowadzi do poprawy adhezji na granicy faz. Należy jednak podkreślić, że środowisko otworowe charakteryzujące się wysoką temperaturą i wysokim ciśnieniem powoduje istotne zmiany naprężeń oraz fluktuacje temperaturowe, które mogą negatywnie wpływać na integralność płaszczki cementowej (28,29).

Tlenek glinu [Al_2O_3] jest materiałem o dużej odporności na ścieranie oraz dużej wytrzymałości strukturalnej, zachowującym stabilność w warunkach podwyższonej temperatury. Może on efektywnie wypełniać strefę przejściową na granicy faz [ITZ] oraz pory zaczynu cementowego, ograniczając propagację mikropęknięć i poprawiając właściwości mechaniczne materiału (30,31). Pomimo dostępnych doniesień literaturowych dotyczących zastosowania Al_2O_3 w materiałach cementowych, zagadnienie jego wpływu na wytrzymałość wiązania międzyfazowego pozostaje nadal niedostatecznie rozpoznane. W związku z tym w niniejszej pracy podjęto analizę wpływu dodatku Al_2O_3 na poprawę właściwości wiązania międzyfazowego cementu wiertniczego w różnych warunkach temperaturowych.

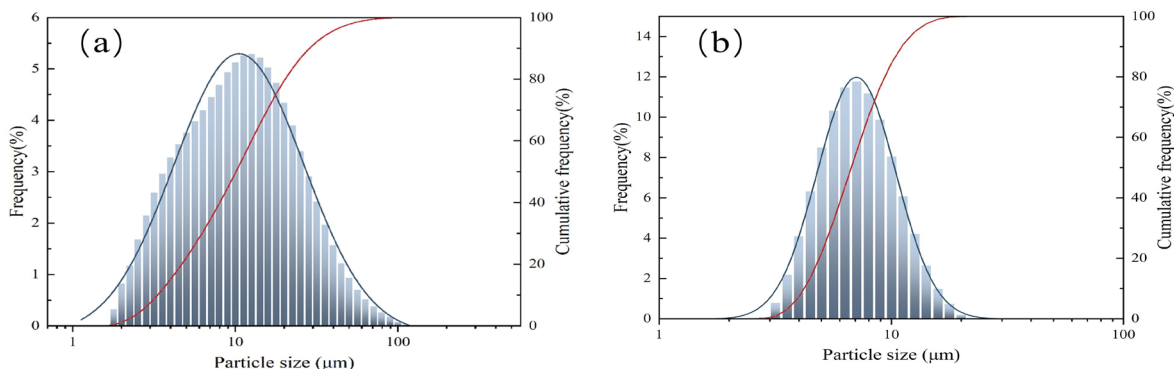
1. Introduction

The petroleum industry stands as one of the world's most critical energy sectors, playing a pivotal role in global economic development, energy security, and social stability (1-3). With the rapid advancement of the global economy, the scope of oil exploration has expanded to deep wells, ultra-deep wells, and complex wells. As the well depth increases, the technical challenges in oil extraction have correspondingly intensified (4-6). To address these challenges, oil companies are continuously developing new exploration technologies and extraction methods, such as horizontal drilling, fracturing techniques, and deep-sea drilling (7-11).

Cementing is one of the most crucial technologies in the process of oil and gas exploitation, directly bearing on the safety, stability, and production efficiency of oil and gas wells (12). Cementing operations involve injecting cement slurry into the annulus between the wellbore wall and the casing to form a solid cement sheath, which serves multiple functions such as supporting the wellbore wall, isolating pressure from different formations, preventing the flow of formation fluids, and protecting oil and gas reservoirs (13). Interfacial bonding refers to the adhesive force formed between the cement slurry and the surfaces of the casing and formation during cementing, which affects the sealing performance and stability of cementing operations (14-17).

Numerous cement slurry systems have been developed to enhance interfacial bonding strength, such as fly ash (18,19), microsilica (20), and nanomaterials, including nano- Al_2O_3 (21,22), nano- CaCO_3 (23-25), nano- TiO_2 (26,27). These additives aim to reduce the porosity of cement slurry and improve its compactness, thereby enhancing the interfacial bonding performance of the cement slurry. However, the high-temperature and high-pressure downhole environment can cause significant stress changes and temperature fluctuations, which may damage the integrity of the cement sheath (28,29). Al_2O_3 is a material with high wear resistance and structural strength, and it maintains solid stability in high-temperature environments. It can fill the interfacial transition zone [ITZ] and pores of the cement slurry, thereby effectively inhibiting crack propagation and enhancing the mechanical properties of the cement slurry (30,31). As previously mentioned, although some literature exists on the application of Al_2O_3 in cementitious materials, research on its specific interfacial bonding strength remains insufficient. Therefore, this study investigates the interfacial bonding enhancement effect of Al_2O_3 on oil well cement under different temperature conditions.

This study employs Al_2O_3 as an interfacial strengthening modifier. By characterizing Al_2O_3 effects on the pumpability, shear cementation properties, and hydration product evolution of oil well cement, it reveals the intrinsic mechanism by which Al_2O_3 enhances interfacial cementation in oil well cement. The study optimizes the dosage ratio of Al_2O_3 and clarifies its practical engineering application potential as a highly effective interfacial cementation enhancer.



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek: (a) cement wiertniczy klasy G; (b) Al_2O_3 .

Fig. 1. Particle size distribution: (a) G class oil well cement; (b) Al_2O_3 .

W badaniach zastosowano Al_2O_3 jako modyfikator wzmacniający strefę międzyfazową. Poprzez analizę wpływu tego dodatku na pompowalność zaczynu, rozwoju wytrzymałości na ścinanie oraz ewolucję produktów hydratacji cementu wiertniczego, określono mechanizmy odpowiedzialne za poprawę skuteczności cementacji w obszarze międzyfazowym. Dodatkowo zoptymalizowano zawartość Al_2O_3 oraz wskazano jego potencjał aplikacyjny jako efektywnego dodatku poprawiającego właściwości uszczelniające w warunkach inżynierskich.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach zastosowano cement wiertniczy klasy G typu Sichuan Jiahua, wyprodukowany zgodnie z wymaganiami normy API PR 10-A. Skład chemiczny oraz udział procentowy poszczególnych składników tego cementu przedstawiono w tabelicy 1, natomiast skład fazowy zaprezentowano w tabelicy 2. Zakres wielkości ziaren cementu wiertniczego Jiahua klasy G wynosi od 1 μm do 100 μm , a mediana rozkładu wielkości cząstek [D_{50}] wynosi 15,0 μm .

Cząstki Al_2O_3 koncentrują się w przedziale od 1 μm do 22 μm , przy czym ich mediana [D_{50}] wynosi 7,6 μm , co oznacza, że są one drobniejsze od cząstek cementu klasy G, co zilustrowano na rys. 1.

Ponadto w niniejszych badaniach do kompozytu cementowego wprowadzono dodatki chemiczne, takie jak środek odpieniający [XP-1L], dyspergator [USZ] oraz domieszkę redukującą ilość wody [G33S], natomiast jako konwencjonalny dodatek mineralny zastosowano piasek kwarcowy o uziarnieniu 200 mesh [poniżej 74 μm]. Wszystkie cztery dodatki chemiczne zostały dostarczone przez przedsiębiorstwo Henan Weihui Chemical Group.

2.2. Przygotowanie próbek

Składy zaczynów cementowych zastosowanych w niniejszych badaniach przedstawiono w tabelicy 3. Poszczególne składniki były precyzyjnie odważane i przygotowywane zgodnie z wymaganiami

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU WIERTNICZEGO KLASY G.

CHEMICAL COMPOSITION OF G GRADE OIL WELL CEMENT.

Składnik / Constituent	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	MnO_2	Inne / Other
Zawartość, % masowy content, % by mass	22.7	3.39	4.81	65.5	0.9	0.37	1.21	0.09	0.25

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY CEMENTU WIERTNICZEGO KLASY G.

MINERAL COMPONENTS OF CLASS G OIL WELL CEMENT.

Składnik / Constituent	C_3S	C_2S	C_2A	C_4AF
Zawartość, % masowy Content, % by mass	55	32	2	11

2. Materials and methods

2.1. Materials

The cement used in this study is Sichuan Jiahua class G oil well cement produced in accordance with the API PR 10-A standard. The chemical composition and mass percentages of Jiahua class G oil well cement are presented in Table 1, while its phase composition is shown in Table 2. The particle size range of Jiahua class G oil well cement is 1 μm to 100 μm , and the median particle size D_{50} is 15.0 μm . In addition, Al_2O_3 particles are concentrated in the range of 1 μm to 22 μm , with a median particle size D_{50} of 7.6 μm , which is smaller than that of class G oil well cement particles, as illustrated in Fig. 1. Additionally, in this study, defoaming agent [XP-1L], dispersant [USZ], and water-reducing agent [G33S] were incorporated into the cement composite material, with 200-mesh quartz sand serving as the conventional chemical admixture. All four chemical additives were supplied by Henan Weihui Chemical Group.

