



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ  
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΩΝ NMR ΚΑΙ ΜΕ ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ  
ΣΕ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗ ΘΛΙΨΗ»**

της φοιτήτριας

Αικατερίνης Μπιωτάκη

ΑΜ: 2009020045



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ζαχαρίας Αγιουτάντης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ζαχαρίας Αγιουτάντης  
Βασίλειος Κελεσίδης  
Νικόλαος Βαρότσης

ΧΑΝΙΑ, ΜΑΪΟΣ 2014



## Πρόλογος

*Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί σημαντικό μέρος του εκπαιδευτικού προγράμματος των τελειοφοίτων σπουδαστών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ανάθεση του θέματος πραγματοποιήθηκε από τον κ. Βασίλειο Κελεσίδη, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.*

*Περιλαμβάνει μια σειρά μετρήσεων για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τσιμέντου γεωτρήσεων υδρογονανθράκων και την επίδραση διαφόρων πρόσθετων σε αυτό. Ήταν μια μεγάλη προσπάθεια καθώς ενεπλάκησαν τρεις φορείς και πληθώρα επιστημόνων. Αναλυτικότερα, ένα μεγάλο κομμάτι του πειραματικού μέρους της εργασίας εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», ενώ οι δοκιμές αντοχής πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης και στο Texas A&M University στο Κατάρ.*

*Πιο συγκεκριμένα, αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση των ιδιοτήτων ελαστικών τσιμέντων γεωτρήσεων υδρογονανθράκων σε σύγκριση πάντα με τις αντίστοιχες ιδιότητες του τυπικού τσιμέντου που χρησιμοποιείται σήμερα. Σκοπός ήταν η εύρεση ενός βέλτιστου μίγματος - δια μέσου της σύγκρισης των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων - τόσο από άποψη μηχανικής αντοχής όσο και βέλτιστων κατασκευαστικών χαρακτηριστικών.*

*Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους εκείνους, με την βοήθεια και τη πρόθυμη στήριξη των οποίων κατέστη εφικτή η εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.*

*Πρωτίστως, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Βασίλειο Κελεσίδη, ο οποίος καθ' όλη τη συνεργασία μας υπήρξε πάντα πρόθυμος και διαθέσιμος να μου παράσχει τόσο τις επιστημονικές του γνώσεις, όσο και την πολύτιμη καθοδήγησή του που απορρέει από την πολυετή εμπειρία του. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω και για τη δυνατότητα που μου παρείχε να πραγματοποιήσω ένα μεγάλο μέρος των πειραμάτων στο Ινστιτούτο Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» συμβάλλοντας κατά αυτόν τον τρόπο στο να διευρύνω το πεδίο των γνώσεών μου.*

*Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη, ο οποίος μου παρείχε απλόχερα τις πλούσιες γνώσεις του στο πεδίο της μηχανικής αντοχής των υλικών και με τη συνδρομή του οποίου, μπόρεσα να υλοποιήσω τα απαραίτητα πειράματα αντοχής για την παρούσα διπλωματική εργασία.*

*Επιπρόσθετα, οφείλω να εκφράσω θερμές ευχαριστίες στο προσωπικό του Ινστιτούτου Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την θεμελιώδη συνεισφορά του στο πειραματικό μέρος του NMR και ειδικότερα, στους Δρ. Γεώργιο Παπαβασιλείου και Μιχαήλ Φαρδή, οι οποίοι μου παρείχαν όλες τις απαραίτητες συνθήκες για την υλοποίηση των πειραμάτων δημιουργώντας παράλληλα ένα ευχάριστο κλίμα συνεργασίας. Κρίσιμης σημασίας ήταν και η βοήθεια της Δρ. Ελένης Καρακώστα, η οποία συνέβαλε καθοριστικά στην λήψη των μετρήσεων και στην επεξεργασία τους στο υπολογιστικό περιβάλλον της matlab.*

*Παράλληλα, ευχαριστώ ένθερμα τον Δρ. Βασίλειο Ψυχάρη και τον Δρ. Νικόλαο Πανόπουλο του Ινστιτούτου Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν στο πειραματικό μέρος του XRD.*

*Ευχαριστώ πολύ και τα μέλη του επιστημονικού προσωπικού του Πολυτεχνείου Κρήτης, κ. Στυλιανό Μαυριγιαννάκη και κ. Αντώνιο Στρατάκη, οι οποίοι με τον τρόπο του ο καθένας συνέβαλλαν στην παρουσίαση των πειραματικών μετρήσεων.*

*Ακόμη, ευχαριστώ πολύ την εταιρία Halliburton, η οποία παρείχε τα δείγματα τσιμέντου τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων, αλλά και το Texas A&M University στο Κατάρ στο οποίο παρασκευάστηκαν τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για της δοκιμές αντοχής.*

*Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να πω και στην τελειόφοιτη φοιτήτρια του τμήματος Φ.Π.Ψ. της Φιλοσοφικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών Ίβα Νάκο, η οποία επιμελήθηκε φιλολογικά την παρούσα διπλωματική εργασία.*

*Στη παρούσα φάση, θέλω να εκτείνω θερμές ευχαριστίες στους ανθρώπους, εκτός του ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, οι οποίοι υπήρξαν σημεία αναφοράς στη ζωή μου, προσδίδοντας την απαιτούμενη ισορροπία και συνδράμοντας με τον τρόπο τους στην ολοκλήρωση των ακαδημαϊκών μου υποχρεώσεων. Πιο συγκεκριμένα, ευχαριστώ εκ καρδιάς τη μητέρα μου, Ευαγγελία Ζέρβα, τον πατέρα μου Κωνσταντίνο Μπιωτάκη, τον αδερφό μου Γεώργιο Μπιωτάκη αλλά και τον φίλο μου, Χρήστο Τσουμελέα, για την υποστήριξη και την έμπνευση που μου προσέφεραν απλόχερα.*

*Αφιερώνω την παρούσα εργασία στην οικογένειά μου.*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>κεφάλαιο 1: Εισαγωγή</b>	<b>10</b>
1.1 ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑ	10
1.2 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ	12
<b>κεφάλαιο 2: ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ</b>	<b>18</b>
2.1 ΕΙΔΗ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΠΛΑΤΦΟΡΜΑΣ	18
2.2 ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ	24
2.3 ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ	26
2.3.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΝΕΡΟ (WBM)	27
2.3.2 ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ (OIL BASED MUDS)	27
2.3.3 ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΒΑΣΗ (SYNTHETIC-BASED DRILLING MUDS)	28
2.3.4 ΑΕΡΙΑ ΩΣ ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ	29
2.4 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ	29
2.5 ΑΝΤΛΙΕΣ	30
2.6 ΣΩΛΗΝΩΣΕΙΣ	30
2.7 ΣΥΣΤΗΜΑ ΡΥΘΜΙΣΗΣ / ΕΛΕΓΧΟΥ ΦΡΕΑΤΟΣ (BOR)	31
2.8 ΕΙΔΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΓΙΑ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ	33
2.9 ΣΩΛΗΝΩΣΗ (CASING) - ΕΠΕΝΔΥΣΗ	33
2.10 ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗ	36
2.11 ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ - ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ	41
2.12 ΑΠΩΛΕΙΑ ΡΕΥΣΤΩΝ	42
2.12.1 ΑΠΩΛΕΙΑ ΝΕΡΟΥ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΟΛΤΟΥ	42
2.12.2 ΑΠΩΛΕΙΑ ΡΕΥΣΤΟΥ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ	43

<b>κεφάλαιο 3: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗΣ</b>	<b>46</b>
3.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗΣ	46
3.2 ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ	48
3.3 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΟΛΤΟΥ	58
3.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ	59
3.5 ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ	79
3.6 ΡΥΘΜΙΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΡΕΥΣΤΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ	83
<b>κεφάλαιο 4: ΕΙΔΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ</b>	<b>84</b>
4.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΩΝ ΤΥΠΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΣΤΑ ΦΡΕΑΤΑ	84
4.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΙΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	85
4.3 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΕΙΣ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥΣ	86
4.4 ΕΙΔΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ	86
<b>κεφάλαιο 5: ΕΛΑΣΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>	<b>90</b>
5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ	90
5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΠΟΛΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	91
5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	92
5.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΑΣ	93
5.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΩΝ ΙΝΩΝ ΣΤΟΝ ΠΟΛΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	94
5.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΙΝΩΝ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	94
5.7 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	95
<b>κεφάλαιο 6: ΑΝΤΟΧΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ</b>	<b>98</b>
6.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	98

6.2	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	100
6.3	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΘΛΙΠΤΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ ΤΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	103
6.4	ΑΝΤΟΧΗ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ	105
6.5	ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	107
6.5.1	ΣΥΝΗΘΕΣΤΕΡΟΙ ΤΥΠΟΙ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΤΟΧΗΣ	107
6.5.2	ΘΛΙΨΗ	108
<b>κεφάλαιο 7: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ</b>		<b>111</b>
7.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ	111
7.1.1	ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	111
7.1.2	ΑΡΧΗ της ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ	111
7.1.3	ΧΡΟΝΟΙ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ $T_1$ ΚΑΙ $T_2$ ΣΕ ΠΑΛΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ	115
7.1.4	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	116
7.1.5	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ	117
7.2	ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	120
7.2.1	ΦΥΣΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ	120
7.2.2	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (X-RAY DIFFRACTION – XRD)	120
<b>κεφάλαιο 8: ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ</b>		<b>124</b>
8.1	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	125
8.1.1	ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	125
8.1.2	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	127
8.1.3	ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	128
8.1.4	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	133

8.2	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	134
8.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΝΤΟΧΗΣ– ΣΥΖΗΤΗΣΗ	137
8.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΤΟΧΗΣ	143
<b>κεφάλαιο 9: Μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)</b>		<b>144</b>
9.1	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	144
9.2	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	145
9.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	150
9.4	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ NMR - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	155
9.4.1	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΙΚΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ (Sample 1 & SAMPLE 2):	155
9.4.2	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΜΕ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΜΕ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ (SAMPLE 3 & SAMPLE 4):	157
<b>κεφάλαιο 10: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ xrd</b>		<b>159</b>
10.1	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	159
10.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	160
10.3	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	163
10.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	163
10.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ XRD	169
<b>κεφάλαιο 11: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>		<b>170</b>
11.1	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	170
11.2	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	171
<b>κεφάλαιο 12: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>		<b>174</b>
12.1	ΑΓΓΛΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	174
12.2	ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	178





# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Στην εποχή μας, η συντήρηση και η ανάπτυξη της οικονομίας αλλά και του βιοτικού επιπέδου της ανθρωπότητας βασίζεται κυρίως στα ορυκτά καύσιμα (Curley, 2012), όσον αφορά τόσο τις μεταφορές και την παραγωγή ρεύματος και ενέργειας όσο και την παραγωγή πρώτων υλών για τη χημική βιομηχανία και την παρασκευή πλαστικών υλικών (σε βιομηχανικό επίπεδο). Τα πιο σημαντικά ορυκτά καύσιμα είναι ο άνθρακας, το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο και τα βαρέα αποστάγματα υδρογονανθράκων από ασφαλτούχους άμμους και πετρελαιοφόρους σχιστόλιθους (Πασαδάκης, 2010). Όλα τα προαναφερθέντα χαρακτηρίζονται ως καύσιμα διότι απελευθερώνουν θερμική ενέργεια με τη καύση τους.

Τα ορυκτά καύσιμα σχηματίζονται από ζωικά και φυτικά υπολείμματα και για το σχηματισμό τους απαιτούνται αναερόβιες συνθήκες. Η πιο σημαντική ενεργειακή πηγή είναι το πετρέλαιο, καθώς από αυτό παρασκευάζονται πολλά υλικά, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται ευρέως ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας και στην κίνηση των μέσων μεταφοράς. Λόγω όμως αυτής της εκτεταμένης χρήσης του, οι ευπρόσιτες πηγές συμβατικού πετρελαίου έχουν ελαχιστοποιηθεί τα τελευταία χρόνια. Για αυτό το λόγο έχει δημιουργηθεί η ανάγκη για έρευνα και αξιοποίηση πιο δυσπρόσιτων κι αντισυμβατικών κοιτασμάτων υδρογονανθράκων, όπως τα βαρέα πετρώματα και το σχιστολιθικό φυσικό αέριο που αναφέρθηκαν νωρίτερα (Πασαδάκης, 2010).

Πιο αναλυτικά, ο σχηματισμός του πετρελαίου συντελείται από υπολείμματα ζωικών μικροοργανισμών και από τα προϊόντα αποσύνθεσής τους μετά το θάνατό τους. Η ανακύκλωση του οργανικού υλικού, πραγματοποιείται από τα βακτηρίδια που διακρίνονται στα αερόβια και στα αναερόβια. Τα αερόβια ζουν σε περιβάλλον που περιέχει  $O_2$  και παίρνουν ενέργεια με την οξείδωση του οργανικού υλικού, ενώ τα αναερόβια ζουν σε περιβάλλον πολύ φτωχό σε  $O_2$  και προσλαμβάνουν  $O_2$  από διαλελυμένα θειικά και οργανικά λιπαρά οξέα, το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιούν για να παράξουν σουλφίδια και υδρογονάνθρακες (Κελεσίδης, 2009).

Για τη δημιουργία του πετρελαίου τα πιο σημαντικά είναι τα αναερόβια βακτηρίδια, καθώς αν συνεχιστεί επ' αόριστον η αερόβια αποσύνθεση, όλες οι οργανικές ουσίες και συνεπώς κι οι υδρογονάνθρακες, θα μετατραπούν σε θερμότητα, νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Άρα για να

δημιουργηθεί συσσώρευση πετρελαίου πρέπει να αποτραπεί η πρόσβαση σε οξυγόνο (Κελεσίδης, 2009).

Η διαδικασία σχηματισμού πετρελαίου πραγματοποιείται και σε περιοχές αερόβιες, όπου όμως η βύθιση και η ταφή των οργανικών ουσιών γίνεται τόσο γρήγορα που επιτυγχάνεται η απομόνωση από τα αερόβια βακτηρίδια (Κελεσίδης, 2009).

Μητρικό πέτρωμα (source rock) ονομάζεται το πέτρωμα όπου πραγματοποιείται η διαδικασία μετατροπής του οργανικού υλικού σε πετρέλαιο. Αφού δημιουργηθούν το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, μεταναστεύουν είτε σε κοντινές περιοχές είτε σε περιοχές που απέχουν χιλιόμετρα από το μητρικό πέτρωμα (Βαρότσης 2013, Κελεσίδης 2009).

Η μετανάστευση κατηγοριοποιείται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Πρωτογενής μετανάστευση είναι η μεταφορά των υδρογονανθράκων κατά λίγα εκατοστά έως μερικά μέτρα από το μητρικό πέτρωμα και συμβαίνει λόγω της πίεσης των υπερκειμένων και της επακόλουθης μείωσης του πορώδους των αργιλικών σχιστόλιθων. Πρωτογενής μετανάστευση χαρακτηρίζεται και όταν υπάρχει κίνηση στο ίδιο το μητρικό πέτρωμα για διάφορους λόγους, όπως λόγω διαφόρων ασυνεχειών στο εσωτερικό του μητρικού πετρώματος. Δευτερογενής μετανάστευση είναι η μετανάστευση που γίνεται δια μέσου διαπερατού πετρώματος σε ένα άλλο πέτρωμα και η τελική συγκέντρωσή του σε ένα μέρος. Συντελείται χάρη στη βαρύτητα και στη διαφορά υδροστατικής πίεσης μεταξύ των σημείων. Η μετακίνηση του πετρελαίου και του φυσικού αερίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη διαπερατότητα των πετρωμάτων (Κελεσίδης, 2009).

Δεδομένου ότι το πετρέλαιο είναι ελαφρύτερο του νερού και δεν αναμιγνύεται εύκολα με αυτό, συνήθως μετακινείται ως διεσπαρμένες σταγόνες, αλλά μπορεί να εμφανιστεί και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις εάν συναντήσει εμπόδιο στην κίνησή του. Το φυσικό αέριο είναι είτε διαλελυμένο στο πετρέλαιο είτε αποτελεί ξεχωριστή φάση. Τα πετρώματα στα οποία συσσωρεύεται τελικώς το πετρέλαιο αναφέρονται ως ταμιευτήρες (reservoir rock). Γενικά τα καλύτερα μητρικά πετρώματα είναι οι αργιικοί σχιστόλιθοι, ενώ με μικρότερη συχνότητα εντοπίζονται κι άλλου είδους μητρικά πετρώματα, όπως ασβεστόλιθοι, εβαπορίτες και πετρώματα που δημιουργήθηκαν με ιζηματογένεση από θαλάσσια και γλυκά νερά (Κελεσίδης, 2009).

Η πλέον διαδεδομένη εφαρμογή των ορυκτών καυσίμων, πέρα από τα μέσα μεταφοράς, είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Υπερτερούν σε σχέση με άλλες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται, καθώς είναι από τα πιο αξιόπιστα μέσα παραγωγής ενέργειας και όπως συμβαίνει με όλα τα ορυκτά καύσιμα μπορεί να παραχθεί ενέργεια όποτε αυτό είναι απαραίτητο.

Ανάλογα όμως με τον τύπο ορυκτού καυσίμου που χρησιμοποιείται υπάρχει και μία διαφοροποίηση στο χρόνο έναρξης παραγωγής ενέργειας (BBC, 2013).

Αναλυτικότερα, το φυσικό αέριο απαιτεί λιγότερη ώρα για να παράξει ενέργεια από ότι το πετρέλαιο κι ακολουθούν ο άνθρακας και η πυρηνική ενέργεια. Συνεπώς, οι σταθμοί που λειτουργούν με άνθρακα και πυρηνική ενέργεια χρειάζονται μεγάλο χρόνο για να επανεκκινηθούν και για αυτό το λόγο συνήθως προτιμάται να λειτουργούν συνεχώς παρέχοντας **ηλεκτρική ενέργεια φορτίου βάσης**. Αντίστοιχα, οι σταθμοί που λειτουργούν με πετρέλαιο και φυσικό αέριο προτιμώνται για την παροχή επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας κατά τις ώρες αιχμής (BBC, 2013).

Όσον αφορά στην πυρηνική ενέργεια λόγω του μεγάλου κόστους του εξοπλισμού των εγκαταστάσεων παραγωγής της, προτιμάται η χρήση πετρελαίου, παρότι ως καύσιμο μπορεί να είναι λίγο πιο ακριβό από ότι η πυρηνική ενέργεια. Παράλληλα, το πετρέλαιο είναι πιο ασφαλές στη χρήση του και δεν απαιτεί ειδική διαχείριση των παλαιών εγκαταστάσεων και των αποβλήτων του όπως συμβαίνει με τα πυρηνικά καύσιμα (BBC, 2013).

