

Łukasz Kut

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Jadwiga Zalewska

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Badania przestrzeni porowej kamieni cementowych za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej

Wstęp

Większość klasycznych metod charakteryzowania porowatości (np. porozymetria rtęciowa) daje jedynie informacje o ogólnej zawartości porów, ale nie daje informacji ani o ich rzeczywistej wielkości, ani o ich rozkładzie przestrzennym. Obrazowanie metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) i metodą elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) wprowadziło znaczny postęp w zrozumieniu mikrostruktury cementów, a niektóre parametry ilościowe – np. udziały fazowe w ogólnej objętości – są dobrze szacowane na podstawie badania szlifów; natomiast parametry takie jak przewodność są całkowicie niedostępne. Niedogodnością obu wymienionych technik jest otrzymywanie informacji dwuwymiarowych, a ponadto próbki cementów do badań metodą mikroskopii elektronowej muszą mieć małą średnicę (co powoduje

nieodwracalne zmiany w strukturze porowej – w szczególności zanikanie porów).

Metoda mikrotomografii rentgenowskiej (micro-CT) jest nieniszcząca techniką obrazowania, która umożliwia wizualizację właściwości wewnętrznych w obrębie obiektów – takich jak np. skały i cementy. Metoda ta jest stosowana zarówno do jakościowej wizualizacji wewnętrznych własności materiałów, jak również do pozyskiwania danych ilościowych. Micro-CT polega na zapisywaniu projekcji promieniowania X badanej próbki pod różnymi kątami. Wizualizowanym parametrem jest współczynnik atenuacji liniowej, który zależy od energii promieniowania X, liczby atomowej oraz gęstości badanej próbki. Im większa jest ilość projekcji, tym wyższa dokładność rekonstrukcji badanej objętości.

Badania laboratoryjne

Przedmiotem badań była analiza metodą mikrotomografii rentgenowskiej 12 próbek kamieni cementowych, zgrupowanych w cztery serie, różniące się składem. Do sporządzenia próbek wykorzystano różne rodzaje cementów, które przygotowano na wodzie wodociągowej, przy stosunku wody do cementu w/c w zakresie 0,36÷0,67.

Z kamieni cementowych wycięte zostały cylindryczne próbki o średnicy 1 cm, które następnie skanowano z użyciem mikrotomografu rentgenowskiego Benchtop 160Xi CT. Skanowanie odbywało się zawsze w tej samej odległości od źródła promieniowania rentgenowskiego i przy tych samych parametrach lampy, co zapewniło tą

samą rozdzielczość obrazów. Dla każdego z uzyskanych obrazów do analizy wytypowano ten sam obszar próbki, w kształcie prostopadłościanu. Pomiędzy dwoma akwizycjami tomograficznymi próbka była przechowywana w wodzie.

Celem badań była obserwacja zmian zachodzących w strukturze porowej kamieni cementowych pomiędzy 14 a 28 dniem od momentu sporządzenia zaczynów i dostarczenie ilościowych informacji uzyskanych z danych mikrotomograficznych, o budowie sieci porowej i wszystkich połączonych przestrzeniach porowych próbek.

Poniżej przedstawiono wyniki badań odwzorowania 3D sieci porowej kamieni cementowych i jej zmian w czasie.