2.2. Sample preparation

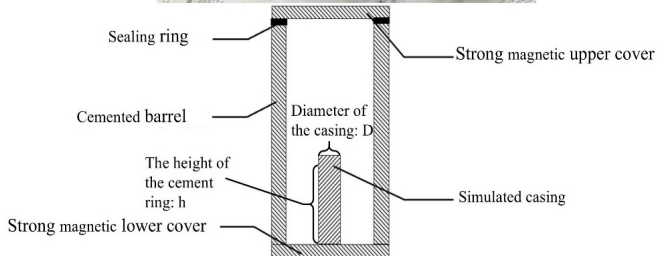
The cement slurry formulations used in this study are shown in Table 3. Each component was precisely weighed and prepared according to API RP 10B-2 standards. Three parallel samples were prepared for each formulation and numbered to ensure data reliability. Cement slurry samples were placed in the apparatus shown

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY ZACZYŃÓW CEMENTOWYCH.

THE CEMENT SLURRY FORMULATION.

Skład zaczynu cementowego / Cement slurry system	A1	A2	A3	A4
Zawartość cementu / Cement content, g	100	100	100	100
Dyspersjator USZ / Dispersing agent USZ, g	0.5	0.5	0.5	0.5
Środek odpieniający XP-1L / Defoaming agent XP-1L, g	0.1	0.1	0.1	0.1
Dodatek przeciwliftracyjny G33S / Fluid loss additive G33S, g	0.5	0.5	0.5	0.5
Al ₂ O ₃ , g	0	1.4	1.8	2.2
Zawartość wody / Water content, g	44	44	44	44
Piasek kwarcowy [150°C] / Quartz sand [150 °C], g	35	35	35	35



Rys. 2. Sposób pomiaru wytrzymałości na ścinanie.

Fig. 2. Interface bonding test sample device diagram.

normy API RP 10B-2. Dla każdego składu sporządzono trzy próbki, które odpowiednio oznaczono w celu zapewnienia wiarygodności uzyskanych wyników.

Próbki zaczynów cementowych umieszczano w aparaturze przedstawionej na rys. 3 w celu symulacji warunków panujących w otworze wiertniczym. Proces dojrzewania prowadzono w temperaturach 60°C, 80°C oraz 150°C przez okres odpowiednio 2, 7 oraz 28 dni. W przypadku układu dojrzewającego w temperaturze 150°C wprowadzono dodatek piasku kwarcowego. Jego główną funkcją było ograniczenie przemian krystalizacyjnych oraz degradacji strukturalnej żel C-S-H w warunkach wysokiej temperatury, co zapobiega spadkowi wytrzymałości kamienia cementowego. Podejście to jest zgodne z powszechnie stosowaną strategią optymalizacji układów cementowych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach (33).

Analizie właściwości poddano kompozycje cementowe o optymalnej zawartości Al₂O₃ oraz próbkę odniesienia.

2.3. Metody

2.3.1. Badanie wytrzymałości na ścinanie

Do badań wykorzystano stanowisko pomiarowe przedstawione na rys. 2. Zacementowany cylinder stalowy wykonano ze stali nie-

in Fig. 3 to simulate downhole conditions. Samples were cured at 60 °C, 80 °C, and 150 °C for 2 days, 7 days, and 28 days, respectively. Quartz sand was added to the 150 °C high-temperature curing system. Its primary function was to inhibit the crystallization transformation and structural degradation of the cement hydration product C-S-H gel at high temperatures, thereby preventing strength decline in the cement stone. This measure aligns with the conventional optimization logic for high-temperature cementing systems (32).

Performance analysis was conducted on cement formulations with optimal Al₂O₃ content and a blank control group.

2.3. Experimental methods

2.3.1. Test method for shear bond strength

The test device as shown in Fig. 2 is used. The cemented steel cylinder is made of 201 stainless steel cylinder, its specification is Φ60×130mm; The casing was made of N80 steel, which is commonly used in oil field cementing, and its specification is Φ25×50mm. The shear bond strength was tested by a pressure tester, and the data of the simulated casing detachment was recorded. The specific data after the test were calculated by the Eq. 1 to obtain the value of the interface bonding strength.

The following formula can be used to calculate the bonding strength of the interface to get the specific value:

$$S = \frac{P}{\pi Dh} \quad [1]$$

where:

S is cementation strength value,

P is the value of the load pressure at which the casing or core disengages,

D is diameter of casing,

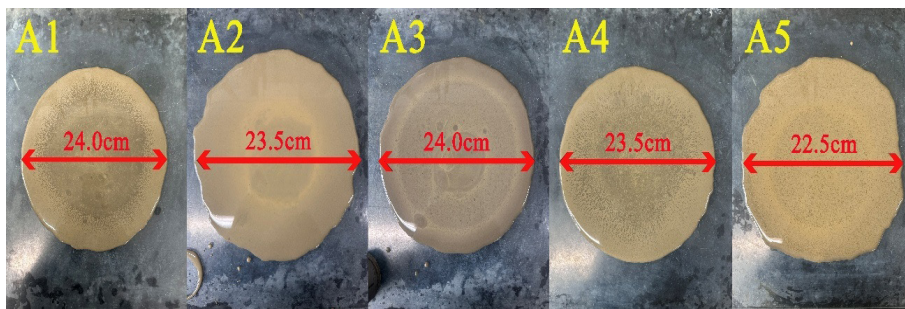
h is the height of the cement ring.

2.3.2. Performance testing of cement slurry

The density, fluidity, water loss, and thickening properties of the cement slurry were determined in accordance with API RP 10B-2 standards, as these properties govern the pumpability of the cement slurry. The thickening time of cement slurry samples was tested using an OWC-9380B high-temperature and high-pressure consistometer, and the water loss was measured with an OWC-9510 high-temperature and high-pressure water loss meter.

2.3.3. X-ray diffraction analysis

The phase composition of hydration products was qualitatively analyzed using an X-ray diffractometer DX-2700B [DanDong HaoYuan, China] with a step rate of 2 °/min, a step size of 0.02 °, and a scanning range of 0–90 °.



Rys. 3. Płynność zaczynu cementacyjnego.

Fig. 3. The fluidity of the cement slurry system.

rdzewnej gatunku 201, o wymiarach $\Phi 60 \times 130$ mm. Rdzeń [rura okładzinowa] wykonano ze stali klasy N80, powszechnie stosowanej w cementowaniu otworów wiertniczych, o wymiarach $\Phi 25 \times 50$ mm. Wytrzymałość strefy kontaktowej na ścinanie określano przy użyciu prasy wytrzymałościowej, rejestrując wartości obciążenia odpowiadające symulowanemu oderwaniu rury okładzinowej od płaszcza cementowego. Uzyskane dane pomiarowe przetwarzano następnie zgodnie z równaniem [1], w celu wyznaczenia wartości wytrzymałości na granicy faz.

Do wyznaczenia wytrzymałości wiązania na granicy faz zastosowano następującą zależność:

$$S = \frac{P}{\pi Dh} \quad [1]$$

gdzie:

S – wytrzymałość wiązania [cementacji] na granicy faz,

P – wartość obciążenia odpowiadająca momentowi oderwania rury okładzinowej lub rdzenia,

D – średnica rury okładzinowej,

h – wysokość pierścienia cementowego.

2.3.2. Właściwości robocze zaczynów cementacyjnych

Gęstość, płynność, filtracja oraz czas gęstnienia zaczynu cementowego wyznaczano zgodnie z wymaganiami normy API RP 10B-2, gdyż parametry te determinują przetłaczalność zaczynu. Czas gęstnienia próbek zaczynu cementowego oznaczano przy użyciu wysokotemperaturowo-wysokociśnieniowego konsystometru OWC-9380B, natomiast filtrację określano z wykorzystaniem aparatu OWC-9510 do pomiaru filtracji w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia.

Table 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNÓW.

SLURRY PERFORMANCE TEST.

Próbka Sample	Płynność Fluidity, cm	Gęstość Density, g/cm ³	Czas gęstnienia 60 °C Thickening time 60 °C, min	Czas gęstnienia 80 °C Thickening time 80 °C, min	Odstój wody 80 °C Water loss 80 °C, ml
A1	24.0	1.90	181	160	47
A2	23.5	1.91	170	155	38
A3	24.0	1.92	165	148	33
A4	23.5	1.92	155	140	32

2.3.4. Thermogravimetric analysis

The hydration products in the cement interfacial transition zone were quantitatively studied using a thermogravimetric analyzer DSC823 [Mettler Toledo, Switzerland]. The test was conducted under a nitrogen atmosphere, with a heating rate of 10 °C/min, and the temperature was raised to 1000 °C.