Τέλος, όσον αφορά στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, παρότι δεν έχουν κάποιο ιδιαίτερα υψηλό λειτουργικό κόστος κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, έχουν υψηλό πάγιο κόστος λόγω του ιδιαίτερα ακριβού εξοπλισμού που απαιτείται για την κατασκευή των εγκαταστάσεων. Επιπλέον, ορισμένες εφαρμογές ΑΠΕ, όπως για την εκμετάλλευση της αιολικής και της ηλιακής ενέργειας, δεν είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες (BBC, 2013).

Συμπερασματικά, διαφαίνεται ο λόγος για τον οποίο στις μέρες μας εξακολουθεί να υπάρχει έντονη προτίμηση στο πετρέλαιο, το οποίο και συνεχίζει να χρησιμοποιείται κατά κόρον για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

## **1.2 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Λόγω της αυξημένης ζήτησης για ορυκτά καύσιμα, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, θα πρέπει να υπάρξει μεγαλύτερη και αποτελεσματικότερη παραγωγή με τη χρήση καλύτερου εξοπλισμού και καινοτόμων μεθόδων εκμετάλλευσης και παραγωγής. Όμως, υπάρχουν ποικίλες προκλήσεις στην παραγωγή και στην επεξεργασία υδρογονανθράκων από μη συμβατικές περιοχές. Αυτό καθιστά σημαντική την εξασφάλιση της υγείας και της ασφάλειας των εργαζομένων, καθώς και την προστασία του περιβάλλοντος λαμβάνοντας υπ' όψιν φυσικά και τα

οικονομικά κριτήρια (ENERGY, 2013). Θα πρέπει, λοιπόν, να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος συνδυασμός αξιοπιστίας και χαμηλού κόστους των γεωτρήσεων πετρελαίου, που μπορεί να προκύψει μόνο μέσω της έρευνας για βελτιστοποίηση των υπαρχουσών μεθόδων, των πρώτων υλών και του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται στις γεωτρήσεις. Ακόμη, θα πρέπει να αξιοποιούνται στο έπακρο τα υπολείμματα του πετρελαίου ή ακόμα και μικρές ποσότητες φυσικού αερίου που παράγονται μαζί με αυτό.

Η ανίχνευση των ταμιευτήρων υδρογονανθράκων γίνεται κυρίως με τέσσερις μεθόδους. Αρχικά πραγματοποιείται η δορυφορική αλτιμετρία (Μερτίκας, 2012) και η επιφανειακή έρευνα, έπειτα η γεωλογική έρευνα και τέλος η γεωφυσική έρευνα (Βαρότσης, 2012).

Πιο αναλυτικά, η **δορυφορική αλτιμετρία** (βλ. **εικόνα 1.2**) σε συνδυασμό με τη γνώση της δορυφορικής τροχιάς, δύναται να αποκαλύψει την τοπογραφία της θαλάσσιας επιφάνειας και τις ανωμαλίες στο πεδίο βαρύτητας της Γης, που συνεπάγονται πιθανή πηγή ορυκτών. Έτσι μπορούν να εντοπιστούν με ακρίβεια κοιτάσματα πετρελαίου και κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Με τη μέθοδο της βαρυτημετρίας διερευνώνται σε ικανοποιητικό βαθμό και οι ιζηματογενείς λεκάνες, καθώς τέτοια κοιτάσματα βρίσκονται σε τεκτονικές και στρωματογραφικές παγίδες που καθιστούν πολύ δύσκολο τον εντοπισμό τους (Μερτίκας, 2012).



*Εικόνα 2.2: Αρχή λειτουργίας της δορυφορικής αλτιμετρίας (NTUA, 2014)*

Η επιφανειακή έρευνα παρέχει αρχικές ενδείξεις, ενώ η γεωλογική στοχεύει στη συστηματική αναζήτηση ταμιευτήρων πετρελαίου. Η αναζήτηση αυτή επιτυγχάνεται συνδυάζοντας τις γνώσεις για τη στρωματογραφία της περιοχής και τους εκάστοτε γεωλογικούς σχηματισμούς, με τα

δεδομένα που έχουν προκύψει από άλλες αντίστοιχες περιοχές, στις οποίες εντοπίστηκε πετρέλαιο (Βαρότσης, 2012).

Τέλος, η γεωφυσική έρευνα μπορεί να προσεγγίσει σε μεγάλο βαθμό τη γεωλογική δομή του υπεδάφους και να εντοπίσει πιθανούς ταμιευτήρες πετρελαίου χρησιμοποιώντας τη μαγνητική μέθοδο, τη βαρυτομετρική και τη σεισμική (Βαρότσης, 2012).

**Η μαγνητική χαρτογράφηση** είναι η πιο γρήγορη και η πιο οικονομική μέθοδος για γενική μελέτη υπεδάφους σε μεγάλες περιοχές. Με το μαγνητόμετρο μετρώνται οι τοπικές διαφοροποιήσεις της τιμής του γήινου μαγνητικού πεδίου και έμμεσα μετράται το πάχος των ιζηματογενών πετρωμάτων, όπου μπορεί να βρίσκεται πετρέλαιο (Κελεσίδης, 2009).

**Η βαρυτομετρική χαρτογράφηση** απεικονίζει το υπέδαφος με παρόμοιο τρόπο με την μαγνητική. Η βαρυτιμετρία προτιμάται συνήθως σε περιοχές όπου τα ιζηματογενή πετρώματα είναι σε μεγάλο βάθος και καλύπτονται από πληθώρα υπερκείμενων εκρηξιγενών πετρωμάτων. Ο αισθητήρας μετράει με μεγάλη ακρίβεια τις διαφοροποιήσεις επιτάχυνσης της βαρύτητας κι αφού πραγματοποιηθεί διόρθωση των μετρήσεων για το γεωγραφικό πλάτος, το ύψος και άλλους παράγοντες, τις αποτυπώνει σε χάρτες (Κελεσίδης, 2009).

**Οι σεισμικές χαρτογραφήσεις (seismic surveys)** παρέχουν την λεπτομερέστερη εικόνα του υπεδάφους. Στη ουσία, η σεισμική χαρτογράφηση χρησιμοποιεί τεχνητά κύματα που είναι πολύ πιο αδύναμα από τα κύματα των σεισμών, αλλά εστιάζονται σε περιοχές με στρωματογραφικό ενδιαφέρον. Τα κύματα αυτά διαδίδονται μέσω του υπεδάφους και καταγράφονται στην επιφάνεια της γης από κατάλληλα καταγραφικά (Κελεσίδης, 2009).

Αρχικά, οι γεωλόγοι κατασκευάζουν ένα γεωλογικό χάρτη στον οποίο έχουν απεικονίσει το μέρος όπου εκτιμούν ότι μπορεί να βρίσκεται ο ταμιευτήρας πετρελαίου. Ακολούθως γίνονται τα γεωφυσικά και οι μηχανικοί χρησιμοποιώντας τον χάρτη και τα αποτελέσματα των γεωφυσικών ως οδηγούς, ξεκινούν τις ερευνητικές γεωτρήσεις (PETROLEUM, 2013) .

Όταν αξιολογηθούν και συνεκτιμηθούν τα αποτελέσματα της επιφανειακής, γεωλογικής και γεωφυσικής έρευνας, επιλέγεται το σημείο στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η πρώτη γεώτρηση, η οποία αποτελεί γεώτρηση έρευνας. Κατά τη διαδικασία αυτή, το γεωτρύπανο εγκαθίσταται μαζί με τον απαιτούμενο βοηθητικό εξοπλισμό στην επιλεγθείσα θέση, ενώ κατά τη διάρκεια της γεώτρησης πραγματοποιούνται τέσσερις βασικές διεργασίες (Βαρότσης, 2012):

- ανύψωση, η οποία επιτυγχάνεται με ένα μεγάλο γερανό (derrick) που επιτρέπει την κατακόρυφη κίνηση του γεωτρύπανου και των σωληνώσεων και ταυτόχρονα υποστηρίζει το βάρος τους
- περιστροφή της περιστροφικής τράπεζας, η οποία μεταφερόμενη στο τρυπάνι επιφέρει τη διάτρηση των πετρωμάτων
- κυκλοφορία λάσπης
- έλεγχος για την περίπτωση όπου η λάσπη δεν καταφέρει να αντισταθμίσει την απότομη υπερπίεση εξαιτίας της εισαγωγής ρευστού από το πέτρωμα στη γεώτρηση

Κατά την ερευνητική γεώτρηση, ανέρχονται στην επιφάνεια θραύσματα βράχου με το κύκλωμα της λάσπης, που συντελούν στον προσδιορισμό του τύπου του πετρώματος και μπορούν να υποδείξουν το βάθος στο οποίο βρίσκεται το γεωτρύπανο την εκάστοτε στιγμή. Ακόμη, με τα δείγματα πυρήνων, τα οποία λαμβάνονται από διαφορετικά βάθη μπορούν να γίνουν γεωχημικές μελέτες και πλήρης εργαστηριακή ανάλυση, ώστε να αποσαφηνιστούν οι ιδιότητες του πετρώματος και ο τύπος των ρευστών που περιέχονται στους πόρους του. Παράλληλα από τις διαγραφίες που πραγματοποιούνται, λαμβάνονται δεδομένα σχετικά με τις ιδιότητες των πετρωμάτων και των περιεχόμενων σε αυτά ρευστών, ενώ συγχρόνως με αυτές συντελείται η αναγνώριση των πετρωμάτων και των ρευστών που συνάντησε το γεωτρύπανο (Βαρότσης, 2012). Οι διαγραφίες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος της μεθόδου, την οποία χρησιμοποιών σε (Βαρότσης, 2012):

- Ηλεκτρικές
- Ραδιενεργές
- Ακουστικές

Ο εξοπλισμός των διαγραφιών τοποθετείται μέσω της στήλης λάσπης μέσα στο φρέαρ απέναντι από τον υπό μελέτη σχηματισμό. Αφού ολοκληρωθούν οι διαγραφίες σε κάθε τμήμα της γεώτρησης, αυτό σωληνώνεται και τσιμεντώνεται (Βαρότσης, 2012).

Αν φανεί από τις διαγραφίες ότι το γεωτρύπανο μόλις διάτρησε ένα πέτρωμα, το οποίο περιέχει σημαντική ποσότητα υδρογονανθράκων, προκύπτει το ερώτημα του κατά πόσο μπορεί ο σχηματισμός να παράξει τους ρευστούς υδρογονάνθρακες. Προκειμένου, λοιπόν, να γίνει μία πρώτη μέτρηση της διαπερατότητας και της πραγματικής πίεσης του σχηματισμού (πριν σωληνωθεί και συμπληρωθεί αυτό το τμήμα της γεώτρησης) διεξάγεται το Repeat Formation Test (RFT). Επίσης, το RFT παρέχει τη δυνατότητα δοκιμής πολλών οριζόντων, που φέρουν υδρογονάνθρακες, με μία μόνο κάθοδο του οργάνου στο φρέαρ αλλά και τη δυνατότητα λήψης

δείγματος των ρευστών υδρογονανθράκων για τον έλεγχο των ιδιοτήτων και της ποιότητάς τους. Επιπρόσθετα, πραγματοποιούνται τεστ ροής (well tests), τα οποία προσφέρουν μία πρώτη γνώση των παραμέτρων του ταμιευτήρα, των διαστάσεων και της παραγωγικής του δυνατότητας (Βαρότσης, 2012).

Τέλος, το drill stem test (DST) προσφέρει τη δυνατότητα διεξαγωγής τεστ ροής, ενόσω το φρέαρ δεν έχει ακόμα ολοκληρωθεί. Η συσκευή DST πραγματοποιεί μία προσωρινή ολοκλήρωση χρησιμοποιώντας το στέλεχος του γεωτρήπανου και packers που είναι επανακτήσιμα. Με αυτό το τεστ, που μπορεί να κρατήσει από ώρες μέχρι και μέρες, εξομοιώνεται η διαδικασία παραγωγής και λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τη στατική πίεση του σχηματισμού και την πίεση ροής του ταμιευτήρα. Πιο αναλυτικά, κατά την εκτέλεση του DST, το παραγόμενο ρευστό περνάει αρχικά μέσα σε ένα διαχωριστήρα με πίεση λειτουργίας μεταξύ 50-500psi και στη συνέχεια αφού εκτονωθεί απότομα, (flash), αποκαθίσταται μία νέα θερμοδυναμική ισορροπία σε αυτές τις συνθήκες. Μόλις διαχωριστεί το υγρό από το αέριο, το υγρό -όντας ακόμα υπό πίεση- οδηγείται σε δεύτερο διαχωριστήρα (tank) όπου υφίσταται την τελική εξάερωση υπό ατμοσφαιρική πίεση. Έτσι, παράγεται το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο (Βαρότσης, 2012).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα πετρελαίου και φυσικού αερίου που θα παραχθούν από έναν ταμιευτήρα είναι οι ιδιότητες του πετρώματος, η τεχνολογία που χρησιμοποιείται και οι διαθέσιμοι οικονομικοί πόροι (PETROLEUM, 2013).

Υπάρχουν τρεις διακριτές φάσεις παραγωγής πετρελαίου (REC, 2014):

- **Η πρωτογενής παραγωγή**, κατά την οποία το πετρέλαιο ανέρχεται στην επιφάνεια χάρη στη φυσική πίεση του ταμιευτήρα σε συνδυασμό με τον εξοπλισμό άντλησης. Η πρωτογενής παραγωγή είναι ο απλούστερος και φθηνότερος τρόπος να εξαχθεί πετρέλαιο από το έδαφος, αλλά συνήθως παράγει μόνο το 10% των αρχικών αποθεμάτων πετρελαίου του ταμιευτήρα (REC, 2014) .
- **Η δευτερογενής παραγωγή**, κατά την οποία εισπιέζεται νερό ή αέριο στη γεώτρηση, για να μετατοπίσει το πετρέλαιο και στη συνέχεια να το οδηγήσει με ευκολία στην οπή παραγωγής. Με αυτή την τεχνική παράγεται 20 - 40% των αρχικών αποθεμάτων πετρελαίου του ταμιευτήρα (REC, 2014) .
- **Η τριτογενής παραγωγή (ή ενισχυμένη παραγωγή)**, κατά την οποία εισπιέζονται αέρια, όπως διοξείδιο του άνθρακα, για να διεγείρουν τη ροή του πετρελαίου και να παράξουν



εναπομείναντα ρευστά, τα οποία δεν εξήχθησαν κατά την πρωτογενή ή τη δευτερογενή παραγωγή. Υπάρχουν τρεις κύριες διαδικασίες ενισχυμένης παραγωγής: η θερμική, η εισπίεση χημικών και η εισπίεση αερίων (REC, 2014) .

Για την αύξηση της παραγωγής πετρελαίου, η οποία εκφράζεται από ένα μέγεθος που ονομάζεται δείκτης παραγωγικότητας, χρησιμοποιούνται ποικίλες τεχνικές. Αναλυτικότερα, για την αύξηση της διαπερατότητας προκαλείται υδραυλική ρηγμάτωση της περιοχής πλησίον του φρέατος ή εκχύνονται οξέα. Ένας άλλος τρόπος είναι η μείωση του ιξώδους αυξάνοντας τη θερμοκρασία στο φρέαρ. Ακόμη, επιδιώκεται η βελτιστοποίηση του συστήματος διαχωρισμού στην επιφάνεια (αριθμός και συνθήκες λειτουργίας διαχωριστήρων). Τέλος, για να αυξηθεί η παραγωγή στην επιφάνεια θα πρέπει να αυξηθεί το πάχος της παράγουσας ζώνης, γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται με πύκνωση των γεωτρήσεων και αύξηση του αριθμού τους (Βαρότσης, 2013) ή με την εκτέλεση είτε νέων οριζοντίων γεωτρήσεων είτε πολυπλευρικών γεωτρήσεων.

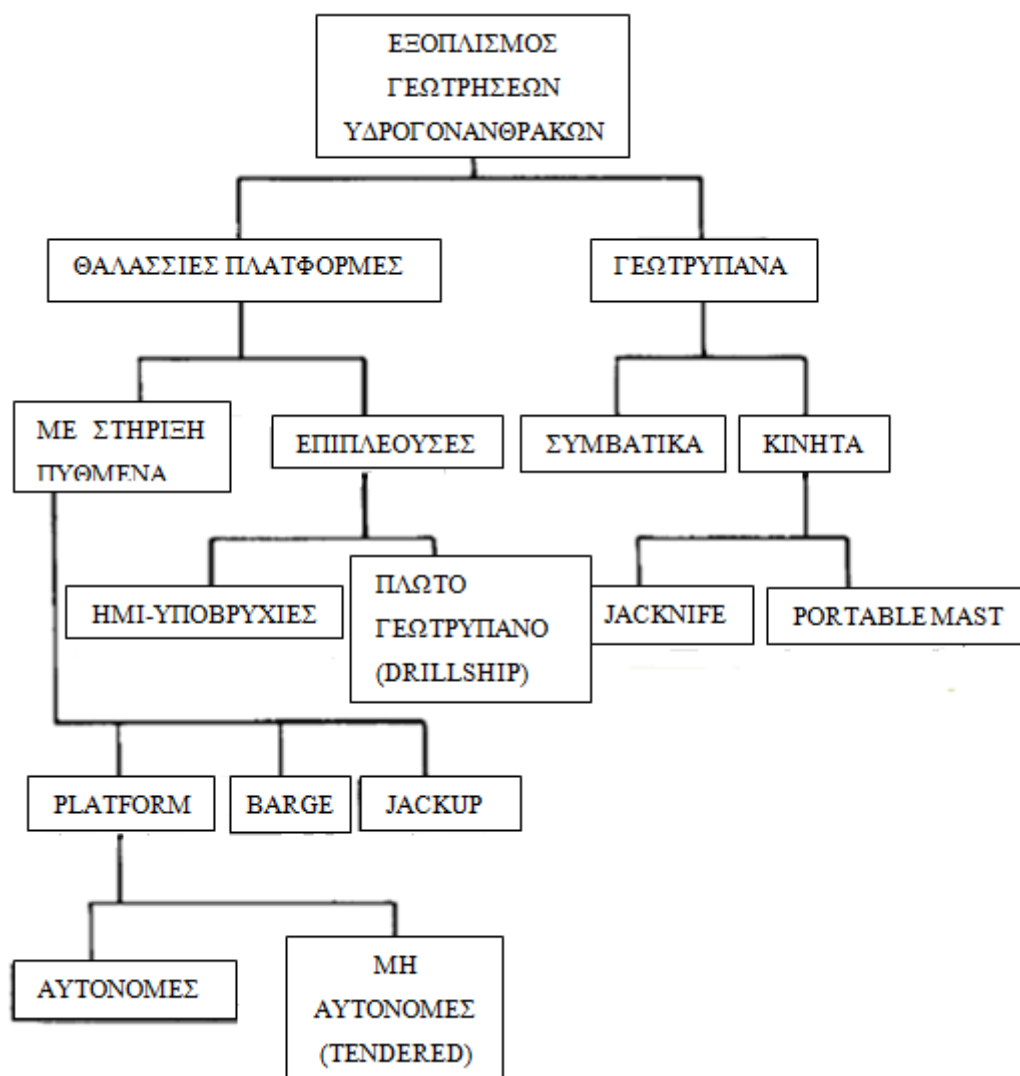
Η αξιοποίηση γίνεται ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων, αν είναι, δηλαδή, υγροί ή αέριοι. Όσον αφορά το πετρέλαιο, αφού απομακρυνθεί το νερό που περιέχει, το οποίο μπορεί να φτάνει ως και το 80%, μεταφέρεται από τη γεώτρηση παραγωγής σε διυλιστήρια με αγωγούς ή με tankers. Η απομάκρυνση του νερού είναι απαραίτητη αφενός διότι ενδέχεται να δημιουργηθούν γαλακτώματα κι αφετέρου γιατί διαβρώνονται οι αγωγοί μεταφοράς λόγω των αλάτων που περιέχει (Πασαδάκης, 2010).