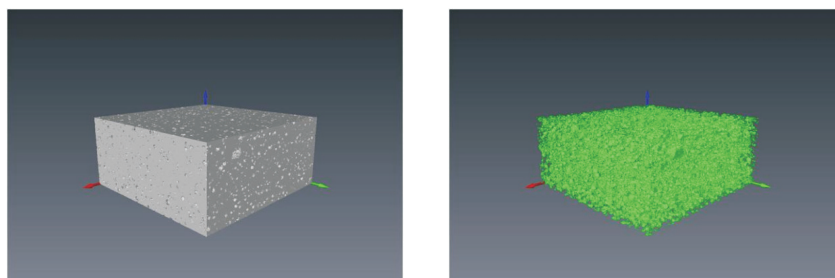
Lp.	Skład zaczynu cementowego		Temperatura utwardzania próbki [°C]	Gęstość [g/cm ³]	Współczynnik porowatości	
	składniki	zawartość [%]			K _{p14}	K _{p28}
1.	Woda wodociągowa w/c Bentopol bwow Odpianiacz Uplynniacz Antyfiltrat Lateks Stabilizator NaCl bwow Mikrocement Mikrosfery Cement G	0,6 0,3 1,0 0,3 0,3 10,0 2,0 10,0 10,0 20,0 100,0	60	1,50	23,8	22,8
2.	Woda wodociągowa w/c Bentopol bwow Odpianiacz Uplynniacz Antyfiltrat Lateks NaCl bwow Mikrocement Mikrosfery Cement G	0,67 0,3 1,0 0,3 0,8 0,4 20,0 10,0 20,0 100,0	60	1,55	16,4	14,7
3.	Woda wodociągowa w/c Bentopol bwow Odpianiacz Uplynniacz Antyfiltrat Lateks NaCl bwow Mikrocement Mikrosfery Cement G	0,6 0,3 1,0 0,3 0,3 0,2 10,0 10,0 15,0 100,0	60	1,56	14,6	7,7
4.	Woda wodociągowa w/c Bentopol bwow Odpianiacz Uplynniacz Antyfiltrat Lateks NaCl bwow Mikrocement Mikrosfery Cement G	0,67 0,3 1,0 0,3 0,6 0,2 20,0 10,0 15,0 100,0	60	1,61	8,3	8,2
5.	Woda wodociągowa w/c Odpianiacz Uplynniacz Antyfiltrat Stabilizator Lateks Mikrocement CEMPLAST Dodatek spęczniający	0,52 1,0 0,2 0,2 2,0 10,0 20,0 100,0 0,3	40	1,75	4,3	6,8
6.	Woda wodociągowa w/c Odpianiacz Uplynniacz Antyfiltrat Stabilizator Lateks Mikrocement Cement 32,5 Dodatek spęczniający	0,52 1,0 0,2 0,2 2,0 10,0 20,0 100,0 0,3	40	1,80	0,2	0,3

Lp.	Skład zaczynu cementowego		Temperatura utwardzania próbki [°C]	Gęstość [g/cm ³]	Współczynnik porowatości	
	składniki	zawartość [%]			Kp_{14}	Kp_{28}
7.	Woda wodociągowa w/c Odpieniacz Uplynniciarz Antyfiltrat Cement CEM I 32,5R Dodatek spęczniający	0,5 0,3 0,3 0,3 100,0 0,3	40	1,80	1,0	0,7
8.	Solanka o gęstości 1,2 g/cm ³ Odpieniacz Uplynniciarz Antyfiltrat Mikrocement CEMPLAST Gips modelowy Dodatek spęczniający	0,6 0,5 0,5 0,1 5,0 100,0 8,0 0,3	40	1,87	2,6	6,2
9.	Solanka o gęstości 1,2 g/cm ³ Odpieniacz Uplynniciarz Antyfiltrat Mikrocement Cement G HSR Rejowiec Dodatek spęczniający Gips modelowy	0,6 0,5 0,5 0,1 5,0 100,0 0,15 10,0	26	1,92	5,6	2,0
10.	Woda wodociągowa w/c Odpieniacz Antyfiltrat Opóźniacz Uplynniciarz NaCl bwow Lateks Mikrosilica Hematyt Cement G	0,36 0,5 0,1 0,1 0,6 10,0 20,0 10,0 48,0 100,0	90	2,16	0,6	0,3
11.	Woda wodociągowa w/c Odpieniacz Antyfiltrat Opóźniacz Uplynniciarz NaCl bwow Lateks Mikrosilica Hematyt Cement G	0,41 0,5 0,12 0,2 0,6 10,0 25,0 10,0 104,0 100,0	95	2,32	0,1	0,1
12.	Woda wodociągowa w/c Odpieniacz Antyfiltrat Opóźniacz Uplynniciarz NaCl bwow Lateks Mikrosilica Hematyt Cement G	0,42 0,5 0,12 0,25 0,7 10,0 25,0 10,0 115,0 100,0	95	2,38	0,2	0,2

Kp_{14} , Kp_{28} – współczynniki porowatości po 14 i 28 dniach od sporządzenia próbki kamienia cementowego.