2.3.5. Scanning electron microscopy

Backscattered electron microscopy [ZEISS Sigma 300, Carl Zeiss, Germany] was used to image the samples of the interfacial transition zone. The grayscale values of the BSE images were analyzed using Image J software, enabling quantitative analysis of the hydration products in the interfacial transition layer.

In this experiment, a scanning electron microscope [SEM, ZEISS EVO/MA 15, Carl Zeiss AG, Germany] was employed to analyze the microstructure of the fracture surface of the set cement.

2.3.7. Mercury intrusion porosimetry

Mercury intrusion porosimetry [MIP, AutoPore V 9600, American Micro Instruments] was used to determine the surface pore structure and pore distribution of cement-based materials.

3. Results and discussion

3.1. Slurry performance

The relationships between the properties of cement slurry: density, fluidity, water loss, and thickening performance and Al_2O_3 content are presented in Figs. 3 and 4.

It can be observed that the flowability of the cement paste in the blank control group was 24 cm. As the Al_2O_3 content increased, the paste flow did not show significant decline. Within the 2.2 % addition range, the cement paste flowability remained above 22 cm, indicating that Al_2O_3 particles did not negatively impact the particle grading or dispersion of the paste within this addition range. Density test results concurrently confirm that the introduction of Al_2O_3 has minimal impact on slurry volume stability. The density variation of the cement slurry remains within 0.02 g/cm³, indicating that the mixture system of Al_2O_3 and cement particles exhibits excellent

2.3.3. Analiza rentgenowska

Skład fazowy produktów hydratacji analizowano jakościowo przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego DX-2700B [DanDong Ha-oYuan, Chiny]. Pomiaru prowadzono przy szybkości skanowania 2°/min, kroku pomiarowym 0,02° oraz w zakresie kątowym 0–90°.

2.3.4. Analiza termograwimetryczna

Ilościową analizę produktów hydratacji w strefie przejściowej na granicy faz przeprowadzono z zastosowaniem analizatora termograwimetrycznego DSC823, [Mettler Toledo, Switzerland]. Badania prowadzono w atmosferze azotu, przy szybkości nagrzewania 10°C/min, do temperatury 1000°C.

2.3.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Obserwacje mikrostruktury strefy przejściowej wykonano z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej z detekcją elektronów wstecznie rozproszonych [BSE] przy użyciu mikroskopu ZEISS Sigma 300 [Carl Zeiss, Niemcy]. Analizę poziomów szarości obrazów BSE przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania ImageJ, co umożliwiło ilościową ocenę produktów hydratacji w strefie przejściowej.

Ponadto mikrostrukturę przełomu stwardniałego zaczynu cementowego analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego [SEM, ZEISS EVO/MA 15, Carl Zeiss, Niemcy].

2.3.7. Porozymetria rtęciowa

Strukturę porowatości oraz rozkład wielkości porów materiałów cementowych określano metodą porozymetrii rtęciowej [MIP] z wykorzystaniem aparatu AutoPore V 9600 [American Micro Instruments].

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Właściwości zaczynu cementowego

Zależności pomiędzy właściwościami zaczynu cementowego, takimi jak gęstość, płynność, filtracja oraz czas gęstnienia, a zawartością Al_2O_3 przedstawiono na rys. 3 i 4.

Stwierdzono, że płynność zaczynu cementowego w próbce odniesienia wynosiła 24 cm. Wraz ze wzrostem zawartości Al_2O_3 nie zaobserwowano istotnego spadku płynności. W analizowanym zakresie dodatku do 2,2% płynność zaczynu utrzymywała się na poziomie powyżej 22 cm, co wskazuje, że cząstki Al_2O_3 nie wpływają negatywnie na uziarnienie ani dyspersję układu w tym zakresie dozowania.

Wyniki badań gęstości potwierdzają jednocześnie, że wprowadzenie Al_2O_3 ma znikomy wpływ na stabilność objętościową zaczynu. Zmiany gęstości nie przekraczały 0,02 g/cm³, co świadczy o wysokiej jednorodności układu zawierającego cząstki Al_2O_3 i cementu.

W temperaturze 80°C filtracja zaczynu cementowego była mniejsza niż 50 ml, co potwierdza, że dodatek Al_2O_3 nie pogarsza zdolności

homogeneity. At 80 °C, cement slurry exhibited water loss below 50 ml, confirming that Al_2O_3 addition did not impair the slurry's filter cake formation capability. It effectively prevented free water permeation into the formation, meeting cementing requirements. Within the 60–80 °C range, all cement slurry systems containing Al_2O_3 exhibited favorable thickening curves, with thickening times differing by no more than 30 minutes from the blank control group. However, at 150 °C, the thickening time was significantly reduced. This may be attributed to high temperatures activating the reactivity of alumina, lowering the activation energy for the reaction, and promoting more complete secondary hydration reactions. This results in the formation of a large amount of high-density, highly cohesive calcium silicate hydrate [C-S-H] gel (33, 24).

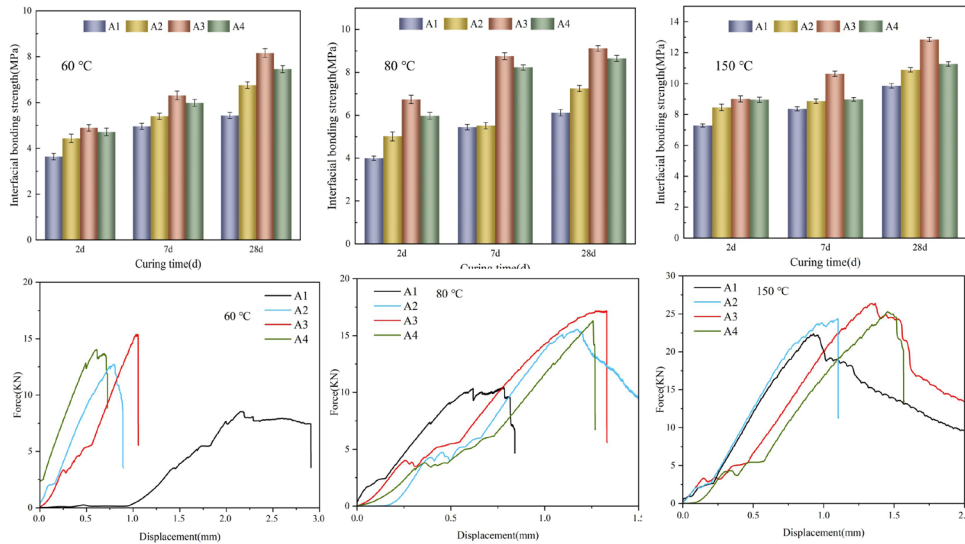
3.2. Shear bond strength of the first interface

The relationship between the shear bond strength of cement and the Al_2O_3 content is shown in Fig. 4. It can be observed that the bond strength of specimens in all systems increases with extended curing time. As the Al_2O_3 dosage increased, the interfacial bond strength of systems A1 to A4 first increased and then decreased. When the Al_2O_3 dosage was less than 1.8 %, the interfacial bond strength increased with the addition of the additive. When the dosage exceeded 1.8 %, the interfacial bond strength began to decrease. Therefore, the optimal Al_2O_3 dosage in this cement paste system is 1.8 %. Elevation of curing temperature accelerates hydration reactions, enhancing bond strength across all groups. After 28 days of curing at 60 °C, 80 °C, and 150 °C, bond strengths reached 8.16 MPa, 9.12 MPa, and 12.85 MPa respectively – representing increases of 50 %, 49 %, and 30 % compared to the control group. Notably, the most significant improvement in shear bond strength was observed after 7 days of curing at 80 °C, with a bond strength of 8.76 MPa, representing a 61 % increase.

Under identical curing durations, the bond strengths of Al_2O_3 -amended systems A2, A3, and A4 consistently exceeded those of the control group A1. This enhancement stems from the formation of C-S-A-H phase upon Al_2O_3 incorporation into the cement paste, which strengthens interfacial interlocking. Calcium silicoaluminate hydrate combines with C-S-H and calcium hydroxide [CH] to form a dense, stacked microstructure that fills pores, thereby enhancing bonding strength (35-37).