Από την άλλη, όταν το φυσικό αέριο αντληθεί από τη γεώτρηση παραγωγής, ψύχεται προκειμένου να υγροποιηθούν οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες (C5+) και το συμπύκνωμα (φυσική βενζίνη) χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην πετροχημική βιομηχανία. Στη συνέχεια, ανάλογα με τη σύσταση του φυσικού αερίου και τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, σχεδιάζεται το επόμενο στάδιο επεξεργασίας, που είναι η απομάκρυνση του νερού, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία υδριτών, και η απομάκρυνση των όξινων αερίων και του αζώτου, ώστε να αυξηθεί η θερμογόνο δύναμη. Τέλος, το φυσικό αέριο δύναται να διαχωριστεί σε επιμέρους κλάσματα (Πασαδάκης, 2010).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

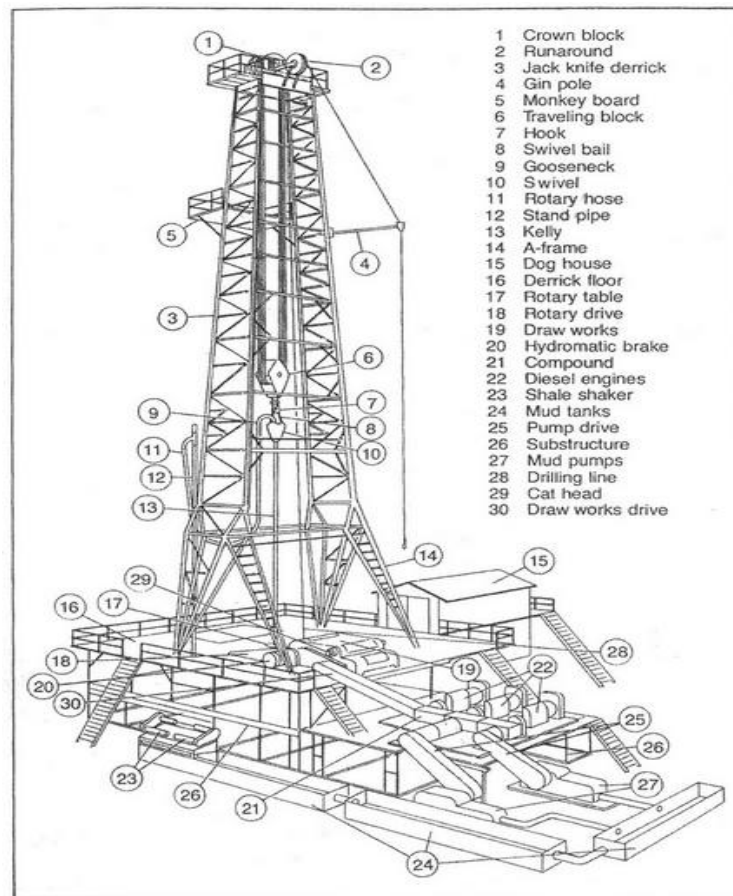
### 2.1 ΕΙΔΗ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΠΛΑΤΦΟΡΜΑΣ

Για την παραγωγή υδρογονανθράκων απαιτείται η χρήση είτε θαλάσσιας πλατφόρμας ειδικού τύπου (για θαλάσσιες γεωτρήσεις) είτε γεωτρύπανου (για χερσαίες γεωτρήσεις). Έτσι, προκύπτει η κατηγοριοποίηση του εξοπλισμού σε θαλάσσιο και χερσαίο. Τα θαλάσσια συγκροτήματα χωρίζονται με τη σειρά τους σε πλατφόρμες που στηρίζονται στο πυθμένα της θάλασσας και σε πλατφόρμες που επιπλέουν, ενώ τα χερσαία συγκροτήματα αποτελούνται τόσο από συμβατικά όσο και από κινητά γεωτρύπανα (Γαγάνης, 2013). Αναλυτικότερη κατάταξή τους εμφανίζεται στην **εικόνα 2.1 (α)**.



*Εικόνα 3.1 (α): Κατηγοριοποίηση εξοπλισμού - συγκροτημάτων γεωτρήσεων πετρελαίου*

Ένα τυπικό γεωτρήπανο αποτελείται από τα επιμέρους τμήματα, όπως αυτά απεικονίζονται στην **εικόνα 2.1 (β)**:



**Εικόνα 2.1 (β):** Βασικά τμήματα περιστροφικού γεωτρήπανου (MAR, 2014)

Ουσιαστικά, μία γεώτρηση αποσκοπεί στη διάνοιξη του φρέατος για την ανεύρεση εμπορικά εκμεταλλεύσιμου κοιτάσματος πετρελαίου ή φυσικού αερίου συνδυάζοντας την ασφάλεια των εργατών και το μικρότερο δυνατό κόστος (Κελεσίδης, 2009).

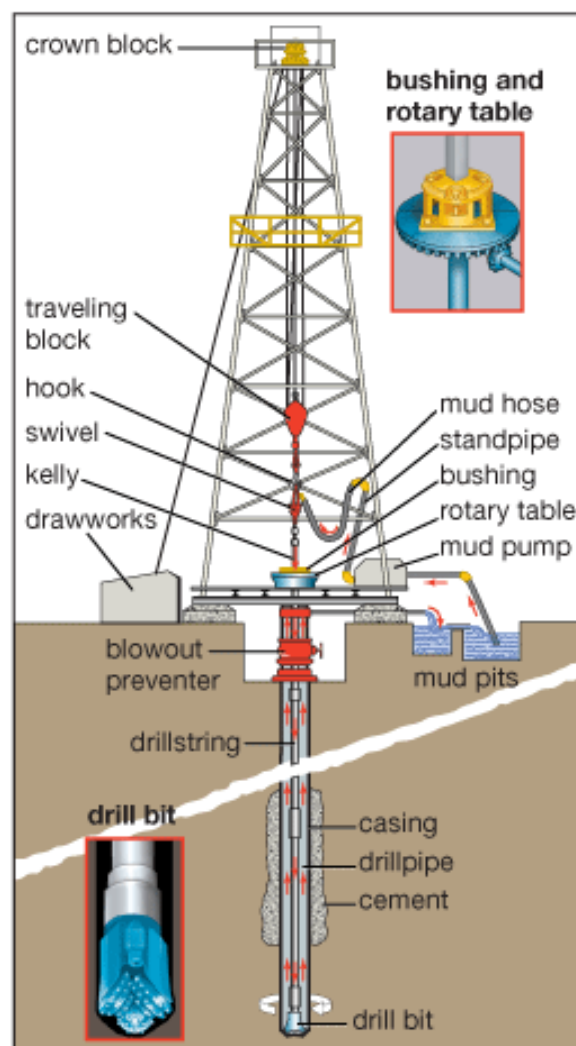
Ανάλογα με το σκοπό διάνοιξης ενός φρέατος μπορούν να προκύψουν οι εξής κατηγοριοποιήσεις (Κελεσίδης 2009, Γαγάνης 2013):

- Αρχικά, ένα φρέαρ μπορεί να χαρακτηριστεί ως «wildcat well» όταν ο σκοπός του είναι η ανακάλυψη νέου κοιτάσματος και η γεώτρηση γίνεται σε άγνωστη περιοχή.
- Αντίθετα, ονομάζεται «development well» - «φρέαρ ανάπτυξης» ή αλλιώς «production well» όταν με τη χρήση αυτού πρόκειται να αξιοποιηθεί γνωστό κοίτασμα, αφού έχουν πρώτα καθοριστεί η δομή και τα χαρακτηριστικά της παραγωγής. Συνήθως η ομάδα γεωλόγων προτείνει τη θέση για το «wildcat well» ενώ

η ομάδα μηχανικών ταμιευτήρων υποδεικνύει την τοποθεσία για το «φρέαρ ανάπτυξης».

- Ακόμη, υπάρχει ο χαρακτηρισμός «**exploration wells**» για τα φρέατα τα οποία διανοίγονται με αποκλειστικό σκοπό την εξερεύνηση και τη συλλογή πληροφοριών σε μία καινούργια περιοχή. Τέλος, χρησιμοποιείται ο όρος «**appraisal wells**» για τα φρέατα που χρησιμοποιούνται για να αξιολογήσουν χαρακτηριστικά (όπως ο ρυθμός ροής) ενός αποδεδειγμένου κοιτάσματος υδρογονανθράκων - αφού αυτό εντοπιστεί με το «wildcat well».

Για τη διάνοιξη του φρέατος χρησιμοποιείται μια διατρητική στήλη· ειδικότερα, η οπή γίνεται με ένα περιστρεφόμενο κοπτικό άκρο (rotating bit) στο οποίο εφαρμόζεται μια δύναμη πρόωσης (βλ. **εικόνα 2.1 (γ)**). Η δύναμη πρόωσης εφαρμόζεται με τη χρήση βαρέων διατρητικών στελεχών, που βρίσκονται λίγο επάνω από το κοπτικό άκρο και ονομάζονται κολάρα (drilling collars) (Κελεσίδης, 2009).



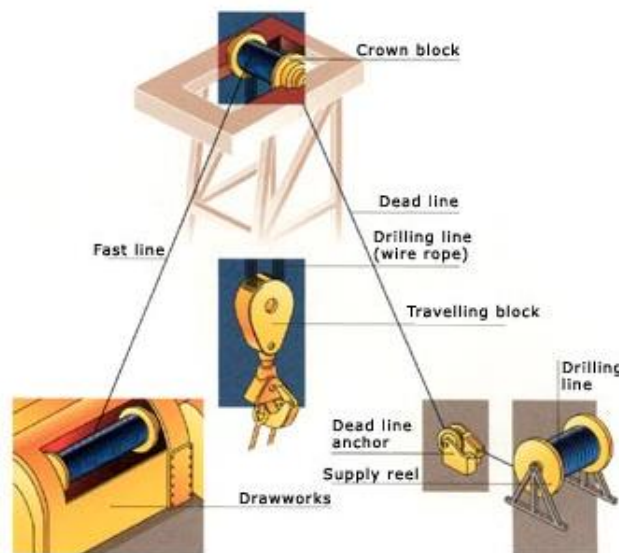
**Εικόνα 2.1 (γ):** Σχηματική απεικόνιση εξοπλισμού γεώτρησης πετρελαίου (BRIT, 2014)

Παρόλο που τα περιστροφικά γεωτρύπανα ενδέχεται να έχουν διαφορές μεταξύ τους τόσο εξωτερικά όσο και ως προς τον τρόπο ανάπτυξής τους, αποτελούνται όλα από τα ακόλουθα έξι βασικά συστήματα (Κελεσίδης, 2009):

- 1) Σύστημα παροχής ισχύος. Τα περισσότερα γεωτρύπανα έχουν συνολικές απαιτήσεις ισχύος της τάξης των 1000 – 3000hp (746 – 2238kW). Η απαιτούμενη ενέργεια παράγεται με πετρέλαιο από μηχανές εσωτερικής καύσης και γενικά προκύπτουν δύο κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο μετάδοσης της ισχύος στα συστήματα του γεωτρύπανου: α) πετρέλαιο – ηλεκτροκινητήρες και β) direct-drive.
- 2) Σύστημα ανύψωσης (βλ. **εικόνα 2.1 (δ)**). Σκοπός του είναι να ανεβάζει ή να κατεβάζει τη διατρητική στήλη, τους σωλήνες και άλλα βοηθητικά μηχανήματα στο φρέαρ.

Τα βασικά μέρη του συστήματος ανύψωσης είναι:

- ο πύργος του γεωτρύπανου και η υποδομή του
- οι τροχαλίες με τα σχοινιά
- το σύστημα παροχής ενέργειας



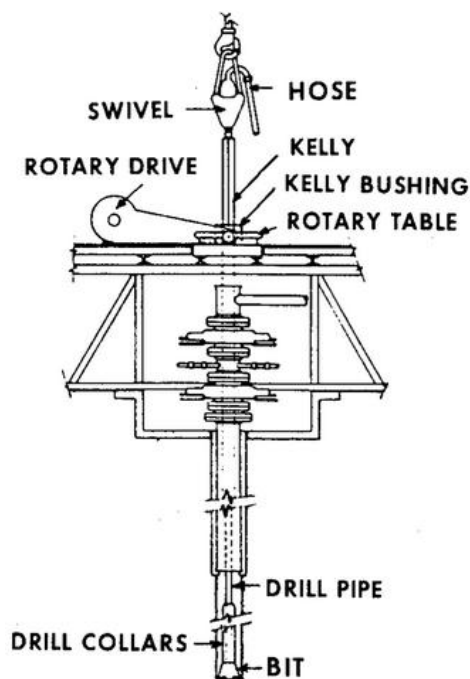
**Εικόνα 2.1 (δ):** Σχηματική απεικόνιση των επιμέρους τμημάτων του συστήματος ανύψωσης (DRILL, 2014)

Συνήθως το σύστημα ανύψωσης χρησιμοποιείται:

- όταν γίνεται περιοδική σύνδεση ενός τμήματος της διατρητικής στήλης, καθώς το φρέαρ βαθαίνει (making a connection)
- όταν μετακινείται ολόκληρη η διατρητική στήλη λόγω του ότι χρειάζεται να αλλαχθεί κομμάτι του κατωτέρω τμήματος της διατρητικής στήλης ή λόγω ανάγκης αντικατάστασης του κοπτικού άκρου (tripping in & tripping out) (Κελεσίδης, 2009)

- 3) Σύστημα κυκλοφορίας ρευστού γεώτρησης. Το σύστημα κυκλοφορίας των ρευστών αποσκοπεί κυρίως στην απομάκρυνση των θραυσμάτων των πετρωμάτων από τον πυθμένα του φρέατος κατά τη διάρκεια της γεώτρησης. Στην **εικόνα 2.2** παρουσιάζεται ένα τυπικό σύστημα κυκλοφορίας ρευστών, ενώ το σύστημα περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.2.
- 4) Περιστροφικό σύστημα. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει όλα τα απαραίτητα εξαρτήματα για την περιστροφή του κοπτικού άκρου. Στην **εικόνα 2.1 (ε)** παρουσιάζονται τα κύρια μέρη του περιστροφικού συστήματος, τα οποία είναι:
- το swivel, που υποστηρίζει το βάρος της διατρητικής στήλης και επιτρέπει περιστροφή
  - το kelly
  - ο οδηγός περιστροφής
  - το τραπέζι περιστροφής
  - η διατρητική στήλη
  - τα βαριά διατρητικά στελέχη

Πιο αναλυτικά, το swivel συνδέεται με το κινητό σύστημα τροχαλίων (travelling block) με ένα άγκιστρο και με ένα ελαστικό σωλήνα υψηλής πίεσης. Το kelly βρίσκεται ακριβώς κάτω από το swivel και είναι το πρώτο μέρος του σωλήνα. Το εξωτερικό του σχήμα είναι τετραγωνικό ή εξαγωνικό για να είναι πιο εύκολο στο σφίξιμο και περιστροφή. Όταν υπάρχει περιστροφή του τραπεζιού, περιστρέφεται το kelly και κατά συνέπεια και η διατρητική στήλη. Το kelly διέρχεται από το περιστροφικό τραπέζι από μία οπή, που είναι τόσο μεγάλη όσο η διάμετρος του μεγαλύτερου κοπτικού άκρου που θα χρησιμοποιηθεί. Η περιστροφή του τραπεζιού επιτυγχάνεται μέσω ανεξάρτητου συστήματος περιστροφής, αλλά ορισμένες φορές χρησιμοποιείται και το drawworks.



*Εικόνα 2.1 (ε): Κύρια μέρη του περιστροφικού συστήματος (Κελεσίδης, 2009)*

- 5) Σύστημα ελέγχου φρέατος. Αποτρέπει τη βίαιη είσοδο ρευστών των πετρωμάτων (αέριο ή / και πετρέλαιο) στο φρέαρ. Περιγράφεται αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 2.7.
- 6) Σύστημα παρακολούθησης γεώτρησης. Έχει αναπτυχθεί για την ασφάλεια και τη μεγαλύτερη αποδοτικότητα της γεώτρησης και παρέχει ιστορικά στοιχεία, τα οποία είναι πολύ χρήσιμα στους γεωλόγους, τους μηχανικούς και τους επιβλέποντες. Μέσω αυτού μπορούν να καταγραφούν παράμετροι, όπως: α) το βάθος, β) ο ρυθμός διάνοιξης, γ) το βάρος της διατρητικής στήλης, δ) η ταχύτητα περιστροφής, ε) η ροπή περιστροφής, στ) η ροή ρευστού εισόδου, ζ) η ροή ρευστού εξόδου – δακτυλίου, η) ο όγκος ρευστού στις δεξαμενές, θ) η πίεση ρευστού εισόδου, ι) η πίεση ρευστού εξόδου – δακτυλίου, κ) η πυκνότητα ρευστού, λ) η θερμοκρασία ρευστού, μ) η περιεκτικότητα ρευστού σε υδρογονάνθρακες, κ.α. (Κελεσίδης, 2009).

