

УДК 691.545:539.2

## ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

С. Янь, Ш. Янь, Ц. Тан, С. Ван

Юго-Западный университет нефти, 610500 Чэнду, Китай

E-mails: yansm843@163.com, 1101961366@qq.com, 935183922@qq.com, 2353281044@qq.com

Исследовано влияние графена — пластического материала, обладающего высокой прочностью на растяжение и используемого для упрочнения цементных растворов, на механические свойства цементного раствора и затвердевший цемент. Рассматривался раствор с массовой долей графена, равной 0,02 %. Показано, что добавление графена приводит к уменьшению вязкости раствора и незначительному изменению фильтрации и времени загустения цементного раствора. В результате исследования трехосного сжатия установлено, что при добавлении графена модуль упругости цемента увеличивается с 5087,6 до 6983,2 МПа, прочность на сжатие увеличивается на 60,98 %, время релаксации деформаций уменьшается. С использованием электронного микроскопа проведен структурный анализ затвердевшего цемента. Показано, что кристаллы кремния в нем имеют регулярную форму, а число пор незначительно. Следовательно, добавление графена в цементный раствор позволяет существенно улучшить свойства цемента.

**Ключевые слова:** графен, цемент, цементирование скважин, модуль упругости, прочность на сжатие.

DOI: 10.15372/PMTF20200610

**Введение.** Для обеспечения герметизации пластовых флюидов и долгосрочной работы нефтяных и газовых скважин при цементировании скважин используется портландцемент [1–4]. По мере увеличения давления с увеличением глубины скважины и вследствие интенсификации работы скважин (гидроразрыв, подкисление) характер сил, действующих на цемент, усложняется [5–7]. Избыточное давление и частое изменение напряжений приводят к растрескиванию, усадке затвердевшего раствора и образованию кольцевых микрозон, в результате чего происходит миграция газа и образуется затрубное пространство, в котором действует давление.

Для улучшения механических свойств затвердевшего цемента, в частности для сохранения его целостности при высоком циклическом давлении, в цементующий раствор вводятся различные армирующие и упрочняющие материалы [8–12], например графен — двумерный сотовый углеродный наноматериал, состоящий из атомов углерода. Теоретическое значение модуля упругости графена находится в диапазоне  $0,95 \div 1,10$  ТПа, а прочность на разрыв превышает 100 ГПа [13, 14]. Прочность и гибкость графена существенно больше, чем у традиционных армирующих материалов, например у полимерных волокон [15, 16].

Широко используемым способом улучшения механических свойств цементующих растворов является добавление в них небольшого количества графена [17–20]. В рабо-

те [21] отмечается, что при добавлении в цементный раствор оксида графена (массовая доля  $\varphi = 0,05$  %), полученного способом химической очистки, прочность на изгиб и сжатие затвердевшего цемента увеличиваются на 41–59 % и 15–33 % соответственно [22]. В работе [22] исследованы механические свойства цементного раствора при добавлении в него восстановленного оксида графена. В [23] изучены свойства цементного раствора при добавлении в него графена, полученного путем электрохимического расслоения графитовой фольги. При добавлении в раствор такого графена происходила его однородная дисперсия без специальной обработки или использования поверхностно-активных веществ.

В экспериментах, описываемых в данной работе, диспергирование графена осуществляется с помощью ультразвука, а исходный полимерный восстановитель фильтрата в цементном растворе используется для суспензирования с целью изучения влияния графена на свойства цементного раствора G-класса, в том числе механические.

**1. Материалы и методы экспериментального исследования.** Ниже описываются состав и свойства цементных растворов, которые использовались при проведении экспериментальных исследований.

1.1. *Материалы.* Графен (чистота не менее 97 %, число слоев не более 10) произведен фирмой Chengdu Organic Chemistry Co, Ltd. Портландцемент класса G (JHG) для нефтяных скважин соответствует стандарту Spec 101A Американского института нефти и произведен компанией Leshan Jiahua Special Cement Co, Ltd. Восстановитель фильтрата BS100L-G и замедлитель твердения цемента BS200G изготовлены фирмой Sichuan Hongsheng petroleum engineering technology service Co, Ltd, кварцевый песок (QS) и микрокремнезем (MS) — фирмой Chuan Feng Chemical Engineering Co, Ltd.