Badanie mikrotomografii rentgenowskiej na przykładzie próbki Lp.3

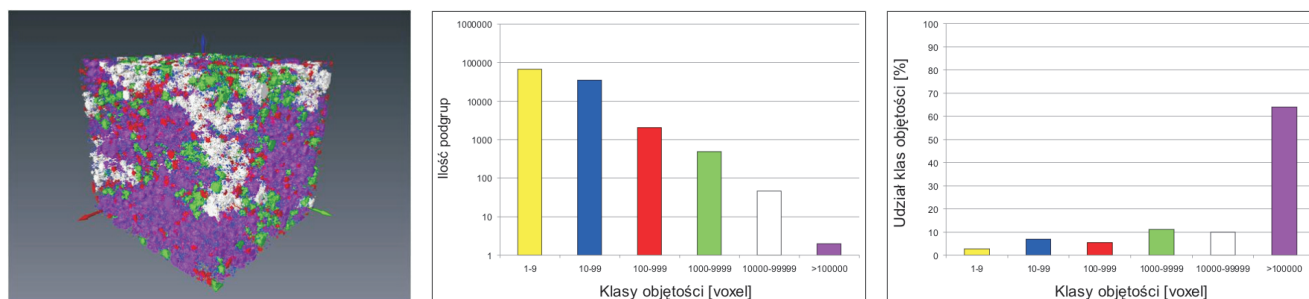
Próbka Lp.3_I – współczynnik porowatości po 14 dniach $K_p = 14,6\%$



Rys. 1. Wizualizacja struktury przestrzeni porowej całej próbki cementu Lp.3_I

a) trójwymiarowy szkielet cementu (bez porów), b) trójwymiarowa przestrzeń porowa

Próbka Lp.3_I



Numer klasy	Objętość klasy [voxel]	Objętość poru [μm^3]	Ilość porów w klasie	Objętość klasy [voxel]	Procentowy udział klasy [%]
I	1÷9	$2 \cdot 10^2 \div 2 \cdot 10^3$	66 909	315 361	2,6
II	10÷99	$2 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4$	35 196	825 061	6,9
III	100÷999	$2 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^5$	2 077	645 933	5,4
IV	1000÷9999	$2 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^6$	487	1 327 557	11,2
V	10000÷99999	$2 \cdot 10^6 \div 2 \cdot 10^7$	46	1 187 760	10,0
VI	> 100000	$> 2 \cdot 10^7$	2	7 601 597	63,9
RAZEM:			104 717	11 903 269	100,0

Charakterystyka mikrotomograficzna próbki cementu Lp.3_I

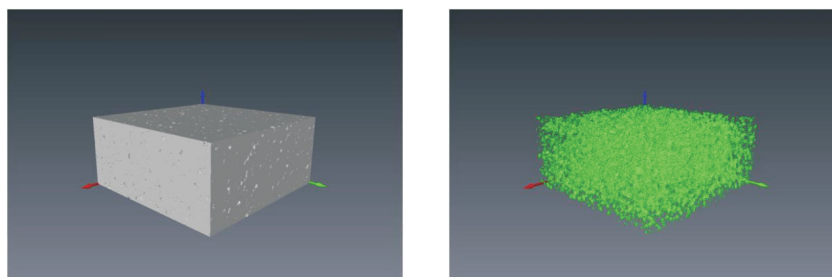
Tablica 1. Wyniki pomiaru krętości geometrycznej kanałków porowych metodą micro-CT

