

Николай И. Николаев*

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ
В НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИНАХ**

Пористость цементного камня определяет такие свойства как прочность, проницаемость, устойчивость к воздействию агрессивных пластовых флюидов и т.д. Вид соединений, слагающих цементный камень, последовательность их образования также влияют на поровую структуру камня.

Выполненные нами исследования показывают, что при ближайшем рассмотрении затвердевшая цементная масса представляет собой полимерминеральный искусственный конгломерат, состоящий из аморфной и кристаллической фаз (рис. 1 и 2).



Рис. 1. Аморфная фаза цементного камня. Увеличение 3000×

* Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет) им. Г.В. Плеханова, Санкт-Петербург, Россия

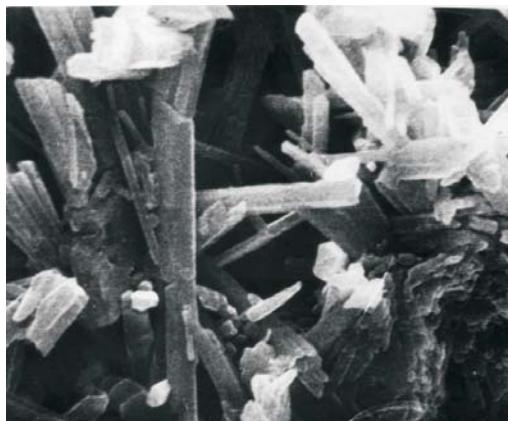


Рис. 2. Кристаллическая фаза цементного камня. Увеличение 5000×

Проведенный рентгено-структурный анализ цементного камня показывает, что кристаллическая фаза продуктов гидратации представлена в основном гексагональными гидроалюминатами кальция, гидросиликатами кальция, а также $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Гидросиликаты кальция (C_3SH_4 , C_2SH) кристаллизуются первым из минералов, когда цементное тесто представляет собой коллоидный гель в заключительной фазе стадии коагуляции.

Идеоморфность очертаний и беспорядочная ориентировка в пространстве подавляющего большинства кристаллов гидросиликатов кальция, образующихся при твердении цементного теста с $\text{В/Ц} = 0,5$ и более (рис. 3), свидетельствуют об их зарождении в условиях свободного пространства и застойной среды. Относительная близость размеров кристаллических индивидов при одинаковых условиях питания указывает на почти одновременное их зарождение по всему объему цементной суспензии.



Рис. 3. Идеоморфность очертаний и беспорядочная ориентировка в пространстве кристаллов гидросиликатов кальция. Увеличение 3000×

Последующее разрастание беспорядочно ориентированных в пространстве кристаллов способствует появлению контактов между отдельными индивидами и формированию трехмерного кристаллического скелета в рамках коллоидной системы цементного теста.

Известно [1], что в процессе формирования кристаллизационной структуры цементного камня в нем образуется два вида пор: поры геля и макрокапилляры (рис. 4 и 5).

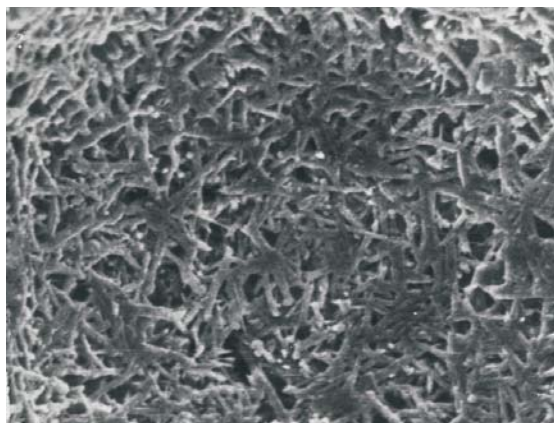


Рис. 4. Поры геля. Увеличение 4000×

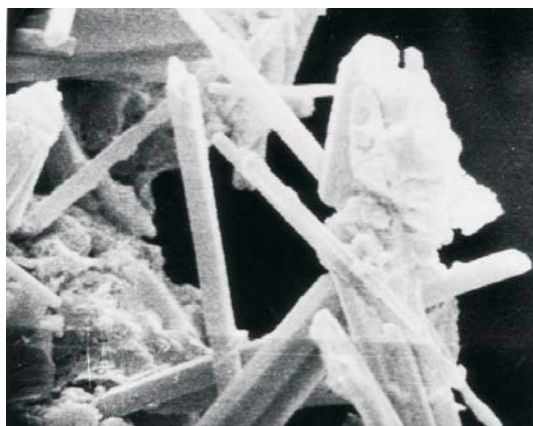


Рис. 5. Макрокапилляры. Увеличение 6000×

На дифференциальной кривой распределения пор по радиусам наблюдается два пика, из которых один соответствует порам геля ($r = 18\text{--}40 \text{ \AA}$), а другой – макрокапиллярам ($r = 1000\text{--}10000 \text{ \AA}$). Макрокапилляры представляют собой капиллярные поры и крупные поры (пустоты). При этом положение второго пика на дифференциальной кривой определяется в основном значением начального В/Ц.