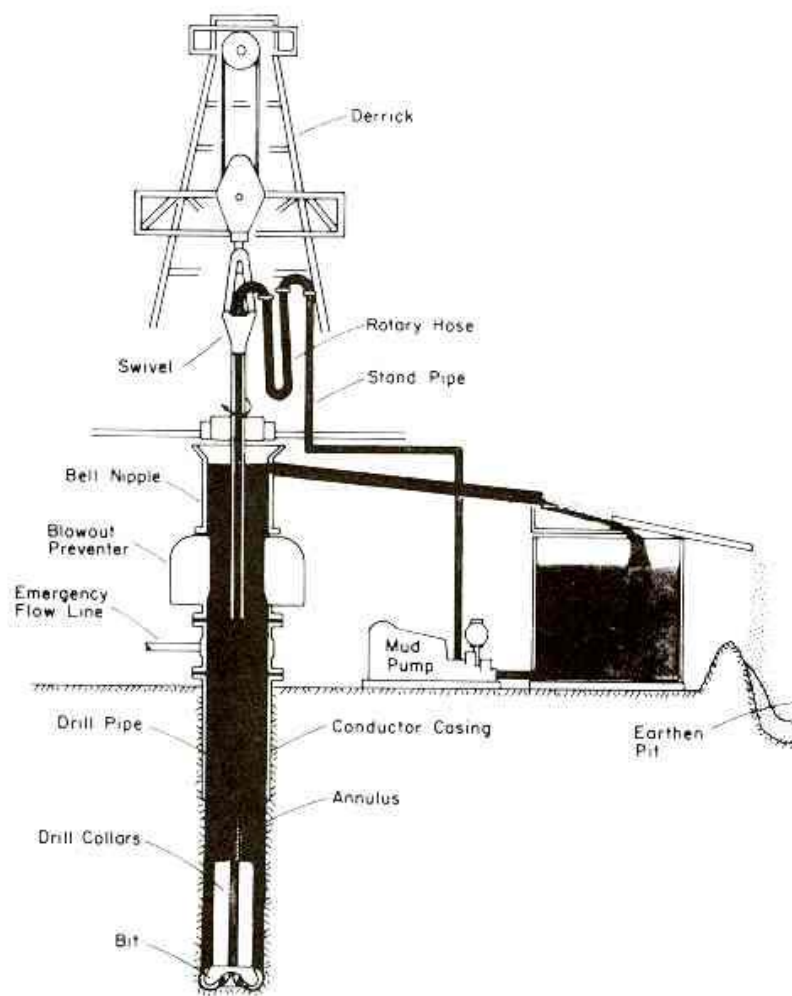
Τα κυριότερα συστήματα κατανάλωσης ενέργειας στο γεωτρήπανο είναι το σύστημα ανύψωσης της διατρητικής στήλης και το σύστημα κυκλοφορίας του ρευστού γεώτρησης. Επειδή τα δύο αυτά συστήματα δεν χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα, οι δύο διεργασίες εκτελούνται από τις ίδιες μηχανές (Κελεσίδης, 2009).

## 2.2 ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ

Κατά τη γεώτρηση μία πολύ βασική λειτουργία είναι η απομάκρυνση των θραυσμάτων των πετρωμάτων από τον πυθμένα του φρέατος, καθώς αυτό διανοίγεται, η οποία επιτυγχάνεται μέσω του συστήματος κυκλοφορίας. Ειδικότερα, τα θραύσματα των πετρωμάτων ανέρχονται στην επιφάνεια μέσω του ρευστού γεώτρησης με την εξής διαδικασία (Κελεσίδης, 2009):

- Η λάσπη εισάγεται και κυκλοφορεί στη διατρητική στήλη με τη χρήση αντλιών. Αναλυτικότερα, αφού η λάσπη εισαχθεί στο gooseneck ακολουθεί τη διαδρομή swivel - kelly - drill string - bit nozzles (βλ. **εικόνα 2.2**).
- Ακολούθως, εισπνέζεται στο πυθμένα της οπής περνώντας από τα ακροφύσια (bit nozzles)
- Τέλος, επιστρέφει στην επιφάνεια περνώντας μέσα από το δακτύλιο (annulus), χώρο που σχηματίζεται από το φρέαρ και τη διατρητική στήλη





**Εικόνα 2.2:** Σύστημα γεώτρησης και κυκλοφορίας ρευστών. Τα βασικά μέρη του συστήματος κυκλοφορίας είναι 1) οι αντλίες (pump), 2) οι δεξαμενές (pit), 3) μηχανήματα ανάμιξης και 4) μηχανήματα απομάκρυνσης στερεών (Κελεσίδης, 2009)

Ως ρευστό γεώτρησης (drilling mud) χρησιμοποιείται συνήθως ένα αιώρημα πηλού και άλλων υλικών σε νερό. Αρχικά το ρευστό γεώτρησης μεταφέρεται από χαλύβδινες δεξαμενές στην διατρητική στήλη με τις πηλάντρες (ή αντλίες πολφού) και έπειτα διαμέσου της διατρητικής στήλης, μεταφέρεται στο κοπτικό άκρο και εξέρχεται από τα ακροφύσια. Ακολούθως, το ρευστό μεταφέρεται στον δακτύλιο ανάμεσα στο φρέαρ και στη διατρητική στήλη με ροή τώρα προς τα επάνω και εντέλει στη δεξαμενή αναρρόφησης των αντλιών διαμέσου του συστήματος απομάκρυνσης των στερεών (Κελεσίδης, 2009).

Πιο ειδικά, τα ρευστά γεώτρησης που χρησιμοποιούνται στις περιστροφικές γεωτρήσεις αποσκοπούν στο (Κελεσίδης, 2009):

- να καθαρίζουν την οπή και να μεταφέρουν στην επιφάνεια τα θραύσματα των πετρωμάτων κάτω από το κοπτικό άκρο, ώστε να βελτιώνεται η απόδοση του κοπτικού άκρου και ο ρυθμός διάτρησης
- να αποτρέπουν την εισροή ρευστών των πετρωμάτων στο φρέαρ (kick) ασκώντας υδροστατική πίεση στα τοιχώματα του φρέατος
- να ψύχουν και να λιπαίνουν τη διατρητική στήλη και το κοπτικό άκρο, τα οποία θερμαίνονται κυρίως λόγω της τριβής
- να μεταφέρουν πληροφορίες για το σχηματισμό, καθώς τα θραύσματα που μεταφέρονται στην επιφάνεια αξιολογούνται από γεωλόγους
- να προστατεύουν τα πετρώματα που περιβάλλουν το φρέαρ από πιθανή επιμόλυνσή τους (αυτό επιτυγχάνεται από το σχηματισμό του mud cake)
- να διατηρούν το φρέαρ καθαρό έως ότου γίνει η επένδυση με σωλήνα

Ακόμη, το ρευστό γεώτρησης πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά (Κελεσίδης, 2009):

- να μην έχει ιδιότητες που να αλλοιώνουν το πέτρωμα κατά τρόπο που να μην μπορεί να γίνει η σωστή αποτίμησή του
- να μην προκαλεί μη αναστρέψιμα προβλήματα στα πετρώματα που έρχεται σε επαφή
- να μην προκαλεί διάβρωση της διατρητικής στήλης.

## 2.3 ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ

Στην **εικόνα 2.3** παρουσιάζεται μία γενική ταξινόμηση των ρευστών γεώτρησης.

ΥΓΡΑ		ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ ΥΓΡΩΝ			ΑΕΡΙΑ	
Με βάση το νερό (Water Based Muds)	Με βάση το πετρέλαιο (Oil Based Muds)	Αφροί (Foam) κυρίως αέριο	–	Νερό με αέρα	Αέρας	Φυσικό Αέριο

*Εικόνα 2.3 : Ταξινόμηση ρευστών γεώτρησης (Κελεσίδης, 2009)*

### 2.3.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΝΕΡΟ (WBM)

Κάθε γεώτρηση απαιτεί διαφορετικά ρευστά γεώτρησης, τα οποία επιλέγονται ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της. Ακόμη και ρευστά γεώτρησης που έχουν δημιουργηθεί από τα ίδια συστατικά, μετά από λίγο χρόνο χρήσης σε διαφορετικές γεωτρήσεις θα αποκτήσουν διαφορετικές ιδιότητες κυρίως λόγω των διαφορετικών πετρωμάτων που έχουν διανοιχθεί και της αλληλεπίδρασης του ρευστού με τα πετρώματα (Κελεσίδης, 2009). Στα ρευστά με βάση το νερό (WBM), αυτό αποτελεί τη συνεχή φάση. Τα πλεονεκτήματα των WBM είναι ότι είναι πιο οικονομικά από τα αντίστοιχα OIL BASED MUDS, δεν απαιτούν εξειδικευμένους τρόπους διαχείρισης μετά την γεώτρηση, καθώς δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον και κυρίως δεν αλλοιώνουν τα συμπεράσματα της διαγραφίας λάσπης (mud logging). Ανάλογα με τη χρήση ή όχι ουσιών που επιτρέπουν ή δεν επιτρέπουν τη διασπορά των στερεών και ανάλογα με την περιεκτικότητα (προσθήκη ή όχι) σε ιόντα, όπως του χλωρίου, του ασβεστίου ή του καλίου, που αποτρέπουν την υδρόλυση των αργιλούχων σωματιδίων και των θραυσμάτων των πετρωμάτων, τα ρευστά γεώτρησης ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες (Κελεσίδης, 2009):

- Μη – διασπειρόμενα και μη – αποτρεπτικά
- Μη – διασπειρόμενα και αποτρεπτικά
- Διασπειρόμενα και μη – αποτρεπτικά
- Διασπειρόμενα και αποτρεπτικά

### 2.3.2 ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ (OIL BASED MUDS)

Στα ρευστά αυτά (OBM) το πετρέλαιο αποτελεί τη συνεχή φάση, ενώ παράλληλα εμπεριέχεται νερό σε μορφή διεσπαρμένων σταγονιδίων που αιωρούνται στη συνεχή φάση. Για τη σταθεροποίηση του συστήματος θα πρέπει να σταθεροποιηθούν οι σταγόνες νερού, πράγμα που επιτυγχάνεται με τη χρήση γαλακτωματοποιητών. Στα συστήματα αυτά προστίθεται νερό για τους εξής λόγους (Κελεσίδης, 2009):

- Οικονομία
- Αύξηση ιξώδους και Ζελατινοποίηση. Επειδή το νερό συμπεριφέρεται ως στερεό, αυξάνει το ιξώδες. Και ταυτόχρονα βοηθά στη διασπορά των αργιλούχων ουσιών που χρησιμοποιούνται για αύξηση του ιξώδους και των ιδιοτήτων ζελατινοποίησης
- Ρύθμιση διήθησης

- Σταθεροποίηση κολλοειδών, μέσω της δυνατότητας διαλυτοποίησης αλάτων
- Ασφάλεια

Τα OBM χρησιμοποιούνται λιγότερο συχνά από τα WBM καθώς έχουν υψηλό αρχικό κόστος και προξενούν περιβαλλοντικά προβλήματα. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε φρέατα με υψηλές θερμοκρασίες και όπου τα πετρώματα των φρεάτων παρουσιάζουν προβλήματα με WBM (Κελεσίδης, 2009).

### 2.3.3 ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΒΑΣΗ (SYNTHETIC-BASED DRILLING MUDS)

Τα ρευστά γεώτρησης συνθετικής βάσης (SBM) αναπτύχθηκαν χάρη στην αυξανόμενη επιθυμία για μείωση των επιπτώσεων της χρήσης ρευστών με βάση το πετρέλαιο σε θαλάσσιες γεωτρήσεις. Είναι ρευστά που περιέχουν κορεσμένους υδρογονάνθρακες και ειδικότερα πρόκειται για μη υδατικές, λάσπες γαλακτώματος, στις οποίες η εξωτερική φάση είναι ένα συνθετικό υγρό αντί για ένα έλαιο. Κατά τη δημιουργία τους, ταυτόχρονα με τη προστασία του περιβάλλοντος, στόχος ήταν κι η διατήρηση της οικονομικής αποτελεσματικότητας των συστημάτων με βάση το πετρέλαιο (SPE, 2014).

Όπως και οι παραδοσιακές OBM, οι SBMs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για (SPE, 2014):

- τη μεγιστοποίηση του ρυθμού γεώτρησης
- την αύξηση της λίπανσης σε κατακόρυφα και οριζόντια φρέατα
- την ελαχιστοποίηση των προβλημάτων σταθερότητας των τοιχωμάτων του φρεάτος

Παρόλο που το κόστος των SBM ανά βαρέλι είναι υψηλότερο από αυτό των OBM, έχουν αποδειχθεί οικονομικά σε πολλές θαλάσσιες εφαρμογές, χάρη στους ταχείς ρυθμούς διεύδυσης και στον λιγότερο χαμένο χρόνο που σχετίζεται με τα ρευστά (nonproductive time - NPT) (SPE, 2014).

Όταν απαντώνται χαμηλές θερμοκρασίες, τα συμβατικά SBMs ενδέχεται να αναπτύξουν ανεπιθύμητα υψηλά ιξώδη ως αποτέλεσμα της οργανόφιλης αργίλου και των λιγνιτικών πρόσθετων που υπάρχουν στο σύστημα. Αυτό το φαινόμενο μπόρεσε να ελεγχθεί με την εισαγωγή τροποποιημένων SBMs με μηδενικές ή ελάχιστες προσθήκες οργανόφιλης αργίλου και λιγνιτικών προϊόντων. Έτσι, μέσω των χαρακτηριστικών ρευστού γαλακτώματος ελέγχθηκαν οι

ρεολογικές ιδιότητες και η απώλεια των ρευστών. Τα πλεονεκτήματα επίδοσης των συστημάτων αυτών περιλαμβάνουν (SPE, 2014):

- υψηλές, επίπεδες δυνάμεις γέλης που σπάνε με την ελάχιστη πίεση έναρξης
- σημαντικά χαμηλότερες ισοδύναμες πυκνότητες κυκλοφορίας
- μειωμένες απώλειες λάσπης κατά τη διάτρηση, την τοποθέτηση του casing και την τσιμέντωση (SPE, 2014)

#### 2.3.4 ΑΕΡΙΑ ΩΣ ΡΕΥΣΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ

Για πετρώματα που είναι συμβατά με αέρια και μη διαπερατά χρησιμοποιούνται ως ρευστά γεώτρησης ορισμένα αέρια. Σε κάποιες περιπτώσεις κοιτασμάτων που παράγουν αρκετή ποσότητα νερού, χρησιμοποιούνται ακόμα και μίγματα αερίων – υγρών.

### 2.4 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Κατά τη γεώτρηση, στην επιφάνεια πρέπει να υπάρχουν δεξαμενές για την αποθήκευση επιπλέον όγκου ρευστού γεώτρησης. Ο αριθμός των δεξαμενών πρέπει να είναι επαρκής, ώστε να μεταφέρεται διαμέσου αυτών το ρευστό από το φρέαρ προς τη δεξαμενή αναρρόφησης της αντλίας. Ο στόχος αυτής της διαδικασίας είναι να γίνεται περαιτέρω καθίζηση των στερεών που περιέχονται στο ρευστό κατά τη διάρκεια της διαδρομής και να διαφεύγει τυχόν εναπομείναν αέριο. Έτσι, το ρευστό που θα εισέρχεται πλέον στο κύκλωμα θα είναι σχετικά καθαρό (Κελεσίδης, 2009).

Τα θραύσματα των πετρωμάτων και το αέριο που τυχόν υπάρχουν στο ρευστό απομακρύνονται με το σύστημα απομάκρυνσης στερεών και άλλων ουσιών. Τα μεγάλα θραύσματα απομακρύνονται με το «κόσκινο απομάκρυνσης – shale shaker», που αποτελείται από ένα ή περισσότερα δονούμενα κόσκινα. Αφού το ρευστό περάσει από το κόσκινο, τα στερεά παρακρατούνται και μέσω της δόνησης οδηγούνται στο άκρο του, όπου εκπίπτουν και αποθηκεύονται (Κελεσίδης 2009, Γαγάνης 2013).

## 2.5 ΑΝΤΛΙΕΣ

Η εισπίεση των πολφών γίνεται με τις πηλαντλίες που παρέχουν την απαραίτητη ενέργεια για την ροή του πολφού στην διατρητική στήλη και στον δακτύλιο κατά την διάτρηση. Οι αντλίες αποτελούν κρίσιμο παράγοντα για τη γεώτρηση. Ο κύριος τύπος αντλιών που χρησιμοποιούνται είναι οι παλινδρομικές με έμβολο θετικής εκτόπισης είτε δύο είτε τριών κυλίνδρων. Οι αντλίες αυτές εμφανίζουν τα εξής πλεονεκτήματα (Κελεσίδης 2009, Γαγάνης 2013):

- παρέχουν τη δυνατότητα άντλησης ρευστών που περιέχουν πολλά στερεά μεγάλου μεγέθους
- είναι εύχρηστες και συντηρούνται με ευκολία
- είναι αξιόπιστες
- μπορούν να λειτουργούν σε ποικίλες πιέσεις και παροχές

Συνήθως σε ένα σύστημα υπάρχουν δύο ή τρεις αντλίες συνδεδεμένες παράλληλα. Σε ρηχά τμήματα του φρέατος χρησιμοποιούνται και οι δύο ή και οι τρεις παράλληλα, καθώς απαιτούνται υψηλές παροχές εξαιτίας των μεγάλων διαμέτρων. Αντίθετα, σε βαθύτερα τμήματα δεδομένων των χαμηλότερων παροχών χρησιμοποιείται η μία ή οι δύο αντλίες ενώ η τρίτη παραμένει ως εφεδρική (Κελεσίδης, 2009).

## 2.6 ΣΩΛΗΝΩΣΕΙΣ

Οι αντλίες συνδέονται με τη διατρητική στήλη με σύστημα που περιλαμβάνει τα εξής (Κελεσίδης, 2009):

- δοχείο εξισορρόπησης, το οποίο εξομαλύνει τις αυξομειώσεις πίεσης που οφείλονται στις εν λόγω αντλίες
- σωλήνα βαρέως τύπου (4 ή 6 ιντσών), που χρησιμοποιείται για τη σύνδεση των αντλιών με συλλέκτη στο δάπεδο του γεωτρύπανου
- έναν ελαστικό περιστροφικό σωλήνα (υψηλής πίεσης), που διευκολύνει την κατακόρυφη κίνηση, καθώς επιτρέπει την εύκαμπτη σύνδεση
- σύστημα περιστροφής, που υποστηρίζει το περιστροφικό φορτίο της διατρητικής στήλης με τα κυλινδρικά ρουλεμάν, τα οποία περιέχει, και που επιτρέπει την κυκλοφορία του ρευστού μέσω του συστήματος περιστροφής

- σωλήνα ορθογώνιας ή εξαγωνικής διατομής, που επιτρέπει την περιστροφή ολόκληρης της διατρητικής στήλης (kelly)

## 2.7 ΣΥΣΤΗΜΑ ΡΥΘΜΙΣΗΣ / ΕΛΕΓΧΟΥ ΦΡΕΑΤΟΣ (BOP)

‘Κλώτσημα – kick’ (βλ. **εικόνα 2.7 (α)** και **εικόνα 2.7 (β)**) του φρέατος ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα υπό πίεση ευρισκόμενα ρευστά των πετρωμάτων εισέρχονται βίαια στο φρέαρ και εκτοπίζουν τη λάσπη από αυτό. Τούτο συμβαίνει όταν το κοπτικό άκρο διαπερνά διαπερατά πετρώματα και η πίεση των ρευστών των πετρωμάτων είναι μεγαλύτερη από την πίεση του πολφού στο φρέαρ. Αυτή η μη ελεγχόμενη είσοδος ρευστών των πετρωμάτων (αέριο ή / και πετρέλαιο ή νερό) στο φρέαρ αποτρέπεται μέσω του συστήματος ρύθμισης. Οι αποτρεπτές εκρήξεων (BOPs) περιλαμβάνονται στην κεφαλή της γεώτρησης (wellhead), η οποία τοποθετείται κατά την αρχική διάνοιξη του φρέατος. Οι BOPs έχουν σύστημα υψηλής πίεσης και γραμμή διαφυγής, ενώ για να αρχίσει η επόμενη φάση γεώτρησης απαιτείται να γίνει μία σειρά δοκιμών υπό υψηλή πίεση στην επένδυση και στα BOPs, ώστε να επικυρωθεί ότι όλα βαίνουν καλώς (Κελεσίδης, 2009).