3.3. Analysis of hydration products in interfacial transition zone

Fig. 5 displays the XRD patterns of Al_2O_3 bearing cement paste systems at different curing times. The primary crystalline hydration products in the A2, A3, and A4 systems are calcium hydroxide, calcium aluminosilicate hydrate, and poorly crystallized calcium silicate hydrate. As the Al_2O_3 content increases, the peaks for calcium hydroxide and calcium silicate hydrate become significantly more pronounced in the system. However, due to the poor crystallinity of C-S-H, its crystalline peak changes relatively little (38). As curing time increases, the peaks of C-S-H and C-A-S-H gradually intensify. In oil well cement, Al_2O_3 can react with tricalcium silicate



Rys. 4. Wytrzymałość na ścinanie na pierwszej granicy [interfejsie] faz oraz krzywe siła–przemieszczenie.
 Fig. 4. Shear bond strength of the first interface and force-displacement curves.

tworzenia osadu filtracyjnego. Tym samym skutecznie ogranicza migrację wolnej wody do formacji, spełniając wymagania technologiczne procesu cementowania.

W zakresie temperatur 60–80°C wszystkie układy zawierające Al_2O_3 wykazywały korzystne charakterystyki gęstnienia, przy czym czasy gęstnienia różniły się od próbki kontrolnej o nie więcej niż 30 minut. Natomiast w temperaturze 150°C zanotowano istotne skrócenie czasu gęstnienia. Zjawisko to można wiązać z większą reaktywności tlenku glinu w podwyższonej temperaturze, co prowadzi do obniżenia energii aktywacji reakcji i intensyfikacji wtórnych procesów hydratacji. W konsekwencji powstają znaczne ilości zagęszczonego, silnie spójnego żelu C-S-H [uwodnionych krzemianów wapnia] (33,24).

3.2. Wytrzymałość wiązania na ścinanie na pierwszej granicy faz

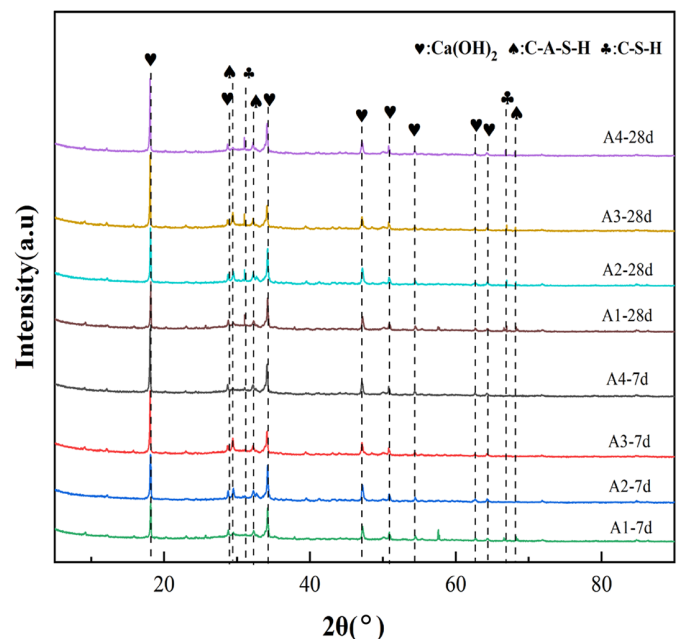
Zależność pomiędzy wytrzymałością wiązania na ścinanie cementu a zawartością Al_2O_3 przedstawiono na rys. 4. Stwierdzono, że we wszystkich analizowanych układach wytrzymałość interfejsu wzrasta wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania. Wraz ze wzrostem dozowania Al_2O_3 wytrzymałość wiązania międzyfazowego [interfejsu] w układach A1–A4 początkowo wzrastała, a następnie ulegała obniżeniu. Dla zawartości Al_2O_3 poniżej 1,8% obserwowano zwiększenie wytrzymałości wraz z dodatkiem modyfikatora, natomiast po przekroczeniu tej wartości następował jej spadek. Oznacza to, że optymalna zawartość Al_2O_3 w analizowanym układzie wynosi 1,8%.

Podwyższenie temperatury dojrzewania przyspiesza przebieg reakcji hydratacji, co skutkuje wzrostem wytrzymałości interfejsu we wszystkich badanych grupach. Po 28 dniach dojrzewania w temperaturach 60°C, 80°C oraz 150°C uzyskano odpowiednio wartości 8,16 MPa, 9,12 MPa oraz 12,85 MPa, co odpowiada wzrostowi o 50%, 49% oraz 30% w stosunku do próbki odniesie-

and dicalcium silicate to form calcium aluminosilicate hydrate (39).

The TG analysis of the A1 and A3 cement paste systems is shown in Fig. 6. Within the temperature range of 80 °C to 150 °C, both A1 and A3 exhibited weight loss, with A3 showing greater mass loss. This is primarily attributed to the removal of free water and bound water from the C-S-H gel. Al_2O_3 possesses a larger specific surface area, thereby adsorbing more water. As the experimental temperature increased, the mass loss observed between 450 °C and 550 °C was primarily attributed to the decomposition of portlandite and C-S-H gel within the samples. The addition of Al_2O_3 resulted in a higher content of C-S-H gel formed

in the sample, leading to a greater weight loss [3.4 %] compared to the A1 sample [2.3 %]. This result clearly confirms that the secondary hydration reactions of Al_2O_3 lead to a higher degree of cement reaction, resulting in increased amounts of portlandite as well as calcium silicate hydrates and calcium aluminosilicate hydrates within the cementitious system. This finding provides closed-loop validation with the prior XRD phase analysis and macroscopic strength test results. Within the 640 °C – 730 °C range, corresponding to the decomposition of carbonates (40, 41), it is noteworthy that the weight loss rate in this interval gradually stabilizes with extended curing age. This phenomenon indicates that once the hydration process approaches completion, Al_2O_3 in the system can suppress the crystalline phase transformation of C-S-H gel into xonotlite under high-temperature conditions (42, 43).



Rys. 5. Dyfraktogramy próbek zaczynów.
 Fig. 5. XRD patterns of cement slurries.

nia. Największą poprawę wytrzymałości odnotowano po 7 dniach dojrzewania w temperaturze 80°C, gdzie osiągnięto wartość 8,76 MPa, co stanowi wzrost o 61%.

Przy jednakowych czasach dojrzewania wytrzymałość wiązania w układach modyfikowanych Al_2O_3 [A2–A4] była każdorazowo wyższa niż w próbce kontrolnej A1. Zjawisko to wynika z tworzenia się fazy C-S-A-H w wyniku wprowadzenia Al_2O_3 do zaczynu cementowego, co prowadzi do wzmocnienia mechanizmu zazębienia na granicy faz. Uwodnione glinokrzemiany wapnia współtworzą wraz z fazą C-S-H oraz wodorotlenkiem wapnia zwartą, warstwową mikrostrukturę, wypełniającą pory i tym samym zwiększającą wytrzymałość interfejsu (35–37).

3.3. Analiza produktów hydratacji w strefie przejściowej

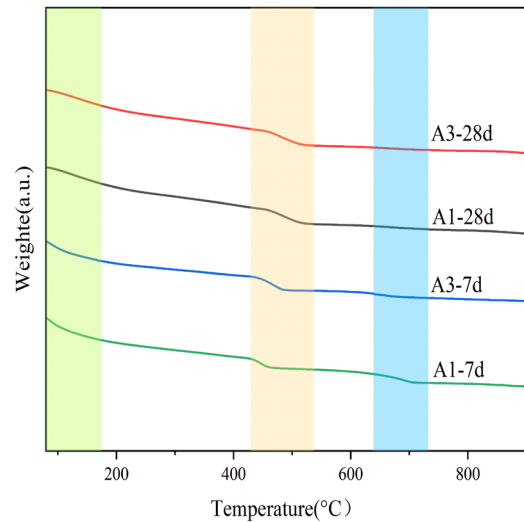
Na rys. 5 przedstawiono dyfraktogramy układów zaczynów cementowych zawierających Al_2O_3 w różnych czasach dojrzewania. Głównymi krystalicznymi produktami hydratacji w układach A2, A3 i A4 są wodorotlenek wapnia, uwodnione glinokrzemiany wapnia [C-A-S-H] oraz słabo wykrystalizowane uwodnione krzemiany wapnia [C-S-H].

Wraz ze wzrostem zawartości Al_2O_3 obserwuje się wyraźne zwiększenie intensywności refleksów odpowiadających wodorotlenkowi wapnia oraz fazie krzemianowej. Ze względu jednak na niską krystaliczność fazy C-S-H zmiany intensywności jej refleksów są stosunkowo niewielkie (38). W miarę wydłużania czasu dojrzewania następuje stopniowy wzrost intensywności refleksów faz C-S-H oraz C-A-S-H.

W cementach wiertniczych Al_2O_3 może reagować z krzemianem trójwapniowym oraz krzemianem dwuwapniowym, prowadząc do powstawania uwodnionych glinokrzemianów wapnia [C-A-S-H] (39).