1.2. *Приготовление цементного раствора, содержащего графен.* Была приготовлена суспензия графена, добавлены другие вещества. В результате перемешивания получен цементный раствор, соответствующий стандарту RP 10B-2-2013 Американского института нефти. Цементный раствор без добавления графена имел плотность  $1,90 \text{ г/см}^3$  и следующий состав: JHG (500 г) + QS (210 г) + MS (25 г) + BS100L-G (15 г) + BS200G (2,5 г) +  $\text{H}_2\text{O}$  (322,7 г).

1.3. *Определение механических свойств и микроструктуры цемента.* Цементный раствор выдерживался в камере DFC-0720 в течение трех дней при температуре  $90^\circ\text{C}$  и давлении 21 МПа. Механические свойства затвердевшего цемента исследовались при всестороннем давлении 21 МПа и скорости нагружения  $0,1 \text{ кН/с}$  на испытательной машине RTR-1000 производства компании GCTS.

Получены зависимости дифференциальных напряжений  $S_d$  от дифференциальных деформаций  $E_a$  и построены соответствующие кривые (дифференциальные напряжения — разность осевого давления и всестороннего давления). Коэффициент Пуассона  $\mu$  и модуль упругости  $E_c$  вычислялись по формулам

$$\mu = \frac{hd_l}{\pi dh_a}, \quad E_c = \frac{\Delta P h}{A \Delta h_a},$$

где  $h$  — длина образца;  $d_l$  — окружная деформация;  $d$  — диаметр образца;  $h_a$  — осевая деформация;  $\Delta P$  — приращение нагрузки при упругом деформировании;  $A$  — площадь поперечного сечения образца;  $\Delta h_a$  — приращение осевой деформации при упругом деформировании.

После затвердевания для предотвращения гидратации цемента использовался безводный этанол. Образцы вырезались из затвердевшего цемента, их структура исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа.

**2. Результаты исследования и их обсуждение.** Ниже описываются механические свойства затвердевшего цемента, полученного из цементного раствора, в который добавлен графен.