Επιπρόσθετα, το σύστημα ελέγχου και ρύθμισης επιτρέπει:

- τον εντοπισμό του kick
- το κλείσιμο του φρέατος στην επιφάνεια
- την κυκλοφορία στο φρέαρ υπό πίεση για την απομάκρυνση των ρευστών των πετρωμάτων και την αύξηση της πυκνότητας της λάσπης
- την κίνηση της διατρητικής στήλης υπό πίεση
- την εκτροπή της ροής των ρευστών μακριά από το προσωπικό και τα μηχανήματα.



*Εικόνα 2.7 (α): Η έκρηξη στη πλατφόρμα πετρελαίου Deepwater Horizon η οποία προκλήθηκε από μη ελεγχόμενο "kick" (WSWS, 2014)*



*Εικόνα 2.7 (β): Η έκρηξη στη γεώτρηση Macondo της BP η οποία προκλήθηκε από μη ελεγχόμενο "kick" (TELE, 2014)*



Θα πρέπει να τονιστεί ότι το "kick" προκύπτει από χαμηλή πίεση πολφού στον πυθμένα της γεώτρησης, που οφείλεται είτε στο ότι η λάσπη έχει μικρότερη πυκνότητα από την απαιτούμενη είτε στο ότι η ποσότητα της εισπιεζόμενης λάσπης δεν επαρκεί. Ως εκ τούτου, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή τόσο στην πυκνότητα όσο και στη ποσότητα της λάσπης που εισπιέζεται στη διατρητική στήλη (Γαγάνης, 2013).

## **2.8 ΕΙΔΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΓΙΑ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ**

Οι υποθαλάσσιες γεωτρήσεις αποτελούν ένα μεγάλο τεχνολογικό επίτευγμα. Για υποθαλάσσιες γεωτρήσεις από επιπλέοντα σκάφη οι διαδικασίες και ο εξοπλισμός διαφοροποιούνται. Συγκεκριμένα, απαιτείται εξοπλισμός για την σταθεροποίηση του σκάφους στη θέση πάνω από την οπή του φρέατος και για να αντισταθμιστεί η κατακόρυφη και η πλευρική κίνηση, καθώς και η κλίση που οφείλεται στα κύματα. Επιπρόσθετα, ο πύργος του γεωτρύπανου όταν χρησιμοποιούνται πλοία είναι ειδικά σχεδιασμένος, ώστε να επιτρέπει μεγάλη κλίση ακόμα και όταν το πλήρες φορτίο της διατρητικής στήλης βρίσκεται στον πύργο (Κελεσίδης, 2009).

## **2.9 ΣΩΛΗΝΩΣΗ (casing) - ΕΠΕΝΔΥΣΗ**

Σωλήνωση είναι η διαδικασία όπου μία στήλη (casing) από συνδεδεμένους σωλήνες χάλυβα στερεώνεται και τσιμεντώνεται σε ένα πηγάδι, όπως προχωρά η γεώτρηση, για να προστατεύσει το τοίχωμα της γεώτρησης από ενδεχόμενη σπηλαιώση κατά τη διάρκεια της γεώτρησης και για να παρέχει ένα μέσο για την εξόρυξη πετρελαίου / αερίου, εάν το πηγάδι προκύψει ότι είναι παραγωγικό.

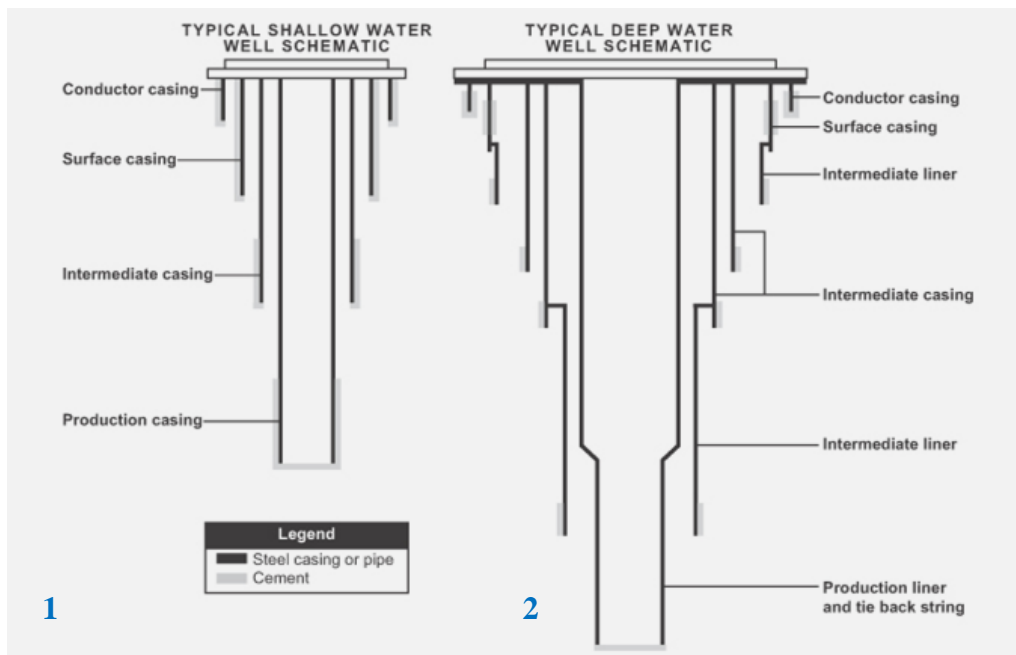
Συγκεντρωτικά, η σωλήνωση απαιτείται για (Κελεσίδης 2009, Γαγάνης 2013):

- να παρέχεται ένας αγωγός υψηλής αντοχής, ώστε να επιτυγχάνεται η ροή του ρευστού γεώτρησης με όσο το δυνατόν λιγότερες τριβές κατά τη συνέχιση της γεώτρησης.
- να προστατεύει το φρέαρ από το εχθρικό περιβάλλον που απαντάται σε μεγάλα βάθη κάτω από την επιφάνεια της γης
- να αποτρέψει τους ασταθείς σχηματισμούς από το να καταρρεύσουν
- να προστατευτούν οι αδύναμοι σχηματισμοί από τις υψηλές πιέσεις που ασκούν λάσπες μεγάλης πυκνότητας και οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν θραύση στις πιο αδύναμες ζώνες

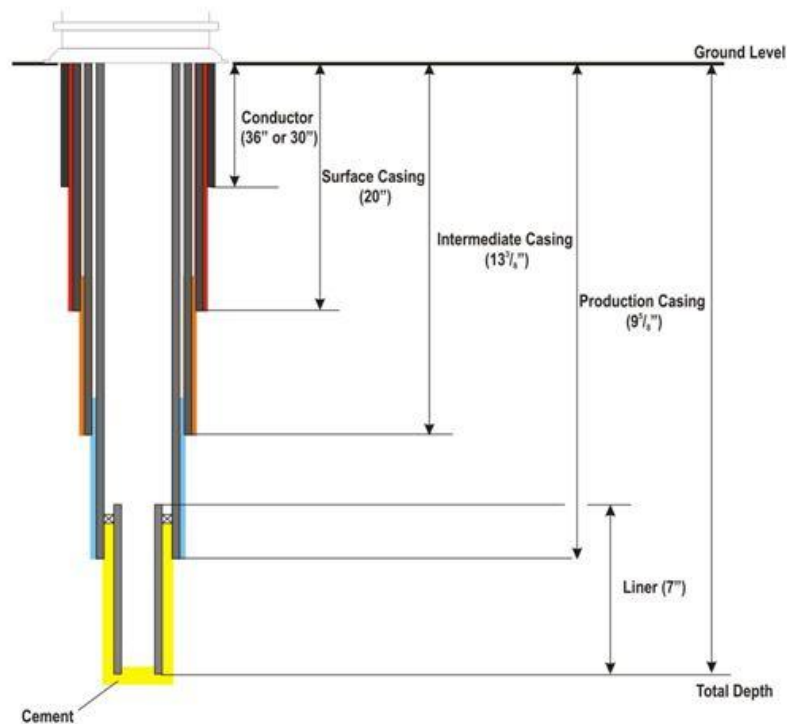
- να απομονωθούν οι ζώνες που εμφανίζουν πιέσεις, οι οποίες δεν ακολουθούν την υδροστατική βαθμίδα, από αυτές οι οποίες έχουν πιέσεις που την ακολουθούν
- να σφραγιστούν οι ζώνες στις οποίες παρατηρούνται απώλειες ρευστών και εισχώρησή τους στο πέτρωμα.
- να παρέχεται διαρθρωτική στήριξη για την κεφαλή της γεώτρησης και το BOP

Το casing θα πρέπει να σχεδιαστεί με τρόπο ώστε να αντέχει στην πίεση, που προκαλείται από τη διαδικασία διάτρησης, και στη μεγάλη πίεση, που προκαλείται από τη διαδικασία υδραυλικής διάρρηξης (Nygaard, 2010). Έχοντας ως στόχο τον οικονομικότερο σχεδιασμό οι σωληνώσεις συνήθως περιλαμβάνουν τμήματα με διαφορετικό είδος χάλυβα, πάχος τοιχώματος και είδη συνδέσεων που προσαρμόζονται στις ανάγκες κάθε γεώτρησης, ενώ παράλληλα σε κάθε γεώτρηση χρησιμοποιούνται διαφορετικά είδη επένδυσης για κάθε βάθος (Κελεσιδής, 2009).

Οι γεωτρήσεις είναι συνήθως τηλεσκοπικές και περιλαμβάνουν κατ' ελάχιστον τέσσερις σωληνώσεις (βλ. **εικόνα 2.9 (α)** και **2.9 (β)**). Το πρώτο τμήμα της επένδυσης ονομάζεται **αγωγός** (conductor) και είναι σωλήνας μεγάλης διαμέτρου που «οδηγείται – πιέζεται» στο έδαφος και φτάνει μέχρι το βάθος των 100' περίπου. Το δεύτερο τμήμα λέγεται **επιφανειακή σωλήνωση** (surface casing) και προστατεύει το φρέαρ από την κατάρρευση των μη ενισχυμένων πετρωμάτων, ενώ ταυτόχρονα αποτρέπει την πιθανή ρύπανση των επιφανειακών στρωμάτων νερού φτάνοντας περίπου μέχρι το βάθος των 1000'-1500' (ή σε ορισμένες περιπτώσεις μέχρι και τα 5000'). Το τρίτο τμήμα ονομάζεται **ενδιάμεση ή προστατευτική σωλήνωση** (intermediate casing) και εξασφαλίζει σε μεγάλο βαθμό την ασφάλεια του φρέατος. Τέλος, ακολουθεί η **παραγωγική σωλήνωση**, που απομονώνει τα κοιτάσματα ή το κοίτασμα παραγωγής από άλλα κοιτάσματα και παρέχει εύκολη πρόσβαση για όλα τα μηχανήματα / εξαρτήματα που θα τοποθετηθούν στον πυθμένα του φρέατος για την υποβοήθηση της παραγωγής. Μερικές φορές ως παραγωγική σωλήνωση χρησιμοποιούνται Liners, που είναι χαλύβδινοι σωλήνες, οι οποίοι δεν φθάνουν στην επιφάνεια της γεώτρησης, αλλά "αγκιστρώνονται" στο intermediate casing (Κελεσιδής 2009, Γαγάνης 2013). Στις βαθύτερες γεωτρήσεις μπορεί να υπάρχουν περισσότερο από τέσσερα είδη σωληνώσεων (βλ. **εικόνα 2.9 β**)



**Εικόνα 2.9 (α) :** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας σωλήνωσης σε ρηχές γεωτρήσεις (1) κα σε γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (2) (SEC, 2014)



**Εικόνα 2.9 (β) :** Τυπικό πρόγραμμα σωλήνωσης γεωτρήσεων πετρελαίου συναρτήσει του βάθους (PETROA, 2014)

Αφού ανοιχτεί το φρέαρ ως το προβλεπόμενο βάθος για τη συγκεκριμένη φάση της γεώτρησης, τοποθετείται η σωλήνωση ανά τμήμα κάθε φορά. Μετά την τοποθέτησή της γίνεται κυκλοφορία τσιμέντου προς τα κάτω δια μέσου αυτής για να εισαχθεί τσιμέντο στον δακτύλιο που

σχηματίζεται από την επένδυση και τα τοιχώματα του φρέατος και τέλος τοποθετείται το BOP μικρότερης διαμέτρου για να συνεχιστεί η γεώτρηση με κοπτικό μικρότερης διαμέτρου (Κελεσίδης, 2009).

Η διαδικασία της σωλήνωσης είναι δύσκολη και επικίνδυνη αφενός λόγω της μικρής διατομής του δακτυλίου μεταξύ της επένδυσης και του φρέατος και αφετέρου επειδή είναι σχεδόν αδύνατη η περιστροφή της επένδυσης. Ακόμη, θα πρέπει να μελετάται πολύ εμπεριστατωμένα ο χρόνος πήξης του τσιμέντου, έτσι ώστε να είναι ρευστό μέχρι την τοποθέτησή του στην κατάλληλη θέση αλλά και να μην καθυστερήσει να σταθεροποιηθεί και να αποκτήσει τις μηχανικές του ιδιότητες (Κελεσίδης, 2009).

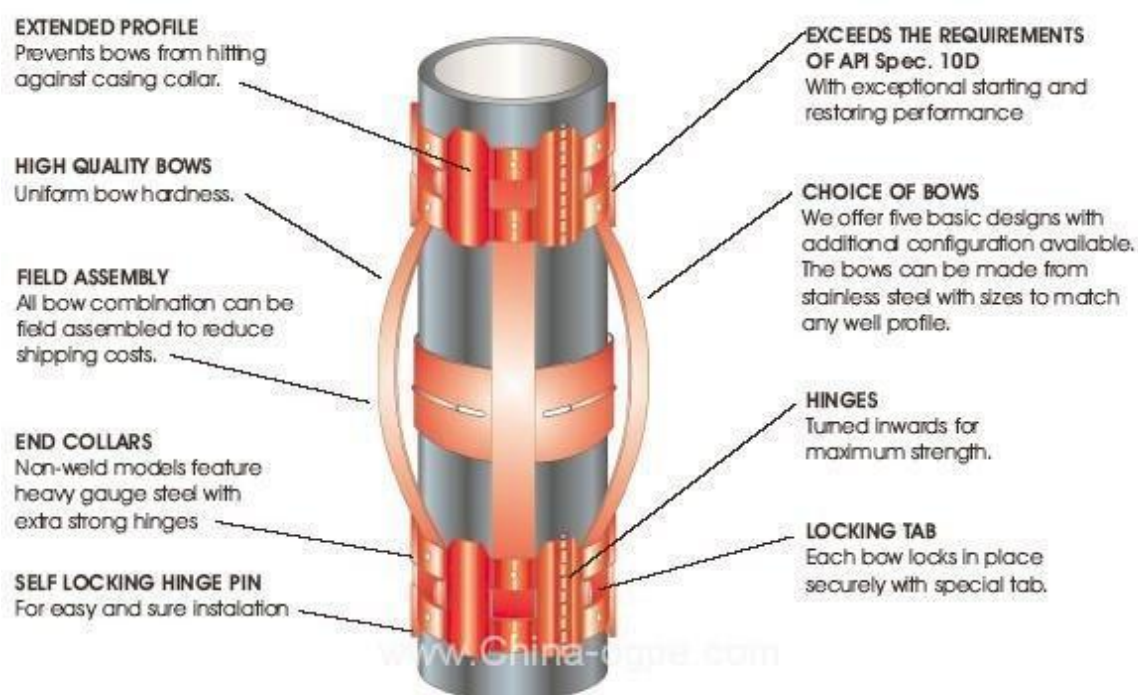
## **2.10 ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗ**

Η τσιμέντωση είναι ένα ιδιαίτερα κρίσιμο στάδιο, το οποίο έπεται της διάτρησης και της σωλήνωσης. Χωρίζεται σε πρωτογενή τσιμέντωση και σε τσιμέντωση αποκατάστασης. Η πρώτη χρησιμοποιείται για τυπικές γεωτρήσεις με σκοπό να στηρίξει το τοίχωμα και να επιτύχει απομόνωση ζωνών, δηλαδή να σταματήσει τη ροή των ρευστών (πετρελαίου / αερίου) εκτός των τοιχωμάτων της γεώτρησης (προς το πέτρωμα), ή να αποτρέψει την εισροή ρευστών από μία ζώνη στη ζώνη που περιέχει πετρέλαιο (Nygaard, 2010). Η τσιμέντωση αποκατάστασης, από την άλλη, συντελείται σε μεταγενέστερο στάδιο της ζωής του πηγαδιού και αποσκοπεί στην αποκατάσταση τυχόν αλλοιώσεων και αστοχιών της πρωτογενούς τσιμέντωσης και στην αποσφράγιση ζωνών που πιθανολογείται ότι παράγουν νερό (Γαγάνης, 2013).