Analizę termograwimetryczną [TG] układów zaczynów cementowych A1 i A3 przedstawiono na rys. 6. W zakresie temperatur od 80°C do 150°C w obu układach notowano ubytek masy, przy czym dla próbki A3 był on większy. Zjawisko to wynika przede wszystkim z usuwania wody z oraz wody związanej z żelazem C-S-H. Tlenek glinu Al_2O_3 charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą, co sprzyja adsorpcji większej ilości wody.

Wraz ze wzrostem temperatury badania ubytek masy w zakresie 450–550°C przypisano głównie rozkładowi portlandytu oraz żelu C-S-H obecnego w próbkach. Dodatek Al_2O_3 prowadził do zwiększenia ilości tych faz, co skutkowało większym ubytkiem masy w próbce A3 [3,4%] w porównaniu z próbką A1 [2,3%]. Wynik ten jednoznacznie potwierdza, że wtórne reakcje hydratacji Al_2O_3 prowadzą do większego stopnia przereagowania cementu, a przez to większych ilości portlandytu, oraz uwodnionych krzemianów i glinokrzemianów wapnia w układzie cementowym. Uzyskane rezultaty pozostają

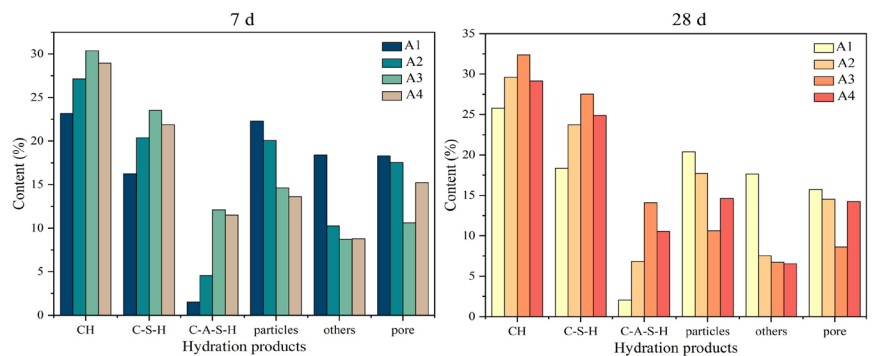


Rys. 6. Analiza termogravimetryczna próbek zaczynów.

Fig. 6. Thermogravimetric analysis of cement slurries.

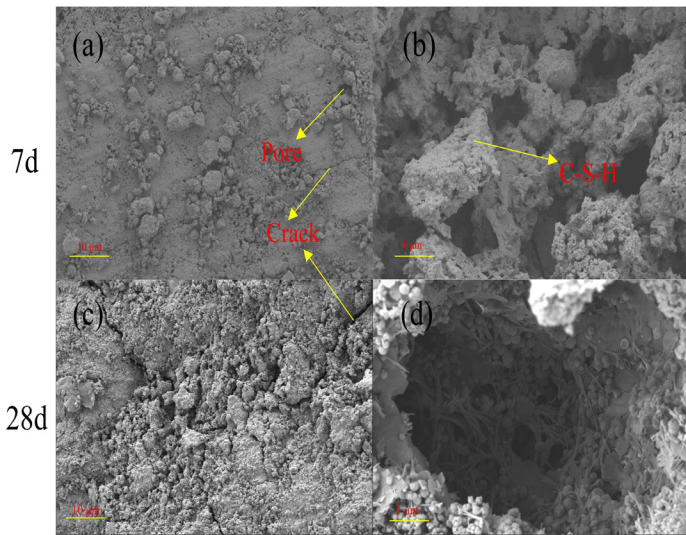
As the quantitative analysis of the hydration products obtained from BSE is shown in Fig. 7. With the increase of Al_2O_3 dosage, the content of CH in the hydration products of the interfacial transition zone gradually increases, from 23.3% in A1 to 30.4% in A3, which is roughly consistent with the test results of the first interface bonding strength. Among them, the CH content in A4 decreases to 29.0%, due to the fact that excessive Al_2O_3 consumes part of the CH.

A3 and A4 have relatively high C-S-H contents, which are 23.5% and 21.9% respectively, with fewer unhydrated cement particles, indicating a higher degree of hydration. As the blank control group, A1 has the highest contents of unhydrated cement particles and pores, which are 23.3% and 18.3% respectively, and macroscopically low interface bonding strength. A3 has the lowest pore content of 10.6%, because the higher contents of C-S-H and C-A-S-H can form a dense packing with CH, reducing the porosity of the interfacial transition zone and thus improving the interface bonding strength (44, 45). As the curing time increases, the hydration reaction becomes more complete, and the secondary hydration of the active alumina continues to progress, continuously generating a large amount of hydration products.



Rys. 7. Ilościowa analiza produktów hydratacji hydratacji w zaczynach cementowych.

Fig. 7. Quantitative analysis of hydration products of cement slurry system.



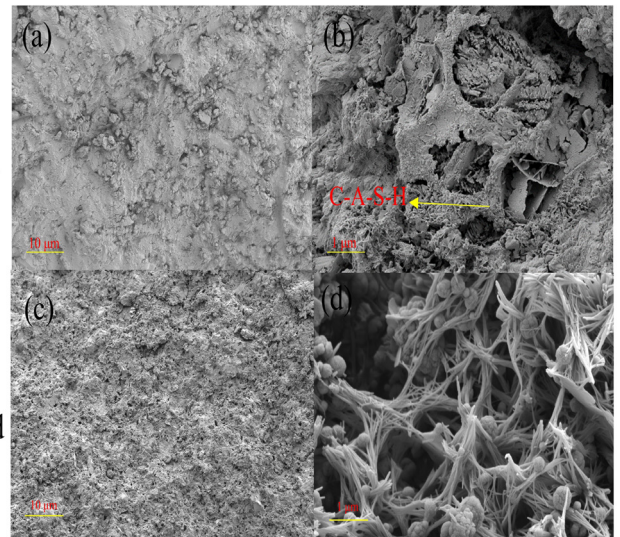
Rys. 8. Mikrostruktura interfejsu rura okładzinowa – zaczyn A1: (a) (c)2 KX; (b) (d) 20 KX.

Fig. 8. Interface microstructure diagram of A1 system: (a) (c)2 KX; (b) (d) 20 KX.

w zgodzie z wcześniejszą analizą fazową XRD oraz wynikami badań wytrzymałościowych.

W zakresie temperatur 640–730°C, odpowiadającym rozkładowi węglanów (40,41), zaobserwowano stopniową stabilizację ubytku masy wraz z wydłużaniem czasu dojrzewania. Zjawisko to wskazuje, że w miarę zbliżania się procesu hydratacji do stanu równowagi obecność Al_2O_3 ogranicza przemiany fazowe żeluz C-S-H w kierunku powstawania xonotlitu w warunkach wysokiej temperatury (42,43).

Jak wynika z ilościowej analizy produktów hydratacji uzyskanej na podstawie obrazów BSE [rys. 7], wraz ze wzrostem zawartości



Rys. 9. Mikrostruktura interfejsu rura okładzinowa – zaczyn A3: (a) (c)2 KX; (b) (d) 20 KX.

Fig. 9. Interface microstructure diagram of A3 system: (a) (c)2 KX; (b) (d) 20 KX

3.4. Analysis of microstructure of the interface transition zone

3.4.1. Interface micro-morphology

Since the shear bonding strength of A3 is superior to that of the other three cement slurries, the formulations of A1 and A3 were selected for micro-morphological analysis, as shown in Figs. 8 and 9.