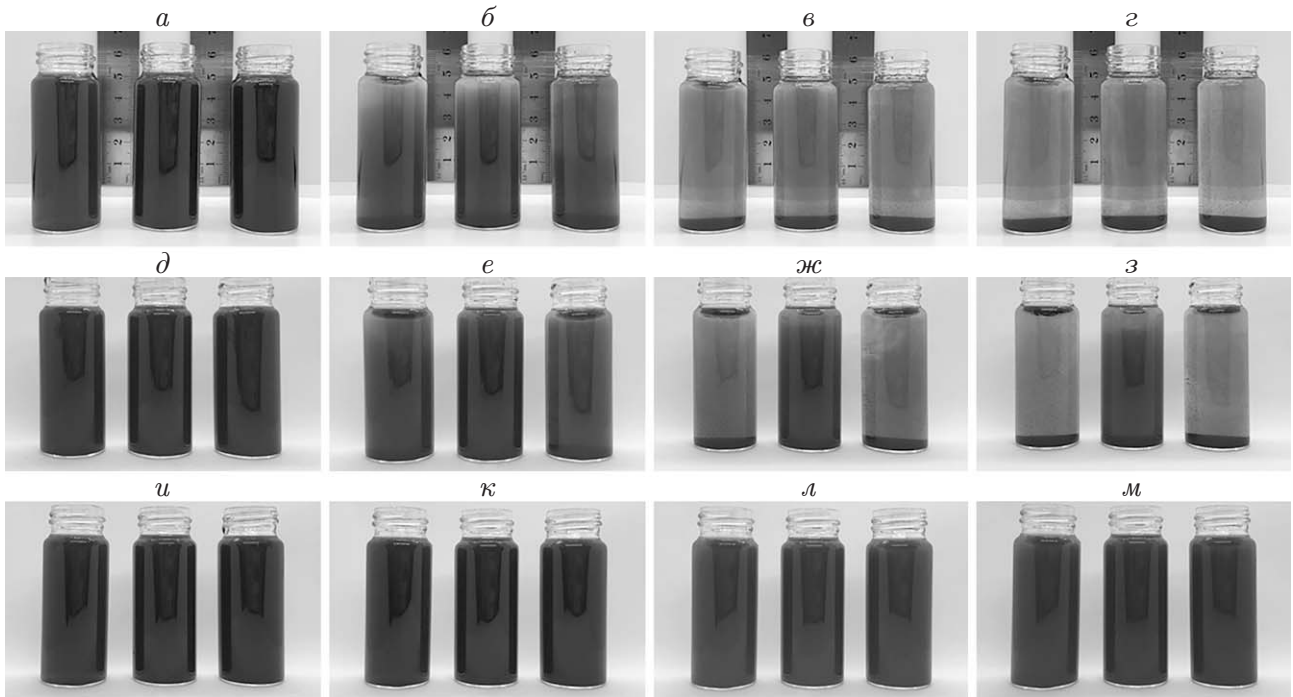


Рис. 1. Дисперсия суспензии графена при различных способах диспергирования: *a–г* — перемешивание в течение 20 мин и отдых в течение 2, 4, 6 ч, *д–з* — ультразвуковое диспергирование в течение 20 мин и отдых в течение 2, 4, 6 ч, *и–м* — добавление раствора BS100L-G ( $\varphi = 1\%$ ), ультразвуковое диспергирование в течение 20 мин и отдых в течение 4, 8, 12 ч; *a, д, и* —  $t = 0$ , *б, е* —  $t = 2$  ч, *в, ж, к* —  $t = 4$  ч, *г, з* —  $t = 6$  ч, *л* —  $t = 8$  ч, *м* —  $t = 12$  ч

2.1. *Диспергирование графеновой суспензии.* Необходимость диспергирования графена ограничивает его применение. Для получения устойчивых однослойных и многослойных суспензий используются ультразвуковое диспергирование и полимерные растворы.

Массовая доля графена, добавлявшегося в воду, составляла  $\varphi = 0,015; 0,030; 0,045\%$ , образцы суспензии графена, полученные в результате диспергирования различными способами, представлены на рис. 1. Видно, что в отсутствие ультразвукового диспергирования в водном растворе наблюдаются существенная агрегация графена и его осадок, при ультразвуковом диспергировании в водном растворе BS100L-G скорость осаждения графена существенно уменьшается и он равномерно перемешивается.

Вследствие наличия межслойных сил графен сложно диспергировать непосредственно в воде, он легко объединяется в кластеры и оседает. В случае если массовая доля графена составляет  $0,03\%$ , скорость агломерации и осаждения при ультразвуковом диспергировании уменьшается. Если при этом использовать раствор BS100L-G, то можно получить равномерно диспергированный графен.

2.2. *Характеристики цементного раствора.* Основные характеристики цементного раствора приведены в таблице ( $K$  — степень загустения цементного раствора). Добавление в раствор графена с массовой долей  $0,02\%$  не оказывает влияния на основные характеристики раствора: объем фильтрата  $V_{FL}$ , концентрацию свободной воды  $R_{FF}$  и время загустения цемента  $t_{100Bc}$ . При добавлении в цементный раствор небольшого количества графена, играющего роль смазки, сопротивление в потоке и степень засорения водоотводящих каналов уменьшаются, при этом реологические свойства и стабильность раствора улучшаются.