Πιο αναλυτικά, η τσιμέντωση προσφέρει απομόνωση ζωνών και παράλληλα αποτρέπει την κίνηση ρευστών από τους σχηματισμούς προς την επιφάνεια διαμέσου του χώρου που παρεμβάλλεται στη σωλήνωση και στα τοιχώματα του φρέατος (annulus) (Κελεσίδης, 2009). Επίσης, με τον ίδιο τρόπο αποφεύγεται η ανταλλαγή ρευστών μεταξύ διαφορετικών σχηματισμών και απομονώνονται ρήγματα λόγω των οποίων μπορεί να υπάρξει απώλεια ρευστών (Nygaard, 2010). Ακόμη, η τσιμέντωση παρέχει στήριξη και σταθεροποίηση της επένδυσης (casing), η οποία επιτυγχάνεται με την υδραυλική στεγανοποίηση μεταξύ της επένδυσης και του τσιμέντου και μεταξύ του τσιμέντου και των πετρωμάτων (Κελεσίδης, 2009). Παράλληλα, η τσιμέντωση αποσκοπεί στο να προστατεύσει το casing της γεώτρησης από φθορά λόγω διαβρωτικών ρευστών κι από φορτία σε βαθύτερες ζώνες που μπορεί να προκαλέσουν το λυγισμό του. Τέλος, με αυτή τη μέθοδο περιορίζεται κι αποφεύγεται και το φαινόμενο του «blow out», κατά το οποίο υπάρχει

απότομη και βίαιη εκτόνωση του ρευστού της γεώτρησης, ενώ περιορίζεται και η απελευθέρωση του CO<sub>2</sub> (Nygaard, 2010).

Για την επίτευξη μίας καλής τσιμέντωσης είναι απαραίτητη η ύπαρξη καλών συνθηκών λειτουργίας. Πιο αναλυτικά, θα πρέπει να πληρούνται δύο σημαντικές προϋποθέσεις: πρώτον να γίνεται καλό κεντράρισμα του casing με τη συχνή τοποθέτηση centralizers στο casing (βλ. **εικόνα 2.10 (α)**) και δεύτερον να υπάρχει ανταπόκριση και κατάλληλη περιστροφή του casing κατά τη διαδικασία τσιμέντωσης. Επιπλέον, το casing πρέπει να γίνεται με κατάλληλη ταχύτητα, ώστε να μην επέλθει ρηγμάτωση του σχηματισμού (Κελεσίδης, 2009).



**Εικόνα 2.10 (α)** : Τυπική μορφή ενός Casing Centralizer και αναλυτική περιγραφή των επιμέρους τμημάτων που τον αποτελούν (CHINA, 2014)

Μετά την τσιμέντωση ενδέχεται να εμφανιστούν οι εξής αστοχίες (Nygaard, 2010):

- κακή πρωτογενής τσιμέντωση με την εισβολή αερίου στο τσιμέντο κατά τη τοποθέτηση του
- αστοχία του σκυροδέματος μετά τη τοποθέτηση του

Πριν την ολοκλήρωση της ενυδάτωσης και κατά τη διάρκεια της ζελατινοποίησης (gelling), το συμβατικό ρευστό τσιμέντο παύει να μεταδίδει υδροστατική πίεση στο σχηματισμό και κατά

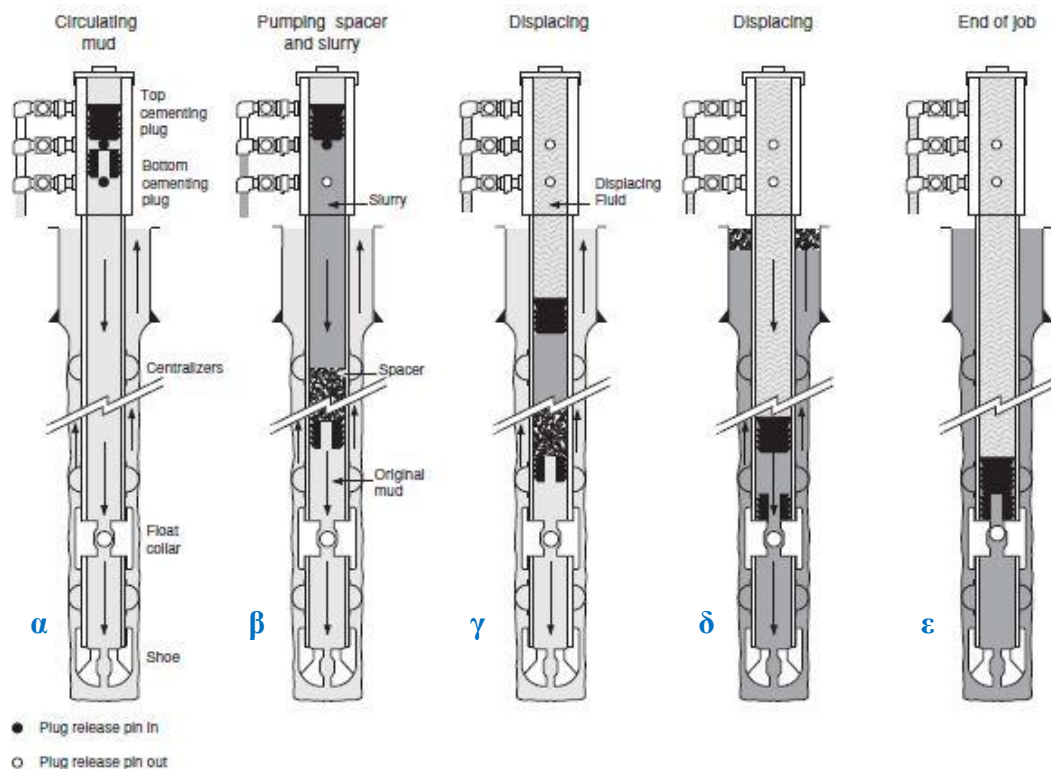
συνέπεια ρευστά από το σχηματισμό ενδέχεται να ρέουν ελεύθερα μέσα στο τσιμέντο. Αυτό το φαινόμενο δημιουργεί διόδους που στο μέλλον μπορούν να συντελέσουν στη διαρροή αερίων. Η αστοχία του σκυροδέματος μετά την τοποθέτησή του συνήθως οφείλεται σε μηχανικό σοκ που προκαλείται από την τριβή του σωλήνα με αυτό, τη διόγκωση του casing και τη συμπίεση του τσιμέντου κατά τη διάρκεια των τεστ πίεσεως ή τη διόγκωση και τη συστολή του σωλήνα που οφείλεται στους κύκλους πίεσης και θερμοκρασίας κατά την εισπίεση (Nygaard, 2010).

Προκειμένου λοιπόν να επιτύχει μία τσιμεντώση θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής (Κελεσίδης 2009, Γαγάνης 2013):

- καθορισμός της βέλτιστης συνταγής-σύστασης του τσιμέντου που πρόκειται να τοποθετηθεί
- καθορισμός του απαραίτητου όγκου του τσιμέντου
- καθορισμός του απαιτούμενου χρόνου μέχρι τη στερεοποίηση του
- τρόπος τοποθέτησης του τσιμέντου
- καλή κυκλοφορία του πολφού πριν την τοποθέτηση του τσιμέντου για την επιτυχή απομάκρυνσή του.

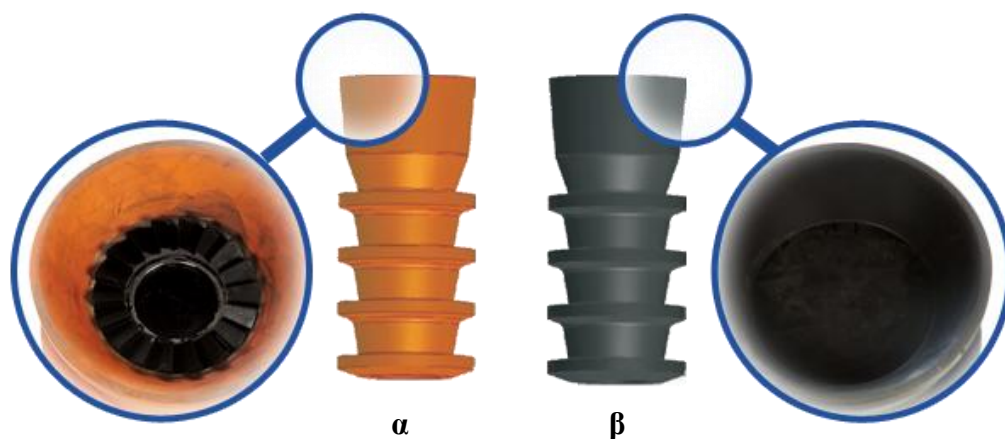
Η τοποθέτηση του τσιμέντου συντελείται από τις ακόλουθες διεργασίες (βλ. **εικόνα 2.10 (β)**) (Γαγάνης, 2013):

- τοποθετούνται plugs στο casing, ώστε να διαχωριστεί η προϋπάρχουσα λάσπη με το τσιμέντο, που πρόκειται να εισαχθεί
- εισάγεται το τσιμέντο
- πάνω από το τσιμέντο τοποθετούνται εκ νέου plugs
- εισάγεται η λάσπη με τη συμβολή της οποίας μετατοπίζεται το τσιμέντο μέχρι να φτάσει η στάθμη του στην κορυφή του casing string που είναι επιθυμητό



**Εικόνα 2.10 (β):** Απεικόνιση διαδικασίας τσιμέντωσης (PETROB, 2014). α) Κυκλοφορία πολφού για πλήρη κινητοποίηση του, β) εισαγωγή του άνω πώματος και ακολούθως εισπίεση διαχωριστή (πολφού και τσιμέντου) - spacer και εισπίεση τσιμεντοπολφού, γ) ελευθέρωση του άνω πώματος και εισπίεση - εκτόπιση από πολφό, δ) συνέχεια εκτοπισμού ε) τέλος διαδικασίας με την πρόσπτωση του κάτω πώματος πριν το κολάρο (float collar)

Πιο αναλυτικά, η πρωτογενής τσιμέντωση χρησιμοποιεί τη μέθοδο των δύο πωμάτων (two plug method). Αφού πραγματοποιηθεί η διάνοιξη του φρέατος στο επιθυμητό βάθος κι απομακρυνθεί η διατρητική στήλη, τοποθετείται η σωλήνωση (σωλήνας μεγαλύτερης διαμέτρου) μέχρι τον πυθμένα του φρέατος. Η τσιμέντωση με τη μέθοδο των δύο πωμάτων (βλ. **εικόνα 2.10 (γ)**) αποσκοπεί στην απομάκρυνση της λάσπης της γεώτρησης που παραμένει στο φρέαρ μετά την τοποθέτηση της σωλήνωσης και στην αντικατάσταση της λάσπης με πηγμένο τσιμέντο (Κελεσίδης, 2009).



**Εικόνα 2.10 (γ):** Άνω (α) και κάτω (β) πώμα τσιμέντου (CTE, 2014)

Ειδικότερα, τα δύο πώματα έχουν ως στόχο την απομόνωση του τσιμέντου και τον σαφή διαχωρισμό του από τη λάσπη κατά τη διάρκεια της τσιμεντώσης του φρέατος. Συνήθως, το τσιμέντο τοποθετείται από τον πυθμένα του δακτυλίου έως πολύ υψηλότερα από την κορυφή του τελευταίου -προς τα άνω- παραγωγικού κοιτάσματος (και ορισμένες φορές μέχρι την κορυφή του φρέατος). Αυτό αποσκοπεί στην απομόνωση υπερκείμενων ζωνών, στην προστασία υδροφόρων οριζόντων και στην προστασία της επένδυσης από διάβρωση (Κελεσίδης, 2009).



**Εικόνα 2.10 (δ):** Τσιμεντώση σωλήνων - Δείγμα εργαστηρίου (Κελεσίδης, 2009)

Η τσιμεντώση (βλ. **εικόνα 2.10 (δ)**). ολοκληρώνεται όταν παρουσιαστεί αύξηση της πίεσης στην επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει όταν το άνω πώμα φτάσει στο κολάρο προσγείωσης ή επίπλευσης· τότε σταματά η εκτόπιση του τσιμέντου. Αφού το φρέαρ παραμένει κλειστό για ορισμένο

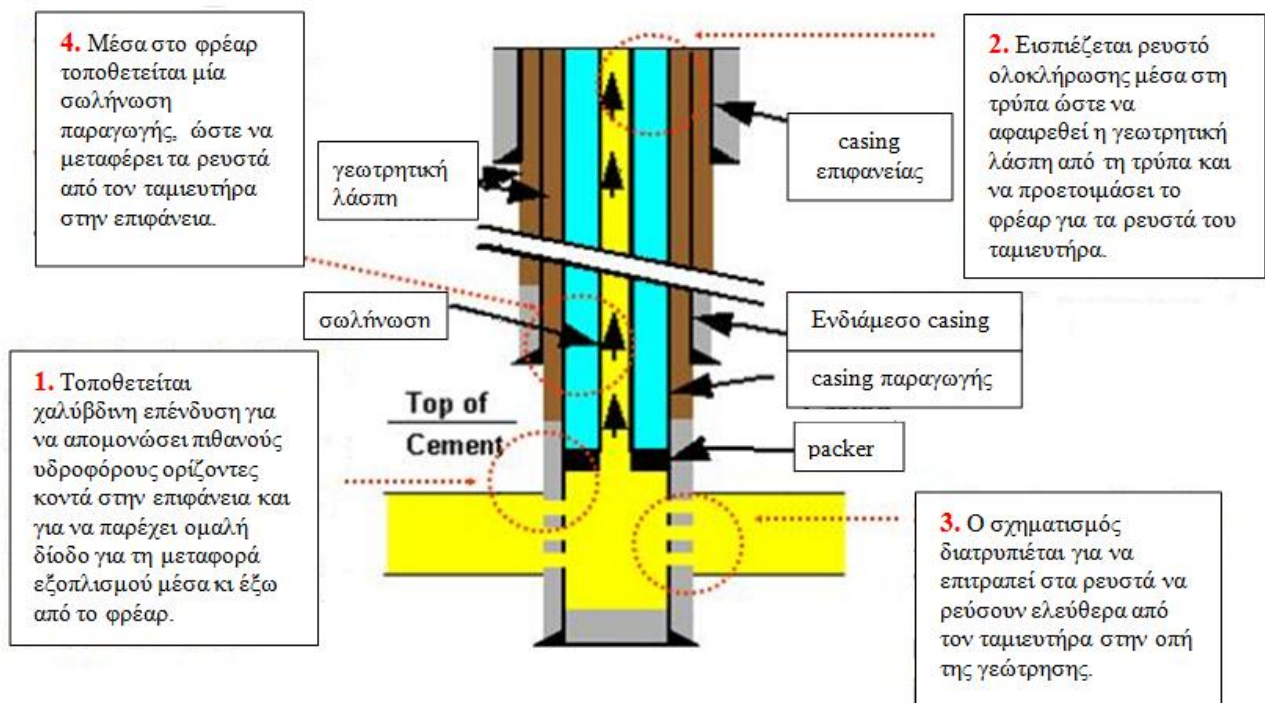


χρονικό διάστημα, ώστε να πήξει το τσιμέντο, ενδέχεται είτε να συνεχιστεί η γεώτρηση είτε να ξεκινήσει η διεργασία ολοκλήρωσης γεώτρησης πριν την παραγωγή (Κελεσίδης, 2009).

## 2.11 ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ - ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ

Τέλος, μετά την τοποθέτηση και της τελευταίας σωλήνωσης (σωλήνωση παραγωγής), σειρά έχει η ολοκλήρωση του πηγαδιού (βλ. **εικόνα 2.11**). πραγματοποιώντας ορισμένες απαραίτητες για την παραγωγή του πηγαδιού ενέργειες (Κελεσίδης 2009, Γαγάνης 2013):

- τοποθέτηση της στήλης παραγωγής και των packers
- αντικατάσταση του BOP από το Christmas tree, που είναι ένα σύστημα βανών στην κεφαλή της γεώτρησης
- διάτρηση του σχηματισμού (perforation) και του τελευταίου casing, ώστε να εισέρχεται το ρευστό από τον ταμιευτήρα στη παραγωγική στήλη
- διέγερση του ταμιευτήρα σε περίπτωση που το ρευστό δεν ρέει ελεύθερα
- Ρηγμάτωση πετρώματος για την καλύτερη ροή του ρευστού



**Εικόνα 2.11:** Τελική μορφή της γεώτρησης μετά την ολοκλήρωση του πηγαδιού (STRA, 2014)

## 2.12 ΑΠΩΛΕΙΑ ΡΕΥΣΤΩΝ

### 2.12.1 ΑΠΩΛΕΙΑ ΝΕΡΟΥ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΟΛΤΟΥ

Η απώλεια του νερού του πολτού τσιμέντου είναι ουσιαστικά η απώλεια της υδατικής φάσης ενός συστήματος τσιμέντου στο σχηματισμό. Η υπερβολική απώλεια ρευστού του πολτού θέτει σε κίνδυνο τη διεργασία τσιμεντώσεως σε δύο φάσεις (Nelson, 1990):

- Κατά τη διαδικασία της τοποθέτησης, καθώς η πυκνότητα του πολτού μπορεί να αυξηθεί πέρα από το αποδεκτό όριο. Αυτή η αύξηση μπορεί να γίνει πολύ σημαντική όταν η περιοχή του διαπερατού σχηματισμού είναι μεγάλη και ο χρόνος επαφής είναι μακρύς (χαμηλός ρυθμός άντλησης) (Nelson, 1990). Η διαπερατότητα του υμενίου στην επιφάνεια των πετρωμάτων (cement-cake) που απαιτείται για να περιορίσει αυτή την αύξηση της πυκνότητας ποικίλλει έντονα ως προς την αντίσταση του mud-cake. Το ίζημα εναποτίθεται στο τοίχωμα του φρέατος, ενόσω μέρος της λάσπης διηθείται στους πόρους διαπερατών σχηματισμών. Το mud cake έχει γενικά πολύ χαμηλή διαπερατότητα και για αυτό τείνει να επιβραδύνει την περαιτέρω απώλεια υγρών στο σχηματισμό. Με ένα λεπτό και διαπερατό mud cake απαιτείται ένα cement cake χαμηλής διαπερατότητας. Με ένα αρκετά αδιαπέραστο mud cake δεν απαιτείται πλέον μείωση της διαπερατότητας με το cement cake (Nelson, 1990).
- Κατά τη διάρκεια της πήξης του τσιμέντου (**waiting on cement**), μπορεί να συμβεί γεφύρωση. Γεφύρωση είναι μια τοπική διαδικασία, η οποία είναι πιο πιθανό να συμβεί σε ένα στενό δακτύλιο. Σε αυτή τη περίπτωση, δεν έχει μεγάλη σημασία αν το κέικ λάσπης έχει χαμηλή ή υψηλή διαπερατότητα. Αυτό ισχύει κυρίως για στενούς δακτυλίους ή μεγάλης διάρκειας χρόνους πύκνωσης-πάχυνσης. Έτσι, απαιτούνται πάντα αδιαπέραστα cement cakes (Nelson, 1990).