Próbka	Kierunek analizy krętości	Bezwzględna ilość wokseli z tunelu	Względna ilość wokseli z tunelu	Średnia krętość	Maksymalna krętość	Minimalna krętość	Odchylenie standardowe
Próbka Lp.3_I	X	8409	0,0467167	1,69627	2,00296	1,50222	0,119149
	Y	7914	0,0439667	1,62806	2,01852	1,33778	0,180237
	Z	2773	0,0136938	1,90747	2,12250	1,52917	0,113767

Zaczyn cementowo-lateksowy, lekki, z dodatkiem mikrosfer, posłużył do sporządzenia próbki Lp.3, która po 14 dniach osiągnęła współczynnik porowatości 14,6%. W próbce występowały wszystkie klasy objętości (I–VI) i odznaczała się ona bardzo dobrze rozbudowaną strukturą

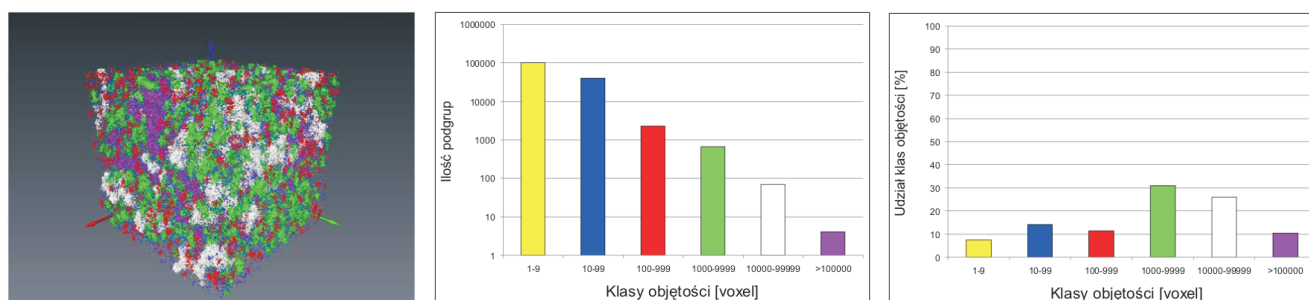
porową, z dominantą zdecydowanie przypadającą na VI klasę objętości. Struktura porowa próbki była rozłożona równomiernie, a połączenia w próbce występowały we wszystkich analizowanych kierunkach łącząc ze sobą przeciwległe ścianki.

Próbka Lp.3_II – współczynnik porowatości po 28 dniach $K_p = 7,7\%$



Rys. 2. Wizualizacja struktury przestrzeni porowej całej próbki cementu Lp.3_II
a) trójwymiarowy szkielet cementu (bez porów), b) trójwymiarowa przestrzeń porowa

Próbka Lp.3_II



Numer klasy	Objętość klasy [voxel]	Objętość poru [μm^3]	Ilość porów w klasie	Objętość klasy [voxel]	Procentowy udział klasy [%]
I	1÷9	$2 \cdot 10^2 \div 2 \cdot 10^3$	101 427	465 766	7,4
II	10÷99	$2 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4$	40 253	885 162	14,0
III	100÷999	$2 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^5$	2 274	722 749	11,4
IV	1000÷9999	$2 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^6$	665	1 955 717	30,9
V	10000÷99999	$2 \cdot 10^6 \div 2 \cdot 10^7$	70	1 642 376	25,9
VI	> 100000	> $2 \cdot 10^7$	4	661 780	10,4
RAZEM:			144 693	6 333 550	100,0

Charakterystyka mikrotomograficzna próbki cementu Lp.3_II

Próbka Lp.3_II, o współczynniku porowatości 7,7%, posiadała wszystkie klasy objętości (I–VI), a dominanta przypadała w niej na klasę IV, przy wysokim udziale klasy V. Porównując strukturę porową uzyskaną po 14 dniach

ze strukturą po 28 dniach, zauważalny jest wyraźny spadek (o 50%) współczynnika porowatości. W próbce nastąpił zanik połączeń we wszystkich kierunkach. Nowe obiekty z klas IV i V prawdopodobnie powstały z rozpadu klasy VI.