Крупные поры образуются, главным образом, за счет наличия в цементной суспензии избыточной воды затворения. Поскольку для полной гидратации цементных минералов достаточно $V/C = 0,37 \div 0,4$, то при базовом $V/C = 0,5$ избыточные молекулы воды, находящиеся в цементном тесте в виде отдельных глобул, после завершения стадии кристаллизации связываются кристаллическими и поверхностными силами, а в местах их бывшего скопления образуются крупные пустоты (рис. 6).



Рис. 6. Крупные поры. Увеличение 500×

Прочностные характеристики тампонажного камня являются определяющими при разработке составов цементных смесей и способов цементирования обсадных колонн. Одним из существенных моментов при этом надо считать скорость нарастания механической прочности тампонажного камня в начальные сроки твердения. Прочность тампонажных материалов на разных стадиях твердения является функцией количества вяжущего вещества в объеме образца и обычно выражается аналитически как некая функция объемной концентрации твердой фазы материала V_s и соответствующей пористости V_p , причем $V_s + V_p = 1$ [2].

Несмотря на то, что при рассмотрении вопросов прочности структуры цементного камня в последнее время наметилось несколько различных направлений (А.Ф. Полак, М.Ю. Большин, К. Шиллер, Т. Пауэрс и др.), большинство ученых сходятся во мнении, что все факторы, влияющие на прочность (возраст, водоцементное отношение, удельная поверхность, состав клинкера и т.д.) оказывают это влияние не непосредственно, а через влияние на пористость.

В наиболее общем виде зависимость прочности цементного камня от содержания в нем отдельных компонентов может быть представлена уравнением Фере [3]

$$\sigma = k \frac{V_u}{V_u + V_{H_2O} + V_g},$$

где:

k — некая константа,
 V_u, V_{H_2O}, V_g — абсолютные объемы цемента, воды и вовлеченного воздуха.

Так как объем воздуха $V_в$, вовлеченного в цементный раствор при приготовлении смеси можно свести к минимуму соблюдением определенных технологических мероприятий, например, виброобработка, то, как видно из уравнения единственным показателем, позволяющим увеличить прочность цементного камня, является снижение доли воды затворения (V_{H_2O}) при приготовлении раствора.

Проведенные электронно-микроскопические исследования поровой структуры цементного камня с низким содержанием дисперсионной среды ($B/C \leq 0,4$), показали существенное отличие от структуры камня, полученного из стандартного цементного раствора с $B/C = 0,5$.

Анализ результатов этих исследований показывает резкое снижение доли макропор в общей структуре порового пространства (рис. 7)