As can be seen from Figure 8, the interface of the blank control group A1 appears uneven under low-magnification observation, with numerous pores and cracks present at the interface. Under high magnification, the A1 system contains C-S-H structures, but

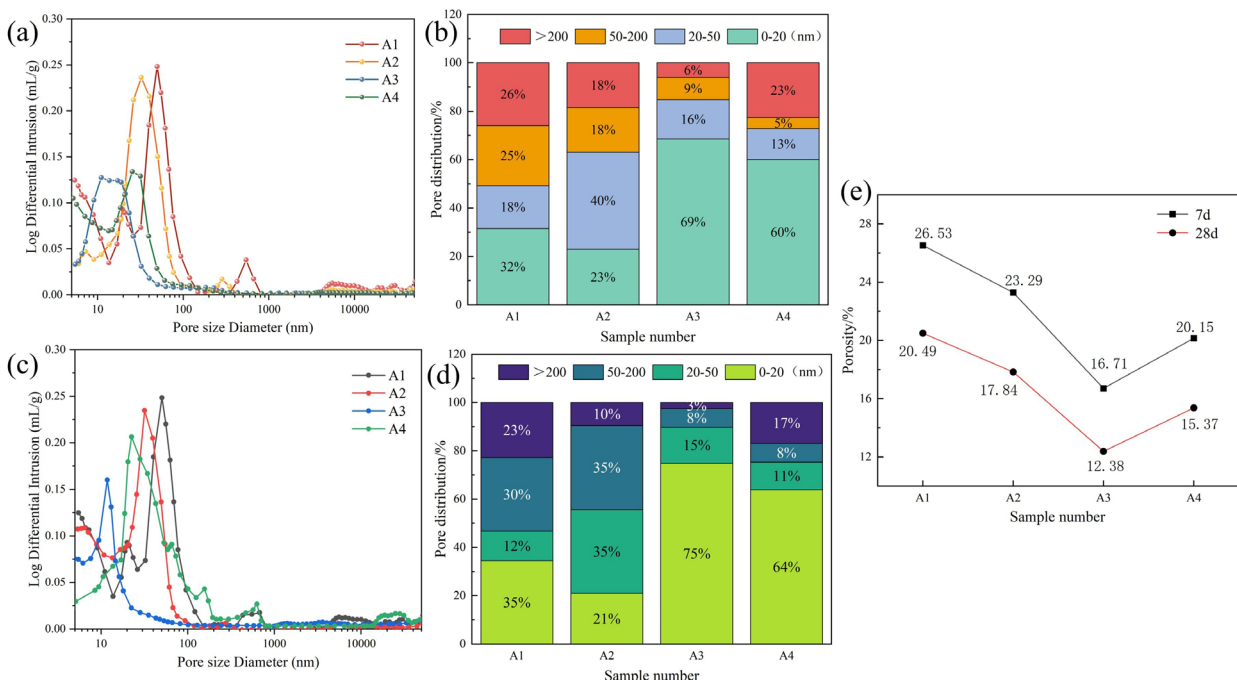


Fig. 10. (a), (b) rozkładu wielkości porów po 7 dniach; (c), (d) rozkład wielkości porów po 28 dniach; (e) porowatość układu zaczynu cementowego.

Fig. 10. (a) (b) 7-day pore size distribution; (c) (d) 28-day pore size distribution; (e) porosity of cement slurry system

Al_2O_3 obserwuje się stopniowy wzrost udziału wodorotlenku wapnia [CH] w produktach hydratacji w strefie przejściowej na granicy faz - z poziomu 23,3% w zaczynie A1 do 30,4% w zaczynie A3, co pozostaje w przybliżeniu zgodne z wynikami badań wytrzymałości wiązania na pierwszej granicy faz. W przypadku układu A4 zawartość CH ulega jednak obniżeniu do 29,0%, co wynika z faktu, że nadmiar Al_2O_3 zużywa część wodorotlenku wapnia.

Zaczyny A3 i A4 charakteryzują się relatywnie wysoką zawartością fazy C-S-H, odpowiednio 23,5% i 21,9%, przy jednocześnie mniejszej ilości niezhydratyzowanych cząstek cementu, co wskazuje na wyższy stopień hydratacji. W próbce referencyjnej A1 odnotowano natomiast najwyższą zawartość niezhydratyzowanych cząstek cementu oraz porów [odpowiednio 23,3% i 18,3%], co koreluje z niższą wytrzymałością wiązania na granicy faz w skali makroskopowej.

Układ A3 wykazuje najniższą porowatość, wynoszącą 10,6%, co wynika z wysokiej zawartości faz C-S-H i C-A-S-H, które wraz z CH tworzą zwartą, gęsto upakowaną mikrostrukturę. Prowadzi to do redukcji porowatości strefy przejściowej oraz poprawy wytrzymałości interfejsu (44,45). Wraz z wydłużaniem czasu dojrzewania proces hydratacji ulega dalszemu zaawansowaniu, a wtórne reakcje aktywnego Al_2O_3 postępują, prowadząc do ciągłego powstawania znacznych ilości produktów hydratacji.

3.4. Analiza mikrostruktury strefy przejściowej na granicy faz

3.4.1. Mikromorfologia interfejsu

Ze względu na fakt, że wytrzymałość wiązania na ścinanie w układzie A3 była wyższa niż w pozostałych trzech zaczynach cementowych, do analizy mikromorfologicznej wybrano układy A1 oraz A3 [rys. 8 i 9].

Jak przedstawiono na rys. 8, interfejs w próbce odniesienia A1 wykazuje nieregularną morfologię w małym powiększeniu, z licznymi porami i mikropęknięciami obecnymi na granicy faz. Przy większym powiększeniu w układzie A1 obserwuje się wprawdzie obecność struktur C-S-H, jednak nie tworzą one zwartego układu, co skutkuje znaczną ilością porów wewnętrznych, a w konsekwencji niską wytrzymałością wiązania międzyfazowego.

Z kolei rys. 9 pokazuje, że interfejs w układzie A3 jest równomierny i zwarty już przy małym powiększeniu, praktycznie bez widocznych porów i spękań. Przy dużym powiększeniu widoczne są płytkowe kryształy CH oraz igielkowo-klastrowe struktury C-S-H, wzajemnie się przeplatające. Obecność znacznych ilości CH zapewnia silnie alkaliczne środowisko, natomiast faza C-A-S-H, występująca w postaci igieł pomiędzy CH i C-S-H, współtworzy gęsto upakowaną mikrostrukturę (34,46). Mikrostruktura ta nie tylko charakteryzuje się wysoką wytrzymałością, lecz również zwiększa opór tarcia na granicy faz.

these fail to form a dense packing, resulting in abundant internal pores and thus low interfacial bonding strength.

In contrast, Figure 9 shows that the interface of A3 is flat under low magnification, with almost no pores or cracks observable. Under high magnification, flaky CH and needle-cluster shaped C-S-H can be seen interweaving with each other. The presence of a large amount of CH provides a strongly alkaline environment, and C-A-S-H in the form of needles among CH and C-S-H, forming a dense packing structure (34,46). This structure not only exhibits high strength but also increases the frictional resistance at the interface.

3.4.2. Analysis of pore size at the interface

MIP testing revealed the pore size distribution relationship of the cured cementitious material, as shown in Fig. 10. It can be observed that the total porosity of the samples decreased after adding Al_2O_3 . This correlates with the shear bond strength data, indicating that lower interfacial porosity leads to higher bond strength at the cement ring interface. Examining the pore size distribution in detail reveals a significant increase in the proportion of pores smaller than 50 nm (47). This phenomenon stems from Al_2O_3 role in activating and directing the cement hydration process. Al_2O_3 promotes the formation of more C-S-H and C-S-A-H gel-like products within the system. These gels effectively fill the primary pores within the cement paste and refine the pore size distribution, ultimately achieving an optimized pore structure. Notably, A4 exhibits an increase in harmful pores. When Al_2O_3 content is excessive, its reaction with CH enters an overconsumption state, reducing C-S-H gel formation. Simultaneously, excess Al_2O_3 particles readily form agglomerates within the system, where micro-pores tend to develop both internally and at the interfaces with the matrix.

4. Conclusion

Research indicates that alumina, as a material with excellent mechanical properties and chemical reactivity, provides an effective technical pathway for optimizing cement slurry performance in cementing systems. This study systematically investigated the regulatory effects of Al_2O_3 on the workability, interfacial bonding strength, and microstructure of oil well cement slurries. The following conclusions can be drawn.

1. Under the conditions of this study, adding 1.8 % Al_2O_3 yields the optimal interfacial bonding enhancement. After 7 days of curing, the interfacial shear bond strength increased by 27 %, 61 %, and 27 % at typical downhole temperatures of 60 °C, 80 °C, and 150 °C, respectively. This aligns well with the setting time requirements in practical cementing operations, demonstrating promising field application prospects.
2. Al_2O_3 particles fill voids in the cement matrix, reducing the porosity and permeability of the cement slurry. This creates a denser, narrower interfacial transition zone, enhancing the integrity of the cement stone and thereby improving interfacial bonding strength.

3.4.2. Analiza rozkładu wielkości porów na granicy faz

Badania porozymetrii ręciowej [MIP] umożliwiły określenie rozkładu wielkości porów w stwardniałym zaczynie cementowym, co przedstawiono na rys. 10. Stwierdzono, że całkowita porowatość próbek ulega zmniejszeniu po wprowadzeniu Al_2O_3 . Zjawisko to koreluje z wynikami badań wytrzymałości wiązania na ścinanie, wskazując, że niższa porowatość strefy międzyfazowej przekłada się na wyższą wytrzymałość połączenia na granicy pierścienia cementowego.