Основные характеристики цементных растворов

Образец	Реологические свойства			$V_{FL}$ , мл	$R_{FF}$ , %	$t_{100Bc}$ , мин	
	$T_1$ , °C	$n$	$K$ , Па·с <sup><math>n</math></sup>			$T = 80$ °C	$T = 120$ °C*
Цемент без добавления графена	20	0,9189	0,1957	49	0	184	211
	90	0,9208	0,1081				
Цемент с добавлением графена	20	0,9248	0,1854	52	0	188	217
	90	0,9526	0,0880				

\* При  $T = 120$  °C масса раствора BS200G была увеличена до 5 г.

Адсорбция и инкапсуляция графена влияют на гидратацию цементного раствора, при этом незначительно увеличивается время его загустения.

2.3. *Анализ зависимости напряжений от деформаций.* Механические свойства затвердевшего цемента с различным количеством добавленного графена исследовались на испытательной машине RTR-1000. Кривые напряжение  $S_d$  — деформация  $E_a$  представлены на рис. 2, 3. Характеристики цемента без добавления графена имели следующие значения: коэффициент Пуассона  $\mu = 0,013$ , модуль упругости  $E_c = 5087,6$  МПа, сопротивление сжатию  $\sigma_{сж} = 30,5$  МПа. Значения характеристик цемента, содержащего графен ( $\varphi = 0,02$  %), равны  $\mu = 0,211$ ,  $E_c = 6983,2$  МПа,  $\sigma_{сж} = 49,1$  МПа. При добавлении графена коэффициент Пуассона и модуль упругости затвердевшего цемента увеличиваются, также существенно увеличивается сопротивление сжатию. Так, для цемента, содержащего графен ( $\varphi = 0,02$  %), сопротивление сжатию и модуль упругости увеличиваются на 60,98 и 37,26 % соответственно. Увеличение коэффициента Пуассона, модуля упругости, сопротивления сжатию свидетельствует о том, что при добавлении графена в затвердевшем цементе увеличиваются отношение окружной деформации к осевой, жесткость и предел прочности затвердевшего цемента. Таким образом, для цементирования стенок газовых скважин, находящихся под действием высокого давления, более предпочтительно использовать цемент, содержащий графен.

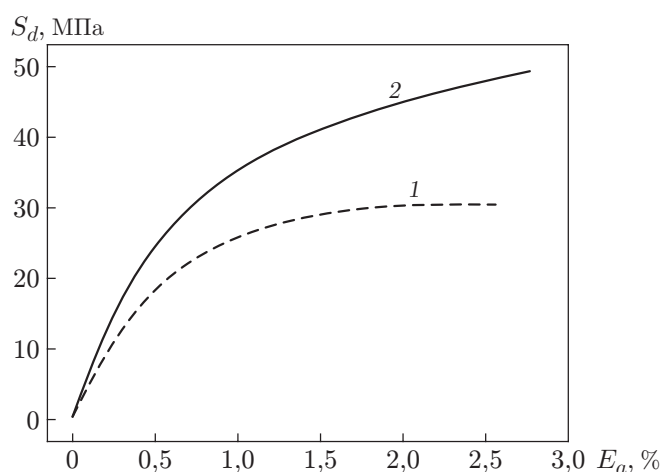


Рис. 2. Диаграмма напряжение — деформация при трехосном нагружении отвердевшего цемента без добавления графена (1) и с добавлением графена ( $\varphi = 0,02$  %) (2)