Podsumowanie

Niniejszy artykuł przedstawia rezultaty ocen zmian porowatości kamieni cementowych w czasie. Po raz pierwszy w naszym kraju mikrotomografię rentgenowską zastosowano do badania struktury porowej kamieni cementowych sporządzonych z zaczynów cementowych, stosowanych w przemyśle naftowym do uszczelniania rur w otworach. Porowatość oraz jej zmiany w czasie mają znaczny wpływ na przepuszczalność przez kamień cementowy różnych

mediów złożowych występujących w otworze wiertniczym. Przy pomocy tomografii komputerowej można dobrać i zastosować w danych warunkach geologicznych taki zaczyn cementowy, który po związaniu będzie odznaczać się niską porowatością i przepuszczalnością.

Przeprowadzone badania pokazały jak wiele możliwości stosowania ma mikrotomografia rentgenowska – mogąca również być przydatna do badania kamie-

ni cementowych. Wyniki badań dały szereg informacji zarówno o porowatości próbek, jak również o ilości, wielkości i rozkładzie przestrzennym porów w strukturze kamienia cementowego.

Badania oraz wyciągnięte wnioski pokazują, że w zależności od składu zaczynu cementowego i warunków, w jakich przebiegał proces utwardzania kamienia (ciśnienie, temperatura i czas hydratacji), zmienia się również

współczynnik porowatości, a także wielkość występujących porów w kamieniu cementowym.

Mikrotomografia komputerowa ma szeroki zakres zastosowania w wielu dziedzinach badań i mimo tego, że nie była ona powszechnie stosowana do badań kamieni cementowych, to może pomóc w jeszcze lepszym doborze zaczynów cementowych do uszczelniania rur w otworach wiertniczych.

Artykuł nadesłano do Redakcji 4.11.2010 r. Przyjęto do druku 13.01.2011 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Andrzej Kostecki

Literatura

- [1] Bentz D.P., Mizell S., Satterfield S., Devaney J., George W., Ketcham P., Graham J., Porterfield J., Quenard D., Vallee F., Sallee H., Boller E., Baruchel J.: *The visible cement data set*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 107, 137–148, 2002.
- [2] Bentz D.P., Quenard D.A., Kunzel H.M., Baruchel J., Peyrin F., Martys N.S., Garboczi E.J.: *Microstructure and transport properties of porous building materials. II: three-dimensional X-ray tomographic studies*. Materials and Structures, 33, 147–153, 2000.
- [3] Dohnalik M., Zalewska J., Kut Ł., Kaczmarczyk J.: *Badanie 3D struktury przestrzeni porowej cementów metodą mikrotomografii rentgenowskiej (micro-CT)*. Kraków 2010.
- [4] Gallucci E., Scrivener K., Groso A., Stampanoni M., Margaritondo G.: *3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT)*. Cement and Concrete Research, 37, 360–368, 2007.
- [5] Helfen L., Dehn F., Mikulik P., Baumbach T.: *Synchrotron radiation X-ray tomography: a method for the 3D verification of cement microstructure and its evolution during hydration*. Proceeding 'First International Congress on Nanotechnologies in the Construction Industry', Glasgow, June 2003.



Mgr inż. Łukasz KUT – absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział w Krośnie. Zajmuje się badaniami zaczynów uszczelniających. Zainteresowania: sport (piłka nożna, boks, F1) oraz motoryzacja.



Mgr inż. Jadwiga ZALEWSKA – geolog, absolwentka AGH. Kierownik Zakładu Geofizyki Wiertniczej Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Realizuje prace badawcze w zakresie laboratoryjnych pomiarów parametrów rdzeni i płuczek wiertniczych pod kątem ilościowej interpretacji profiliowań geofizycznych. Autorka 110 publikacji.