Szczegółowa analiza rozkładu porów wykazała istotny wzrost udziału porów o średnicy mniejszej niż 50 nm (47). Zjawisko to wynika z roli Al_2O_3 jako czynnika aktywującego i ukierunkowującego proces hydratacji cementu. Dodatek Al_2O_3 sprzyja powstawaniu większej ilości żelowych produktów hydratacji typu C-S-H oraz C-A-S-H. Produkty te efektywnie wypełniają pory pierwotne zaczynu cementowego oraz prowadzą do uszczegółowienia rozkładu wielkości porów, co w efekcie skutkuje optymalizacją struktury porowatej.

Należy jednak zauważyć, że w układzie A4 obserwuje się wzrost udziału porów szkodliwych. Przy nadmiernej zawartości Al_2O_3 reakcja z wodorotlenkiem wapnia [CH] przechodzi w stan nadmiernego zużycia, co ogranicza powstawanie żelu C-S-H. Jednocześnie nadmiar cząstek Al_2O_3 sprzyja ich aglomeracji w układzie, co prowadzi do tworzenia mikroporów zarówno wewnątrz tych aglomeratów, jak i na ich granicy z matrycą cementową.

4. Wnioski

Wyniki niniejszych badań wskazują, że tlenek glinu, dzięki swoim korzystnym właściwościom mechanicznym oraz reaktywności chemicznej, stanowi efektywny sposób optymalizacji właściwości zaczynów cementowych stosowanych w cementowaniu otworów wiertniczych. W pracy przeprowadzono systematyczną analizę wpływu Al_2O_3 na urabialność, wytrzymałość interfejsu oraz mikrostrukturę zaczynów cementowych do cementowania otworów naftowych. Na tej podstawie sformułowano następujące wnioski.

1. W warunkach przeprowadzonych badań dodatek 1,8% Al_2O_3 zapewnia optymalne wzmocnienie strefy kontaktowej rura okładzinowa – zaczyn [interfejs]. Po 7 dniach dojrzewania wytrzymałość na ścinanie na granicy faz wzrosła odpowiednio o 27%, 61% oraz 27% dla temperatur 60°C, 80°C i 150°C. Wyniki te są zgodne z wymaganiami czasu wiązania w praktycznych operacjach cementowania i wskazują na duży potencjał aplikacyjny w warunkach polowych.
2. Cząstki Al_2O_3 skutecznie wypełniają pory w matrycy cementowej, co prowadzi do obniżenia porowatości i przepuszczalności zaczynu cementowego. W efekcie powstaje bardziej zwarta i jednorodna strefa przejściowa na granicy faz, co poprawia integralność stwardniałego zaczynu oraz zwiększa wytrzymałość wiązania międzyfazowego.
3. Al_2O_3 uczestniczy w procesie hydratacji cementu, prowadząc do powstawania faz C-A-S-H oraz wspomagając tworzenie

3. Al_2O_3 participates in cement hydration to form C-A-S-H and promotes C-S-H gel formation. The interwoven hydration products create a dense, stacked structure. This structure not only exhibits high strength but also increases frictional resistance at the interface.

Acknowledgments

The author would like to acknowledge the financial support by the National Natural Science Foundation of China [52288101]. All authors also want to acknowledge the scientific assistance of the Center of Functional Materials for Working Fluids of Oil and Gas Field [SWPU, China].

Declaration

The authors declare no conflict of interest.

Date availability

Date will be made availability on request.

Author Contributions

The Detailed roles of each author in the manuscript: Yang Gao: performed the entire experimental work and design, and wrote the initial draft; Zihao Zhao: sorted the experimental data and analyzed experimental results; Ming Li: Led the research project, supervised the whole experimental process, and contributed to the writing and revision of the manuscript; all authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

żelu C-S-H. Produkty hydratacji tworzą wzajemnie przenikającą się, gęsto upakowaną mikrostrukturę, która charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną oraz zwiększoną odpornością na ścinanie dzięki wzrostowi oporu tarcia na granicy faz.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania za wsparcie finansowe Narodowej Fundacji Nauk Przyrodniczych Chin [National Natural Science Foundation of China, grant nr 52288101]. Autorzy dziękują również za wsparcie naukowe Centrum Materiałów Funkcjonalnych dla Płynów Eksploatacyjnych w Górnictwie Nafty i Gazu, Southwest Petroleum University [SWPU], Chiny.

Deklaracja

Autorzy deklarują brak konfliktu interesów.

Dostępność danych

Dane stanowiące podstawę niniejszego opracowania są dostępne u autora korespondencyjnego na uzasadnione żądanie.

Wkład autorów

Yang Gao: koncepcja pracy, projekt eksperymentów, realizacja badań oraz przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu. Zihao Zhao: opracowanie danych eksperymentalnych oraz analiza wyników. Ming Li: kierowanie projektem badawczym, nadzór nad przebiegiem badań oraz udział w opracowaniu i redakcji manuskryptu. Wszyscy autorzy zapoznali się z ostateczną wersją pracy i zaakceptowali ją do publikacji.

Literatura / References

1. Z. Yildirim, H. Guloglu, Macro-Financial Transmission of Global Oil Shocks to BRIC Countries - International Financial (Uncertainty) Conditions Matter. *Energy* **306**, 132297 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132297>
2. E. Agboola, R. Chowdhury, B. Yang, Oil Price Fluctuations and Their Impact on Oil-Exporting Emerging Economies. *Econ. Model.* **132**, 106665 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.econmod.2024.106665>
3. Y. Ju, J. Li, The Empirical Research on the Relationship of China's GDP and Oil-Import. *Adv. Mater. Res.* **485**, 469–472 (2012). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.485.469>
4. Z. Deng, D. Zhou, H. Dong, X. Huang, S. Wei, Z. Kang, Deep Learning for Predicting Porosity in Ultra-Deep Fractured Vuggy Reservoirs from the Shunbei Oilfield in Tarim Basin, China. *Sci. Rep.* **14**, 29605 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-81051-4>
5. Z. Chen, W. Chen, Z. You, S. Wang, X. Liu, D. Wu, R. Deng, Research on Key Technologies of 260 °C/210 MPa Ultra-Deep Logging Equipment. *Appl. Sci.* **14**, 11817 (2024). <https://doi.org/10.3390/app142411817>
6. C. Ma, L. Li, J. Zhang, R. Cheng, G. Wang, Z. Zhang, X. Liu, Research on Performance of High-Temperature High-Density Oil-Based Drilling Fluids. *Proc. Int. Conf. Mater. Chem. Environ. Prot.* (2016).
7. L. Fu, Y. Shao, M. Shao, T. Zhu, X. Li, Z. Yang, J. Zou, M. Fan, K. Liao, Application and Research Progress of CO₂ Stimulation Technology in Unconventional Oil and Gas Reservoirs: A Review and Prospect.

Energy Fuels **37**, 19400–19418 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02945>

8. G. Wang, W. Li, Y. Xiang, Y. Wang, Y. Liu, J. Liu, G. Li, S. Liu, J. Shen, J. Cao, Deepwater Oil and Gas Well Annulus Pressure Management Strategy. *Chem. Technol. Fuels Oils* **60**, 629–638 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10553-024-01721-x>

9. M. Zhao, Field Experiments and Main Understanding of Shale Oil Hydraulic Fracturing. *Front. Earth Sci.* **12**, 1410524 (2024). <https://doi.org/10.3389/feart.2024.1410524>

10. X. Yan, S.T. Ariaratnam, S. Dong, C. Zeng, Horizontal Directional Drilling: State-of-the-Art Review of Theory and Applications. *Tunn. Undergr. Space Technol.* **72**, 162–173 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tust.2017.10.005>

11. Q. Lei, D. Weng, B. Guan, J. Shi, B. Cai, C. He, Q. Sun, R. Huang, Shale Oil and Gas Exploitation in China: Technical Comparison with US and Development Suggestions. *Pet. Explor. Dev.* **50**, 944–954 (2023). [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(23\)60440-9](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(23)60440-9)

12. R.H. Allawi, Geomechanical Model of Ratawi Shale Reservoir. *Int. J. Oil Gas Coal Technol.* **35**, (2024). <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2024.136041>

13. D. Wang, J. Li, W. Lian, J. Zhang, S. Guo, W. Wang, Evolution of Cementing Properties of Wellbore Cement under CO₂ Geological Storage Conditions. *Constr. Build. Mater.* **452**, 138927 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138927>

14. Y. Ye, S. Ma, R. Li, Y. Han, Y. Liu, Bonding Properties and Mechanism of Magnesium Phosphate Cement Mortar-Normal Concrete Interface. *J. Build. Eng.* **85**, 108700 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.108700>

15. L. Li, Y. Wang, P. Yu, S. Zhao, Characterization of Self-Healing in Cement-Based Materials with a Low Water-to-Cement Ratio during Subsequent Hydration. *J. Build. Eng.* **91**, 109553 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.109553>