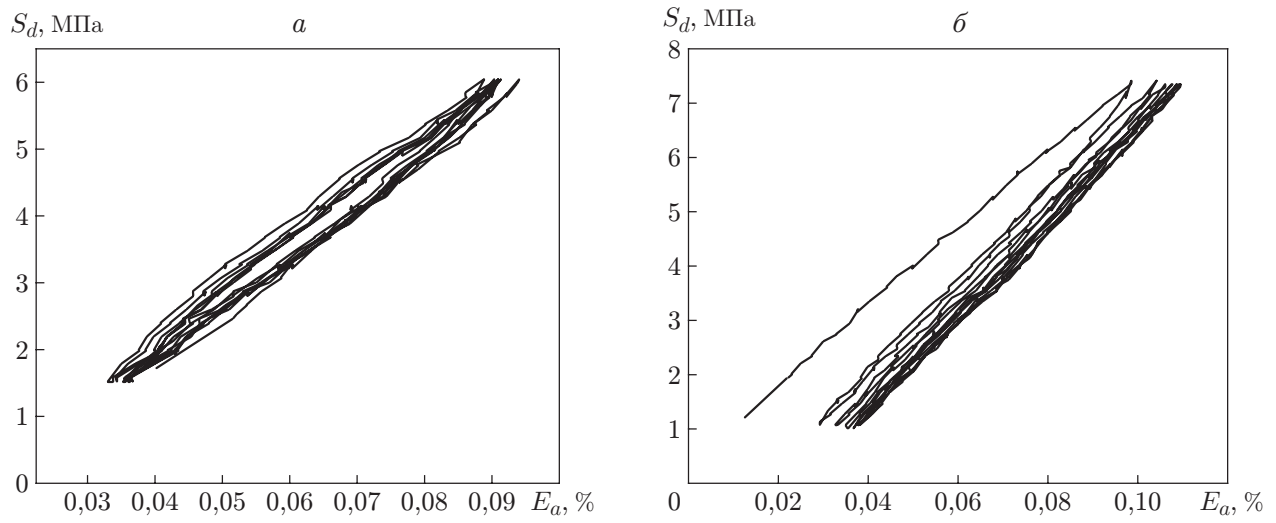


Рис. 3. Диаграммы напряжение — деформация при трехосном циклическом нагружении отвержденного цемента без добавления графена (*а*) и с добавлением графена ( $\varphi = 0,02\%$ ) (*б*)