Εν γένει, οι μέγιστες τιμές για τη διαπερατότητα του cement-cake είναι δύσκολο να οριστούν, καθώς δεν έχει αναπτυχθεί μια σαφής σχέση μεταξύ της διαπερατότητας του cement-cake και του απαιτούμενου κατά API ρυθμού απώλειας υγρού. Έτσι, ο καλύτερος οδηγός παραμένει η εμπειρία πεδίου σε μία συγκεκριμένη περιοχή. Ωστόσο, υπάρχουν οι ακόλουθοι εμπειρικοί κανόνες σχετικά με ορισμένες κρίσιμες καταστάσεις (Nelson, 1990):

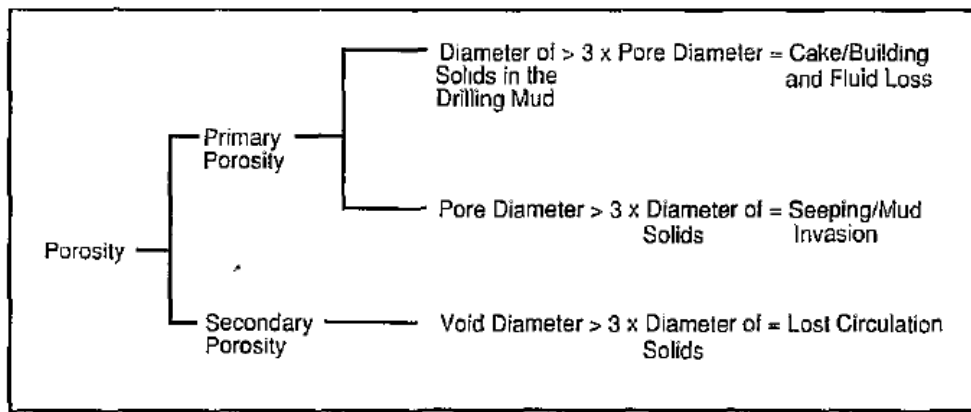
- Αν υπάρχει ζώνη αερίου κάτω από ένα διαπερατό σχηματισμό, ενδέχεται η γεφύρωση να ευνοήσει τη μετανάστευση αερίου. Σε αυτή την περίπτωση ο πολτός τσιμέντου θα

πρέπει να αποδώσει πολύ χαμηλές τιμές απώλειας ρευστού κατά API με εύρος από 20 έως 40 mL/30 λεπτά.

- Για τους πολτούς υψηλής πυκνότητας, οποιαδήποτε μείωση της περιεκτικότητάς τους σε νερό μπορεί να παρεμποδίσει σε κρίσιμο βαθμό τη διεργασία τοποθέτησης, ειδικά σε χαμηλούς ρυθμούς άντλησης. Ομοίως, η απώλεια ρευστών κατά API θα πρέπει να είναι πολύ χαμηλή (μικρότερη από 50 mL/30 λεπτά) (Nelson, 1990).

#### 2.12.2 ΑΠΩΛΕΙΑ ΡΕΥΣΤΟΥ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ

Απώλεια ρευστού κυκλοφορίας ορίζεται το σύνολο ή η μερική απώλεια των ρευστών της γεώτρησης ή των πολτών τσιμέντου σε εξαιρετικά διαπερατές ζώνες, σε σπηλαιώδεις σχηματισμούς, σε φυσικές ρηγματώσεις και σε ρηγματώσεις προκαλούμενες κατά τη διάτρηση ή κατά τις διεργασίες τσιμέντωσης (Goins, 1952). Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η απώλεια ρευστού κυκλοφορίας δεν πρέπει να συγχέεται με την απώλεια ρευστών που περιγράφηκε προηγουμένως. Απώλεια κυκλοφορίας μπορεί να συμβεί σε σχηματισμούς τόσο με πρωτογενές όσο και με δευτερογενές πορώδες, ενώ όπως διαφαίνεται στην **εικόνα 2.12(α)**, η διαδικασία απώλειας ρευστού σχετίζεται περισσότερο με το πρωτογενές πορώδες. Το πορώδες χωρίζεται σε πρωτογενές ή δευτερογενές ανάλογα με την προέλευσή του. Το πρωτογενές δημιουργείται κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης, ενώ το δευτερογενές πορώδες δύναται να δημιουργηθεί από διεργασίες διάλυσης, αφυδάτωσης ή ανακρυστάλλωσης, που προκαλούνται στον ταμιευτήρα σε μεταγενέστερο στάδιο, ή από τεκτονικές δράσεις, οι οποίες επιφέρουν ρηγματώσεις και πτυχώσεις (Βαρότσης, 2013). Η απώλεια ρευστού κυκλοφορίας αντιμετωπίζεται πιο αποτελεσματικά πριν ξεκινήσει η διαδικασία τσιμέντωσης (Nelson, 1990).



**Εικόνα 2.12(α):** Απώλεια ρευστών τσιμεντοπολτού και απώλεια ρευστού κυκλοφορίας συναρτήσει του πορώδους (Nelson, 1990)

Η απώλεια ρευστού κυκλοφορίας μπορεί να είναι ένα δαπανηρό και χρονοβόρο πρόβλημα. Κατά τη διάρκεια της γεώτρησης η απώλεια αυτή μπορεί να ποικίλει από μια σταδιακή μείωση του επιπέδου λάσπης στις δεξαμενές μέχρι μία πλήρη απώλεια των επιστροφών (Nelson, 1990).

Οι κυριότερες επιπτώσεις της απώλειας κυκλοφορίας παρατίθενται παρακάτω (Nelson, 1990):

- η πιθανότητα έκρηξης (blowout) εξαιτίας της πτώσης του επιπέδου λάσπης και πρόκλησης “kick”
- το ενδεχόμενο να κολλήσει η διατρητική στήλη εξαιτίας της ανεπαρκούς απομάκρυνσης των cuttings
- δεν υπάρχει απομόνωση των ζωνών λόγω της ανεπαρκούς πλήρωσης με τσιμέντο
- το υπερβολικό κόστος λόγω της απώλειας της λάσπης, της απώλειας χρόνου και των απαιτούμενων διορθωτικών εργασιών τσιμεντώσης
- απώλειες στη ζώνη παραγωγής με αποτέλεσμα την εκτεταμένη ζημία του σχηματισμού
- η απώλεια της γεώτρησης

Για να επιλυθεί αποτελεσματικά η απώλεια ρευστού κυκλοφορία, είναι απαραίτητη η γνώση της σοβαρότητας των απωλειών, του τύπου της ζώνης απώλειας κυκλοφορίας και του ιστορικού διάτρησης του φρέατος λίγο πριν συμβούν οι απώλειες (Nelson, 1990).

Συνήθως οι ζώνες απώλειας ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες (βλ. **εικόνα 2.12 (β)**). (Nelson, 1990):

- μη-στερεοποιημένοι ή υψηλής διαπερατότητας σχηματισμοί

- φυσικές ρηγματώσεις ή σχισμές
- κάθετα ή οριζόντια ρήγματα οφειλόμενα στη διαδικασία διάτρησης ή τσιμέντωσης
- σπηλαιώδεις και vugular σχηματισμοί (Nelson, 1990)

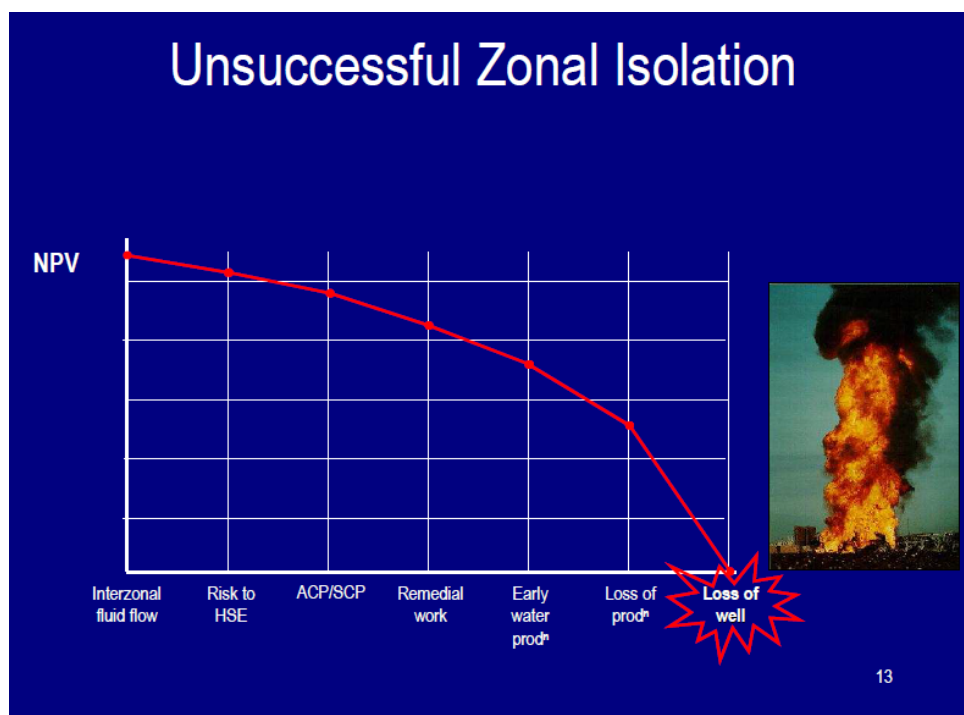
Porous Sands and Gravels	Natural Fractures	Induced Fractures	Cavernous Zones
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Gradual lowering of mud level in pits.</li> <li>2. Losses may become complete, if drilling is continued.</li> <li>3. Since rock permeability must exceed about 10d before whole mud can penetrate, and oil and gas sand permeability seldom exceeds about 3.5d, it is improbable that loose sands are the cause of mud loss to an oil or gas sand unless the loss can be attributed to the ease with which this type of formation fractures.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. May occur in any type rock.</li> <li>2. Loss is evidenced by gradual lowering of the mud in the pits. If drilling is continued and more fractures are exposed, complete loss of returns may be experienced.</li> <li>3. Fracture must have a finite supported width to take mud.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Occur where fractures are horizontal in any formation under mud rings.</li> <li>2. Loss is usually sudden and accompanied by complete loss of returns. Conditions are conducive to forming induced fractures when mud weight exceeds 10.5 lb/gal.</li> <li>3. Loss may follow any sudden surge of pressure or trip.</li> <li>4. When loss of circulation occurs and adjacent wells have not experienced lost circulation, induced fractures should be expected.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Normally confined to limestone.</li> <li>2. Loss of returns may be sudden and complete.</li> <li>3. Bit may drop several inches to several feet just preceding loss.</li> <li>4. Drilling may be rough before loss.</li> </ol>

**Εικόνα 2.12 (β) :** Είδη ζωνών απώλειας ρευστού κυκλοφορίας και τα κύρια χαρακτηριστικά τους (Messenger,1981) (Nelson, 1990)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗΣ

### 3.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗΣ

Αν το τσιμέντο δεν τοποθετηθεί σωστά, συντελείται ρύπανση ή δημιουργία καναλιών στο τσιμέντο και σε αυτή τη περίπτωση οι μηχανικές ιδιότητες του τσιμεντένιου περιβλήματος ενδέχεται να αλλοιωθούν σημαντικά (βλ. **εικόνα 3.1(α)**).



*Εικόνα 3.1(α): Πορεία γεώτρησης στην περίπτωση ανεπιτυχούς απομόνωσης ζωνών (Schlumberger & Piot, 2009)*

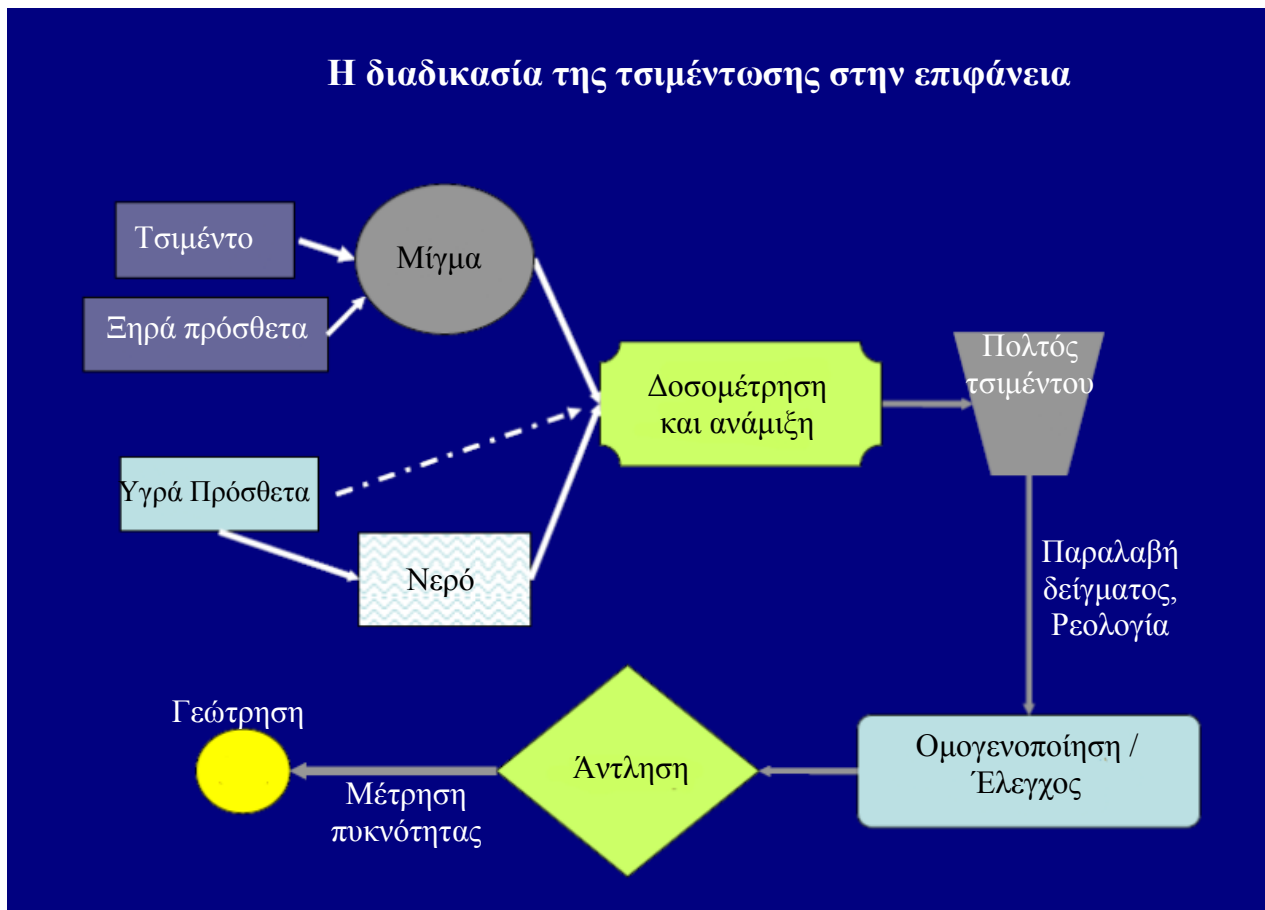
Συνεπώς είναι σημαντικό να ακολουθούνται οι εξής «βέλτιστες πρακτικές» κατά την τοποθέτηση του πολφού τσιμέντου (Darbe et al., 2008):

- Το ρευστό γεώτρησης πρέπει να ρυθμίζεται κατά τρόπο ώστε να απελευθερώνει το φρέαρ από ρευστό χαμηλής κινητικότητας και από το πλεονάζον filter cake.
- Προκειμένου να διαλυθεί η πηγμένη λάσπη, πρέπει να χρησιμοποιηθεί η κίνηση των σωλήνων, η περιστροφή ή η παλινδρόμηση. Ακόμη, όταν οι συνθήκες το επιτρέπουν ενδείκνυται η χρήση μηχανικών βοηθημάτων.
- Πρέπει να παρέχεται επαρκής ροή σε όλες τις πλευρές του σωλήνα, για αυτό απαιτείται να κεντραριστεί κατάλληλα ο σωλήνας. Ακόμη, το κεντράρισμα του σωλήνα συντελεί στην παροχή περιβλήματος τσιμέντου επαρκούς πάχους, έτσι ώστε

να ελαχιστοποιούνται τα επίπεδα της πίεσης που υφίσταται το περίβλημα τσιμέντου στο πιο στενό σημείο του.

- Η άντληση θα πρέπει να πραγματοποιείται με τα υψηλότερα δυνατά ποσοστά μετατόπισης, ώστε να παράγεται στο φρέαρ η απαιτούμενη ενέργεια για την αφαίρεση των ρευστών. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από την πίεση θραύσης του σχηματισμού και την ρεολογία του ρευστού. Συνήθως τα τσιμέντα που περιέχουν πρόσθετα συστατικά όπως ίνες κ.λ.π, επιδρούν αρνητικά στη ρεολογία των ρευστών.
- Πρέπει να χρησιμοποιούνται διαχωριστές (rump spacers) ή/και plugs, που έχουν επαρκείς όγκους, ώστε να αποφεύγεται η μίξη του τσιμέντου με τα ρευστά της γεώτρησης.
- Τέλος, προκειμένου να αποτραπεί η ανάμιξη των ρευστών, πρέπει να ακολουθείται η ιεραρχία των πυκνοτήτων των ρευστών που χρησιμοποιούνται. Τα μηχανικώς ενισχυμένα slurry τσιμέντου με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά ενδέχεται να έχουν πολύ υψηλότερες ρεολογικές ιδιότητες, που καθιστούν πιο δύσκολη την ανάμιξη τους και μειώνουν το μέγιστο ρυθμό άντλησης κατά τη διάρκεια της μετατόπισης (Darbe et al., 2008).

Στην **εικόνα 3.1(β)** διαφαίνονται σχηματικά οι ενέργειες που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια για τη διαδικασία τσιμέντωσης.



*Εικόνα 3.1(β): Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειών που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια για τη διαδικασία τσιμέντωσης (Schlumberger & Piot, 2009)*

### 3.2 ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ

Αρχικά χρησιμοποιούνταν μόνο δύο τύποι τσιμέντων αλλά, καθώς το βάθος των φρεάτων μεγάλωνε, ξεκίνησε η χρήση περισσότερων τύπων τσιμέντου. Σήμερα χρησιμοποιούνται οκτώ βασικοί τύποι τσιμέντων, βάσει των προδιαγραφών API, έκαστος με ξεχωριστά χαρακτηριστικά (Κελεσίδης, 2009).