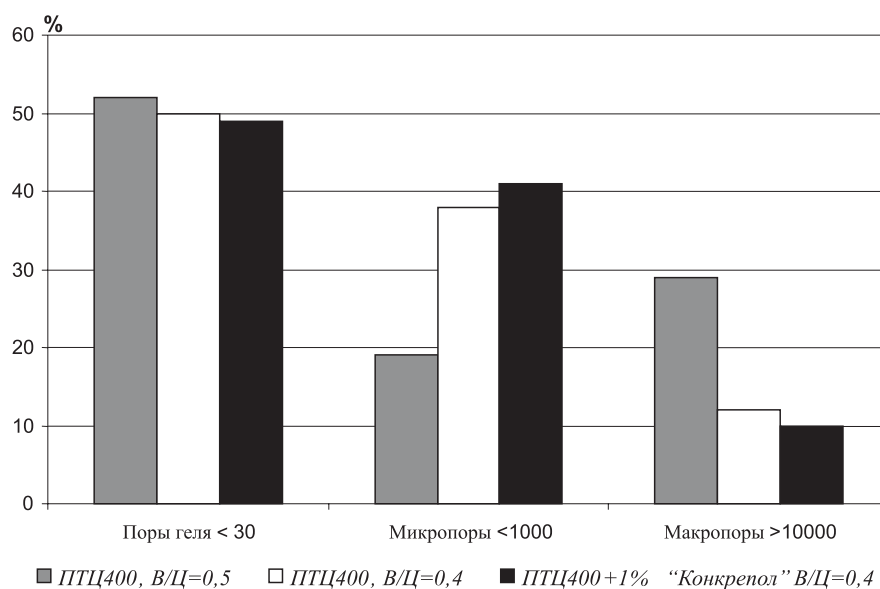


Рис. 7. Гистограмма распределения пор по размерам в объеме цементного камня

Так, при относительном постоянстве гелевой пористости (50–55%) в базовом образце ($B/C = 0,5$) и в контрольном ($B/C = 0,4$), существенно возросло число микропор (с 20–25% до 35–40%) и уменьшилось количество пор с радиусом более 1000 Å (с 20–30% до 10–15%). При этом суммарная пористость контрольного образца ($B/C = 0,4$) также снизилась весьма существенно (с 42% до 27%) по отношению к базовому.

Указанные метаморфозы объясняются тем, что при недостатке, или при критически малом количестве растворителя (воды) в цементной суспензии ($B/C = 0,4$) гидратация силикатов кальция происходит более активно. При этом первичные новообразования образуют более плотный кристаллический каркас, на котором формируется кристаллическая решетка из гидроалюминатов и $Ca(OH)_2$ без видимых признаков скопления излишних молекул воды (глобул).

Это, в свою очередь, объясняет снижение процентного содержания макропор, а также общее уменьшение пористости при уменьшении водоцементного отношения в тампонажном растворе.

В таблице 1 приведены результаты исследований микроструктуры цементного камня в зависимости от возраста и условий твердения.

Таблица 1

Результаты исследования поровой структуры цементного камня. Температура твердения +21°C

No. п/п	Время твердения, сутки	Плотность цем. камня, ρ (10^3 кг/м ³)	Пористость, n	Распределение пор по радиусам [%]		
				до 30 Å	30–1000 Å	1000–10 000 Å
Базовый портландцемент (В/Ц = 0,5)						
1	3	1,67	0,45			
2	7	1,75	0,38	52	19	29
3	14	1,79	0,31			
4	28	1,85	0,28			
Базовый портландцемент (В/Ц = 0,4)						
5	3	2,05	0,32	50	38	12
6	7	2,08	0,26			
7	14	2,12	0,2			
8	28	2,15	0,19			
Полимерцементный камень (В/Ц = 0,4)						
9	3	2,06	0,3	49	41	10
10	7	2,1	0,22			
11	14	2,15	0,18			
12	28	2,16	0,17			

Их анализ показывает, что общая пористость тампонажного камня с пониженным содержанием дисперсионной среды (В/Ц = 0,4), твердеющего 3, 7, 14 и 28 суток в 1,4; 1,46; 1,55; 1,47 раза меньше пористости базовых образцов (В/Ц = 0,5). Введение в состав цемента 0,8% «Конкрепола» уменьшает пористость в 1,5; 1,73; 1,72; 1,65 раза соответственно.

Кроме того, доля макропор в общей поровой структуре цементного камня при уменьшении В/Ц с 0,5 до 0,4 снижается в 2,4 раза, а при наличии в составе полимерной добавки в 2,9 раза. Таким образом, тампонажный камень с добавкой 0,8% «Конкрепола» и пониженным содержанием дисперсионной среды (В/Ц=0,4) при низких температурах обладает улучшенной поровой текстурой и, соответственно, пониженной проницаемостью по сравнению с базовым портландцементным камнем.

ВЫВОДЫ

1. Несмотря на всю сложность идентификации промежуточных звеньев продуктов гидратации портландцемента можно считать доказанным, что прочность цементного камня определяется наличие в его структуре нитевидных форм гидросиликата кальция (C_3SH , C_2SH).
2. Тампонажный камень представляет собой композиционный материал, кристаллический каркас которого формируют ионные разности трехкальциевого гидросиликата (C_3SH), а роль связи выполняют все остальные кристаллические и аморфные формы более поздних минералов цементной композиции.
3. Пониженное содержание дисперсионной среды в цементном растворе ($B/C = 0,4$) уменьшает долю макропор в общей структуре порового пространства цементного камня в 2,4 раза по сравнению с базовыми образцами ($B/C = 0,5$).
4. Уменьшение водоцементного отношения (B/C) с 0,5 до 0,4 снижает суммарную пористость цементного камня с 42 до 27%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Данюшевский В.С., Джабаров К.А.: *Три вида пор в цементном камне*. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, т. X, 1974, No. 2, 354–357
- [2] Дедусенко Т.Я., Иванников В.И., Липкес М.И.: *Буровые растворы с малым содержанием твердой фазы*. Недра 1995, 160
- [3] Данюшевский В.С., Алиев Р.М., Толстых И.Ф.: *Справочное руководство по тампонажным материалам*. М., Недра 1984, 373