16. H. Tian, H. Liu, Y. Bu, Z. Chen, S. Guo, Effect of Composite Interface Enhancer on the Cementation Strength of Shale Formation-Cement Ring Interface. *Processes* **12**, 405 (2024). <https://doi.org/10.3390/pr12020405>

17. Z. Zhao, M. Li, Z. Zhang, G. Liu, P. Zhou, C. Guo, S. Liu, Experimental Study on the Factors Affecting Cement Bond Strength at the Second Interface of Oil-Gas Well. *J. Dispersion Sci. Technol.* (2024). <https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2419881>

18. C.-H. Wu, C.-J. Chen, Y.-F. Lin, S.-K. Lin, Improvement of Bond Strength and Durability of Concrete Incorporating High Volumes of Class F Fly Ash. *Adv. Concr. Constr.* **12**, 367–375 (2021). <https://doi.org/10.12989/acc.2021.12.5.367>

19. Z. Jia, Y. Zhang, L. Mo, Influence of Ultrafine Fly Ash and Slag Powder on Microstructure and Properties of Magnesium Potassium Phosphate Cement Paste. *Materials* **17**, 2556 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17112556>

20. S. Scripca, M. Barbuta, Modulul De Elasticitate a Betonului Și Microbetonului Cu Microsilice Sau Cenușă De Termocentrală Și Adaos De Fibre. *Rev. Rom. Mater.* **53**, 149–159 (2023)

21. A. Nazari, S. Riahi, Improvement Compressive Strength of Concrete in Different Curing Media by Al₂O₃ Nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 1183–1191 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.098>

22. J. Zhou, K. Zheng, Z. Liu, F. He, Chemical Effect of Nano-Alumina on Early-Age Hydration of Portland Cement. *Cem. Concr. Res.* **116**, 159–167 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.007>

23. T. Sato, J.J. Beaudoin, Effect of Nano-CaCO₃ on Hydration of Cement Containing Supplementary Cementitious Materials. *Adv. Cem. Res.* **23**, 33–43 (2011). <https://doi.org/10.1680/adcr.9.00016>

24. F.U.A. Shaikh, S.W.M. Supit, Mechanical and Durability Properties of High Volume Fly Ash (HVFA) Concrete Containing Calcium Carbonate (CaCO₃) Nanoparticles. *Constr. Build. Mater.* **70**, 309–321 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.099>

25. T. Meng, Y. Qiang, A. Hu, C. Xu, L. Lin, Effect of Compound Nano-CaCO₃ Addition on Strength Development and Microstructure of Cement-Stabilized Soil in the Marine Environment. *Constr. Build. Mater.* **151**, 775–781 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.016>

26. B. Ma, H. Li, X. Li, J. Mei, Y. Lv, Influence of Nano-TiO₂ on Physical and Hydration Characteristics of Fly Ash-Cement Systems. *Constr. Build. Mater.* **122**, 242–253 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.087>

27. A. Nazari, S. Riahi, The Effects of TiO₂ Nanoparticles on Physical, Thermal and Mechanical Properties of Concrete Using Ground Granulated Blast Furnace Slag as Binder. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 2085–2092 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.070>

28. X. Dong, Z. Duan, Z. Qu, D. Gao, Failure Analysis for the Cement with Radial Cracking in HPHT Wells Based on Stress Intensity Factors. *J. Pet. Sci. Eng.* **179**, 558–564 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.062>
29. O. Omosebi, H. Maheshwari, R. Ahmed, S. Shah, S. Osisanya, S. Hassani, G. DeBruijn, W. Cornell, D. Simon, Degradation of Well Cement in HPHT Acidic Environment: Effects of CO₂ Concentration and Pressure. *Cem. Concr. Compos.* **74**, 54–70 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.09.006>
30. G.L. Golewski, Determination of Fracture Mechanic Parameters of Concretes Based on Cement Matrix Enhanced by Fly Ash and Nano-Silica. *Materials* **17**, 4230 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17174230>
31. Y. Wang, J. Guo, Effect of MgO and Al₂O₃ on High-Temperature Stability Performance of High-Alumina Cement. *Mater. Sci.* **29**, 490–497 (2023). <https://doi.org/10.5755/j02.ms.33912>
32. D. Jiang, L. Zhu, C. Ma, W. Li, W. Xiao, D. Wen, B. Yuan, Effect of Silica Crystalline State on Hydration Products of Tricalcium Silicate at High Temperatures. *ACS Omega* **9**, 25332–25343 (2024). <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03414>
33. J. Yu, S. Sim, H. Song, D. Kim, K. Jang, D. Jeon, S. Cho, J.E. Oh, Examination of Sulfate Resistance of Nano-Alumina Added Ordinary Portland Cement Paste. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* **17**, (2023). <https://doi.org/10.1186/s40069-023-00591-7>
34. P. Eskandari Sabzi, A. Rashidi, S. Sharafinia, S. Davoodi, M. Mansouri Zadeh, A. Roohi, Lightweight Cement Composites Incorporating Novel Graphene-Alumina Nanohybrid for Unconventional Geothermal and Oil Wells. *Constr. Build. Mater.* **501**, 144265 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.144265>
35. J. Wang, S. Ding, F. Du, J. Tang, J. Liao, L. Deng, Z. Hu, J. Liu, Interaction between Calcium Hydroxide and Calcium-Alumino-Silicate-Hydrate on Micromechanical Properties. *Constr. Build. Mater.* **449**, 138321 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138321>
36. E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K. Scrivener, Incorporation of Aluminium in Calcium-Silicate-Hydrates. *Cem. Concr. Res.* **75**, 91–103 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>
37. B. Swathi, R. Vidjeapriya, Stimulation of Calcium (Sodium)-Alumina-Silicate-Hydrate (C(N)-A-S-H) Gel by Nano-Alumina in the Cleaner Production of Agro-Based Alkali-Activated Concrete. *Sustain. Chem. Pharm.* **46**, 102100 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.scp.2025.102100>
38. Q. Zou, Y. Liu, Q. Li, Y. Hu, F. Yan, Z. Chen, Effect of Particle Size and Dosage on Hydration Kinetics of Nano-Alumina-Modified Cement. *Constr. Build. Mater.* **494**, 143283 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.143283>
39. Y. Wang, J. Gao, Effect of MgO and Al₂O₃ on High-Temperature Stability Performance of High-Alumina Cement. *Mater. Sci.* **29**, 490–497 (2023). <https://doi.org/10.5755/j02.ms.33912>
40. T. Yang, H. Zhu, Z. Zhang, X. Gao, C. Zhang, Q. Wu, Effect of Fly Ash Microsphere on the Rheology and Microstructure of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Pastes. *Cem. Concr. Res.* **109**, 198–207 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.008>
41. N. Li, N. Farzadnia, C. Shi, Microstructural Changes in Alkali-Activated Slag Mortars Induced by Accelerated Carbonation. *Cem. Concr. Res.* **100**, 214–226 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.008>
42. T. Dai, T. Liu, B. Qu, C. Fang, S. Zheng, G. Jiang, Reinforcement of Oil Well Cement Composites with Alumina Nanofibers under High Temperature/Pressure Curing Condition: Mechanical and Microstructural Properties. *Constr. Build. Mater.* **364**, 129913 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129913>
43. C.L. Yong, T.H. Tan, H.H. Ghayeb, S. Koting, K.H. Mo, Role of Sulphate-Based Additives on the Early Age Properties of Portland Cement Incorporating Alumina-Rich Ladle Furnace Slag. *Case Stud. Constr. Mater.* **22**, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e04336>
44. C. Zhao, W. Zhou, Q. Zhou, Y. Zhang, H. Liu, G. Sant, X. Liu, L. Guo, M. Bauchy, Precipitation of Calcium-Alumino-Silicate-Hydrate Gels: The Role of the Internal Stress. *J. Chem. Phys.* **153**, (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0010476>
45. X. Liu, Q. Luo, H. Xie, S. Li, J. Zhang, C. Xia, Y. Ding, Y. Chen, R. Gao, Z. Wei, Effect of Calcium Alumina Silicate Hydrate Nano-Seeds on the Hydration of Low Clinker Cement. *J. Build. Eng.* **66**, 105844 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.105844>
46. L.A. Sbia, A. Peyvandi, P. Soroushian, A.M. Balachandra, Optimization of Ultra-High-Performance Concrete with Nano- and Micro-Scale Reinforcement. *Cogent Eng.* **1**, 990673 (2014). <https://doi.org/10.1080/23311916.2014.990673>
47. K. Li, L. Xu, P. Stroeven, C. Shi, Water Permeability of Unsaturated Cementitious Materials: A Review. *Constr. Build. Mater.* **302**, 124168 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124168>