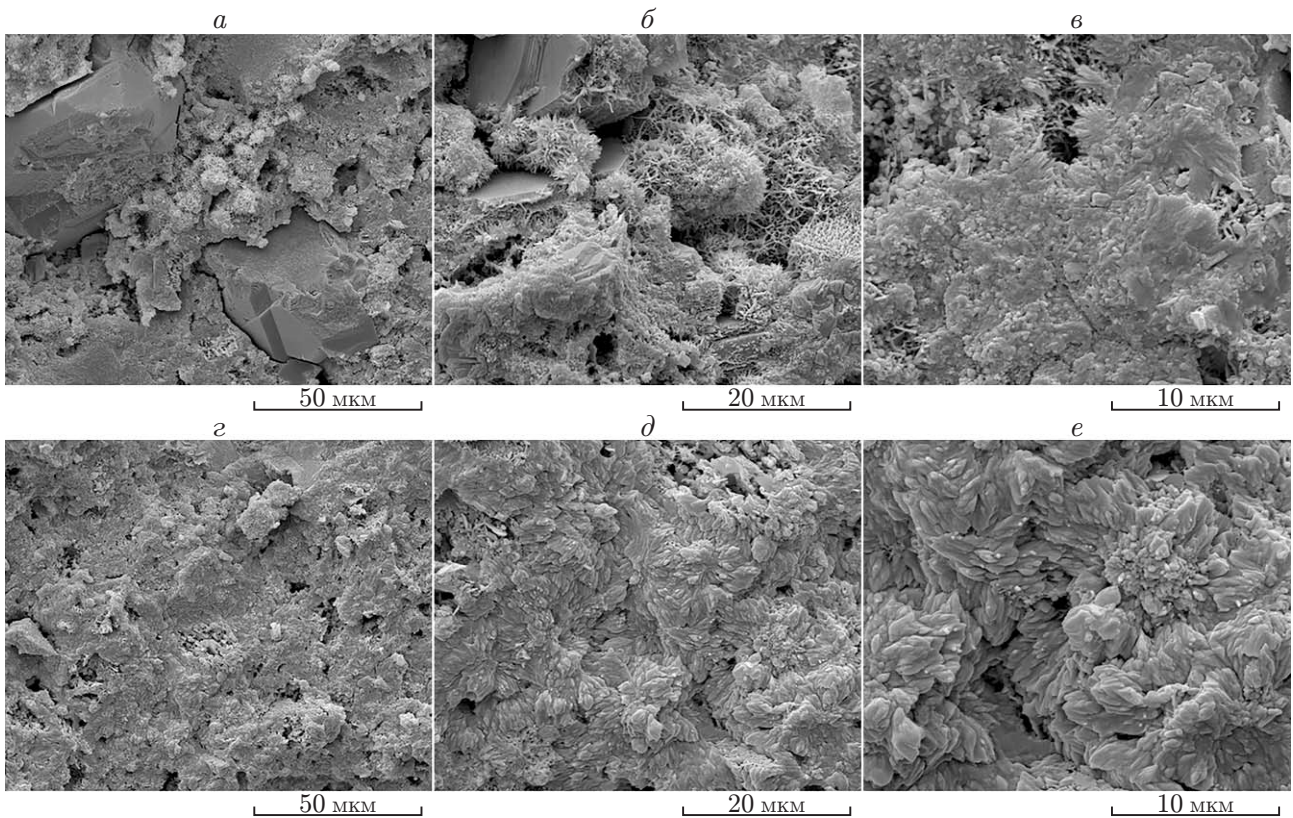


Рис. 4. Структура отвержденного цемента, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа:  
*а-в* — структура цемента без добавления графена, *г-е* — структура цемента, содержащего графен ( $\varphi = 0,02\%$ )

При циклическом нагружении трехосным всесторонним сжатием максимальные деформации цемента без добавления графена и цемента, содержащего графен, равны 0,035 43 и 0,038 00 % соответственно (см. рис. 3). Остаточные деформации цемента без добавления графена меньше остаточных деформаций цемента, содержащего графен. Однако при изменении напряжений в большом диапазоне восстановленная деформация (разность максимальной и остаточной деформаций) цемента, содержащего графен, больше, а упругие свойства лучше, чем у цемента без добавления графена. При циклическом нагружении давлением зависимость напряжения от деформации близка к линейной. Это также свидетельствует о том, что упругие свойства цемента, содержащего графен, лучше.

Микроструктура цемента без добавления графена и цемента, содержащего графен, изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 4). В затвердевшем цементе, не содержащем графен, имеется большое количество трещин и полых кристаллических кластеров. Затвердевший цемент, содержащий графен ( $\varphi = 0,02$  %), является достаточно плотным и имеет регулярную кристаллическую структуру в форме лепестков. Графен способствует образованию регулярных кристаллов в форме цветков или агрегатов продуктов гидратации цемента в форме многогранников. Графен индуцирует образование продуктов гидратации цемента. Полученная в результате структура способствует увеличению прочности затвердевшего цемента.

**Заключение.** Исследовано влияние графена на свойства цемента. Добавление графена несущественно влияет на цементирующие качества раствора: количество фильтрата, определяемое в соответствии со стандартом Американского института нефти, концентрацию свободной жидкости, время загустения, но приводит к увеличению текучести раствора. Добавление графена в небольшом количестве позволяет существенно увеличить прочность на сжатие затвердевшего цемента и улучшить его механические свойства. Кроме того, добавление графена способствует образованию регулярной кристаллической структуры цемента и уменьшению количества трещин, что обеспечивает целостность затвердевшего цемента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nmegbu C. J., Ohazuruike L.** Wellbore instability in oil well drilling: A review // Intern. J. Engng Res. Development. 2014. V. 10, N 5. P. 11–20.
2. **Borosnyói A.** Long term durability performance and mechanical properties of high performance concretes with combined use of supplementary cementing materials // Construct. Build. Materials. 2016. V. 112. P. 307–324.
3. **Nelson E. B.** Well cementing. 2nd ed. / E. B. Nelson, D. Guillot. Sugar Land: Schlumberger, 2006.
4. **Yan S., Wang Y., Wang F., et al.** Synthesis and mechanism study of temperature-resistant fluid loss reducer for oil well cement // Adv. Cement Res. 2017. V. 29, N 5. P. 183–193.
5. **Zhu H. Y., Deng J. G., Zhao J., et al.** Cementing failure of the casing-cement-rock interfaces during hydraulic fracturing // Comput. Concrete. 2014. V. 14, N 1. P. 91–107.
6. **Barreda D., Shahri M. P., Wagner R., King G.** Impact of cyclic pressure loading on well integrity in multi-stage hydraulic fracturing // Proc. of the 6th Unconventional resources technology conf. Tulsa: Amer. Assoc. of Petroleum Geologists, 2018.
7. **Moradi S. S. T., Nikolaev N. I.** Considerations of well cementing materials in high-pressure, high-temperature conditions // Intern. J. Engng. 2016. V. 29, N 9. P. 1214–1218.
8. **Afzal A., Kausar A., Siddiq M.** Technical relevance of polymer/cement/carbon nanotube composite: Opportunities and challenges // Polymer-Plastics Technol. Engng. 2016. V. 55, N 16. P. 1743–1764.

9. **Boehm A., Meininger S., Tesch A., et al.** The mechanical properties of biocompatible apatite bone cement reinforced with chemically activated carbon fibers // *Materials*. 2018. V. 11, N 2. 192.
10. **Dong Q., Huang B., Shu X.** Rubber modified concrete improved by chemically active coating and silane coupling agent // *Construct. Build. Materials*. 2013. V. 48. P. 116–123.
11. **Girgin Z. C., Yildirim M. T.** Usability of basalt fibres in fibre reinforced cement composites // *Materials Structures*. 2015. V. 49, N 8. P. 3309–3319.
12. **Li M., Liu M., Yang Y., et al.** Mechanical properties of oil well cement stone reinforced with hybrid fiber of calcium carbonate whisker and carbon fiber // *Petroleum Explorat. Development*. 2015. V. 42, N 1. P. 104–111.
13. **Rasool H. I., Ophus C., Klug W. S., et al.** Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene // *Nature Comm.* 2013. V. 4, N 1. 2811.
14. **Zhu Y., Murali S., Cai W., et al.** Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications // *Adv. Materials*. 2010. V. 22, N 35. P. 3906–3924.
15. **Jiang J. W., Wang J. S., Li B. W.** Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80, N 11. 113405.
16. **Zandiatahbar A., Lee G. H., An S. J., et al.** Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene // *Nature Comm.* 2014. V. 5. 3186.
17. **Chuah S., Pan Z., Sanjayan J. G., et al.** Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide // *Construct. Build. Materials*. 2014. V. 73. P. 113–124.
18. **Yang H., Cui H., Tang W., et al.** A critical review on research progress of graphene/cement based composites // *Composites. A: Appl. Sci. Manufactur.* 2017. V. 102. P. 273–296.
19. **Gholampour A., Valizadeh Kiamahalleh M., Tran D. N., et al.** From graphene oxide to reduced graphene oxide: impact on the physiochemical and mechanical properties of graphene-cement composites // *ACS Appl. Materials Interfaces*. 2017. V. 9, N 49. P. 43275–43286.
20. **Li G., Zhang L. W.** Microstructure and phase transformation of graphene-cement composites under high temperature // *Composites. Pt B: Engineering*. 2019. V. 166. P. 86–94.
21. **Pan Z., He L., Qiu L., et al.** Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite // *Cement Concrete Composites*. 2015. V. 58. P. 140–147.
22. **Saafi M., Tang L., Fung J., et al.** Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement // *Cement Concrete Res.* 2015. V. 67. P. 292–299.
23. **Krystek M., Pakulski D., Patroniak V., et al.** High-performance graphene-based cementitious composites // *Adv. Sci.* 2019. V. 6, N 9. 1801195.

*Поступила в редакцию 29/VII 2019 г.,  
после доработки — 25/XII 2019 г.  
Принята к публикации 27/VII 2020 г.*