Γενικότερα, τα επιμέρους συστατικά που αποτελούν το σκυρόδεμα, κατά κύριο λόγο είναι (Alilou & Teshnehlab, 2010):

#### Τσιμέντο

Το τσιμέντο είναι ένα υλικό το οποίο εμφανίζει συγκολλητικές και συνεκτικές ιδιότητες, με τη βοήθεια των οποίων μπορεί και δεσμεύει ορυκτά θραύσματα σε μία στερεή μάζα. Αποτελείται κυρίως από πυριτικά και αργιλικά άλατα ασβέστου, που εξάγονται από ασβεστόλιθο και άργιλο



(ή σχιστόλιθο) και στη συνέχεια αλέθονται, αναμιγνύονται, συντήκονται σε έναν κλίβανο και συνθλίβονται σε σκόνη. Όταν το τσιμέντο αναμιχθεί με νερό, υπόκειται στην διαδικασία της ενυδάτωσης, δηλαδή της χημικής ένωσής του με το νερό, η οποία οδηγεί τελικά στο σχηματισμό μιας σκληρυμένης μάζας (Alilou & Teshnehlab, 2010). Η έννοια της ενυδάτωσης περιγράφεται πιο αναλυτικά στο κεφάλαιο **3.4**.

Το σύνηθες υδραυλικό τσιμέντο που χρησιμοποιείται στις γεωτρήσεις πετρελαίου, σε περιπτώσεις όπου το σκυρόδεμα δεν έρχεται σε επαφή με θεικές ενώσεις (τόσο στο έδαφος όσο και στα υπόγεια νερά με τα οποία πιθανόν έρχεται σε επαφή) είναι το Portland Cement (OPC, Ordinary Portland Cement, Type I), που περιέχει τουλάχιστον 2/3 πυριτικά άλατα ασβεστίου (Nygaard 2010, Τσακαλάκης 2010). Οφείλει το όνομά του στην ομοιότητά του, αφού σκληρύνει, με την πέτρα Πόρτλαντ που βρίσκεται κοντά στο Dorset της Αγγλίας (Alilou & Teshnehlab, 2010).

Τα τυπικά τσιμέντα Πόρτλαντ είναι μίγματα πυριτικού τριασβεστίου ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), αργλικού τριασβεστίου ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) και πυριτικού διασβεστίου ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) σε διάφορες αναλογίες, μαζί με μικρές ποσότητες ενώσεων μαγνησίου και σιδήρου (Alilou & Teshnehlab, 2010). Πιο αναλυτικά, το OPC προέρχεται από την άλεση 95-100% κατά βάρος κλίνκερ και 0-5% άλλων προσθέτων (Τσακαλάκης, 2010). Το κλίνκερ παρασκευάζεται με την έψηση ενός μίγματος ασβεστόλιθου και αργίλου. Συχνά προστίθεται κι ένα μικρό ποσοστό γύψου ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), προκειμένου αυξηθεί η αντοχή και να επιτευχθεί επιβράδυνση της διαδικασίας σκλήρυνσης (Alilou & Teshnehlab, 2010).

### Νερό

Όσον αφορά το νερό, θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτό επιτελεί δύο ρόλους σε ένα μίγμα σκυροδέματος: πρώτον πραγματοποιεί χημική σύνθεση με το τσιμέντο και προκαλεί την ενυδάτωση του τσιμέντου και δεύτερον καθιστά τη σύνθεση του σκυροδέματος ομαλή και λειτουργική. Η χρήση νερού, στο οποίο υπάρχουν ρυπαντές, μπορεί να έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην αντοχή του σκυροδέματος (Alilou & Teshnehlab, 2010).

### Αδρανή

Τα αδρανή υλικά συνήθως καταλαμβάνουν το 75% περίπου του συνολικού όγκου του σκυροδέματος, κάτι το οποίο καταδεικνύει ότι οι ιδιότητές τους επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στη συμπεριφορά του σκληρυμένου σκυροδέματος. Η αντοχή του σκυροδέματος επηρεάζεται από την αντοχή των αδρανών, ενώ παράλληλα και οι ιδιότητες των αδρανών επιδρούν σε μεγάλο βαθμό

στην ανθεκτικότητα (αντίσταση σε φθορά σε κύκλους ψύξης-απόψυξης). Στόχος των χειριστών είναι να χρησιμοποιούν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό αδρανών στο μίγμα σκυροδέματος, δεδομένου ότι αυτά είναι σαφώς πιο οικονομικά από το τσιμέντο (Alilou & Teshnehlab, 2010).

Η ταξινόμηση των αδρανών γίνεται συνήθως ως προς το μέγεθος, ενώ το ιδανικό μίγμα έχει καθορισμένα ποσοστά τόσο λεπτόκοκκων όσο και χονδρόκοκκων αδρανών. Λεπτόκοκκο αδρανές (άμμος) είναι οποιοδήποτε υλικό περνά μέσα από κόσκινο No. 4 και χονδρόκοκκο αδρανές (χαλίκι) είναι οποιοδήποτε υλικό μεγαλύτερου μεγέθους. Ως προς το ρόλο τους θα πρέπει να αναφερθεί ότι το λεπτόκοκκο αδρανές υλικό παρέχει τη λεπτότητα και τη συνοχή του σκυροδέματος, αλλά και πληρώνει τον κενό χώρο μεταξύ των χονδρόκοκκων αδρανών. Πιο αναλυτικά, είναι σημαντικό τα λεπτόκοκκα αδρανή να μην περιέχουν άργιλο ή οποιαδήποτε χημική ρύπανση. Από την άλλη, τα χονδρόκοκκα αδρανή, τα οποία κατατάσσονται στις κατηγορίες «ψιλό» χαλίκι, χαλίκι και «χονδρό» χαλίκι, συνιστούν το ισχυρότερο μέρος του σκυροδέματος, ενώ παράλληλα έχουν το αντίθετο αποτέλεσμα επί της λεπτότητας του σκυροδέματος. Συνεπώς, όσο περισσότερα είναι τα χονδρόκοκκα αδρανή τόσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα και τόσο χαμηλότερη η λεπτότητα (Alilou & Teshnehlab, 2010).

Συγκεντρωτικά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο σχεδιασμός του μίγματος του σκυροδέματος επηρεάζεται από τα εξής: τσιμέντο, λεπτόκοκκα αδρανή, ψιλό χαλίκι, χαλίκι, χοντρό χαλίκι, αέρας (Alilou & Teshnehlab, 2010).

Προκειμένου να καλυφθούν με μικρό κόστος οι απαιτήσεις για υψηλές μηχανικές αντοχές του τσιμέντου στα διαφορετικά εύρη θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν σε βαθιές γεωτρήσεις, παρασκευάστηκαν τσιμέντα ποικίλων συστάσεων. Το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (American Petroleum Institute (API)) κατηγοριοποίησε τα τσιμέντα σε διαφορετικούς τύπους (από το Α μέχρι το Η της αγγλικής αλφαβήτου) ανάλογα με τη χρήση και τις ιδιότητές τους (Nygaard, 2010).

Έτσι προέκυψε η ταξινόμηση η οποία φαίνεται στον **πίνακα 3.2** :

**Πίνακας 3.2:** Κλάσεις τσιμέντου και χρήση αυτών (Schlumberger & Piot, 2009)

Κατασκευαστικά τσιμέντα	Retarded cements	Απλό τσιμέντο Πόρτλαντ	Τσιμέντο κλάσης J	Τσιμέντο με σκωρία
Κοινό τσιμέντο	Χρήση σε βαθιά πηγάδια	Εύκολη παραγωγή	Αντικαταστάθηκε από τσιμέντο G/H + πυρίτιο	~80s με αντίσταση στην άλμη
Οι κλάσεις A, B, C σύμφωνα με το API	Οι κλάσεις D, E, F σύμφωνα με το API	Οι κλάσεις G, H σύμφωνα με το API	-	~90s συμβατότητα με λάσπη
-	Εγκαταλείφθηκαν τη δεκαετία του 80'	Χρησιμοποιούνται διεθνώς	-	-

Στην **εικόνα 3.2(α)** παρατίθενται τα κύρια χαρακτηριστικά των διαφορετικών κλάσεων τσιμέντου κατά το American Petroleum Institute (API), ενώ στην **εικόνα 3.2 (β)** παρουσιάζεται μια τυπική σύσταση και κοκκομετρία των τσιμέντων κατά API .

Table 2.1 Key features of API Oil Well Cement (API Specification 10A, 2002; Nelson and Michaux, 2006; Lafarge, 2009; Halliburton, 2009)

Cement Class	A	B	C	D	E	F	G	H
Recommended w/c, % mass fraction of cement	46	46	56	38	38	38	44	38
Recommended range of depth, m (ft)	0 to 1830 (0 to 6000)	0 to 1830 (0 to 6000)	0 to 1830 (0 to 6000)	1830 to 3050 (6000 to 10000)	3050 to 4270 (10000 to 14000)	3050 to 4880 (10000 to 16000)	0 to 2440 (0 to 8000)	0 to 2440 (0 to 8000)
Availability	O <sup>*</sup> grade, compatible with ASTM C 150, Type I Portland Cement	MSR <sup>**</sup> and HSR <sup>***</sup> grades, Comparable with ASTM C 150, Type II	O <sup>*</sup> , MSR <sup>**</sup> and HSR <sup>***</sup> grades, similar to ASTM C 150, Type III	MSR <sup>**</sup> and HSR <sup>***</sup> grades	MSR <sup>**</sup> and HSR <sup>***</sup> grades	MSR <sup>**</sup> and HSR <sup>***</sup> grades	MSR <sup>**</sup> and HSR <sup>***</sup> grades	MSR <sup>**</sup> and HSR <sup>***</sup> grades
Cost	Lower cost	Lower cost	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement	...	...
Other features	Intended for use when special properties are not required	(1) Intended for use when conditions require moderate or high sulphate-resistance (2) lower C <sub>3</sub> A content than Class A	(1) Intended for use when conditions require high early strength (2) The C <sub>3</sub> S content and surface area are relatively high	(1) Required under conditions of moderately high temperatures and pressure (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C <sub>3</sub> S and C <sub>3</sub> A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Required under conditions of high temperatures and pressure (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C <sub>3</sub> S and C <sub>3</sub> A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Required under conditions of extremely high temperatures and pressures (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C <sub>3</sub> S and C <sub>3</sub> A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Basic well cement. (2) Thickening Times controllable with additives to prevent loss of circulation up to 250° F (~120° C)	(1) Basic well cement (2) Surface area is coarser than that of Class G (3) Thickening Times controllable with additives to prevent loss of circulation up to 450° F (~230° C)

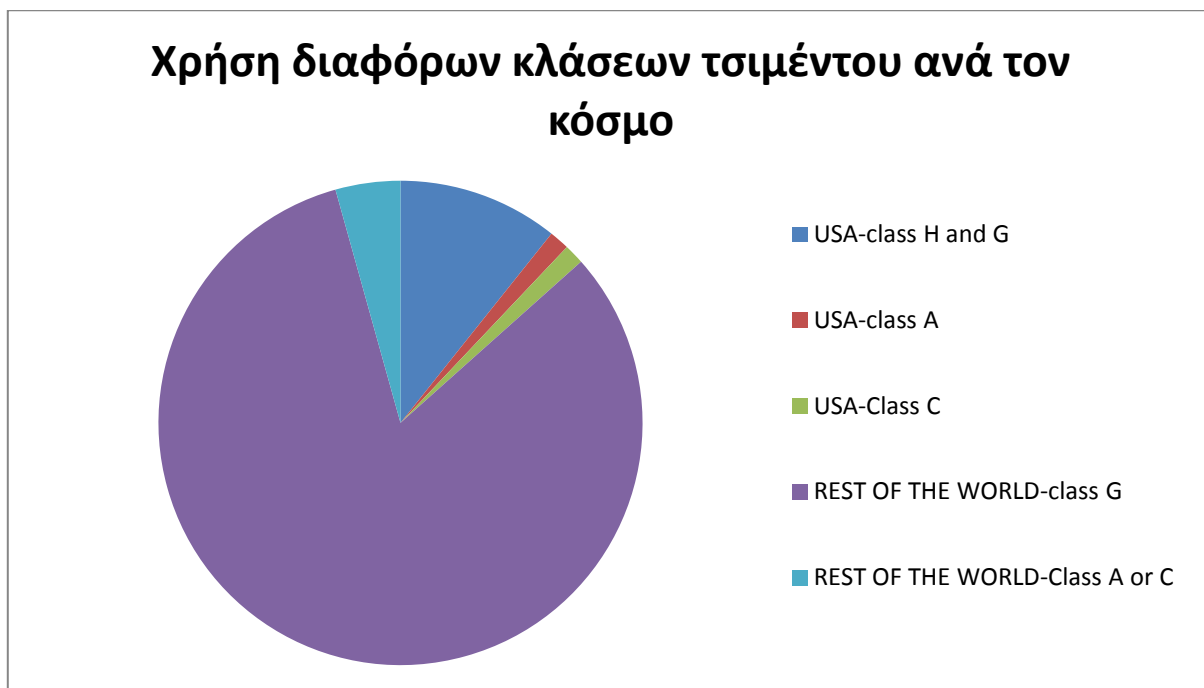
\*O: ordinary, \*\* MSR: moderate sulphate resistant, \*\*\* HSR: high sulphate-resistant

Εικόνα 3.2 (α): Κύρια χαρακτηριστικά των διαφορετικών κλάσεων τσιμέντου κατά API (Shahriar, 2011)

API Class	ASTM Type	Typical Potential Phase Composition (%)				Typical Fineness (cm <sup>2</sup> /g)
		C <sub>3</sub> S	β-C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
A	I	45	27	11	8	1600
B	II	44	31	5	13	1600
C	III	53	19	11	9	2200
D		28	49	4	12	1500
E		38	43	4	9	1500
G	(II)	50	30	5	12	1800
H	(II)	50	30	5	12	1600

Εικόνα 3.2 (β): Τυπική σύσταση και κοκκομετρία των τσιμέντων κατά API (Nelson, 1990)

Όσον αφορά στα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται ανά τον κόσμο, οι πιο διαδεδομένοι τύποι είναι οι A, G και H (βλ. **εικόνα 3.2 (γ)**) με τον τύπο A να χρησιμοποιείται σε πιο ήπιες και λιγότερο απαιτητικές συνθήκες, ενώ τους τύπους G και H να χρησιμοποιούνται συνήθως για πιο βαθιά περιβάλλοντα με υψηλότερη πίεση και θερμοκρασία (Shahriar, 2011).



**Εικόνα 3.2 (γ):** Κατανομή χρήσης διαφόρων κλάσεων τσιμέντου ανά τον κόσμο (Schlumberger & Piot, 2009)

Παρακάτω περιγράφονται λεπτομερώς τα κυριότερα είδη τσιμέντου και οι ιδιότητές τους:

**Class G** Δεν περιλαμβάνει πρόσθετα πέρα από νερό ή θειικό ασβέστιο ή και τα δύο, ενώ παράλληλα πρέπει να αναμιχθεί με το κλίνκερ κατά τη διάρκεια παρασκευής του. Είναι ένα τυπικό τσιμέντο γεωτρήσεων και είναι διαθέσιμο σε δύο τύπους, τον MSR και τον HSR (γίνεται επεξήγησή τους παρακάτω). Το βάθος για το οποίο χρησιμοποιείται είναι από 8.000-10.000 μέχρι 14.000 πόδια (ft). Το τσιμέντο τύπου G αλέθεται σε πιο μικρούς κόκκους από ότι το τύπου H (Nygaard, 2010). Ενδέχεται να περιλαμβάνει επιταχυντές ή επιβραδυντές για την προσαρμογή του σε διάφορα εύρη βάθους, θερμοκρασίας και πίεσης (Κελεσίδης, 2009).

**Class H** Δεν περιλαμβάνει άλλα πρόσθετα εκτός από νερό ή θειικό ασβέστιο ή και τα δύο. Αναμιγνύεται με κλίνκερ κατά την παρασκευή του. Χρησιμοποιείται ως βασικό τσιμέντο για γεωτρήσεις και είναι διαθέσιμο σε δύο τύπους, τον MSR τον HSR. Χρησιμοποιείται για βάθη έως 8.000 πόδια (ft) (Nygaard, 2010). Ενδέχεται να

περιλαμβάνει επιταχυντές ή επιβραδυντές για την προσαρμογή του σε διάφορα εύρη βάθους, θερμοκρασίας και πίεσης (Κελεσιδής, 2009).

Γενικά δεν υπάρχουν άλλες διαφορές στις χημικές και φυσικές απαιτήσεις του τσιμέντου τύπου G και του τσιμέντου τύπου H, εκτός από το ότι το προστιθέμενο νερό στο τσιμέντο τύπου G είναι 44% κατά βάρος, ενώ στο τσιμέντο τύπου H είναι 38% κατά βάρος, γεγονός που είναι σε συνάρτηση με τις φυσικές απαιτήσεις και τις απαιτήσεις απόδοσης (Bensted, 1992).

Για τα τσιμέντα τύπου G που προέρχονται από τις ίδιες πρώτες ύλες με τα τσιμέντα τύπου H, ισχύει ότι το τσιμέντο τύπου G είναι πιο λεπτόκοκκο από το H, που συνήθως είναι τσιμέντο Πόρτλαντ, πιο ανθεκτικό σε θειικά και πιο χονδρόκοκκο. Αντίθετα, για τσιμέντα τύπου G και H που προέρχονται από διαφορετικές πρώτες ύλες, όπου οι φάσεις του κλίνκερ μπορεί να έχουν διαφορετικές αντιδραστικότητες, ένα τσιμέντο τύπου G μπορεί να είναι πιο χονδρόκοκκο από ένα τσιμέντο τύπου H. Οι κρίσιμοι παράγοντες για τον προσδιορισμό του τύπου που ανήκει το τσιμέντο γεώτρησης είναι οι δοκιμές απόδοσης, που εκτελούνται σε 44% περιεκτικότητα νερού κατά βάρος για τον τύπο G και 38% περιεκτικότητα νερού κατά βάρος για τον τύπο H (Bensted, 1992).

Επιπρόσθετα, τα τσιμέντα γεωτρήσεων κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους ως προς το ποσοστό  $C_3A$  (Tricalcium Aluminate) που περιλαμβάνουν. Ειδικότερα, οι κατηγορίες είναι οι εξής: το κανονικό τσιμέντο (O), το τσιμέντο μέτριας αντίστασης σε θειικά (MSR) και το τσιμέντο υψηλής αντίστασης σε θειικά (HSR). Κάθε κατηγορία είναι κατάλληλη για συγκεκριμένο βάθος φρέατος, συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση, αλλά και συγκεκριμένου τύπου θειικά περιβάλλοντα (Shahriar, 2011).

Το αν είναι πιο «καλό» το τσιμέντο HSR τύπου G ή H από το αντίστοιχο MSR δεν είναι σαφές, καθώς μερικές φορές τα HSR τσιμέντα τύπου G ή H έχουν καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα τσιμέντα MSR τύπου G ή H που προέρχονται από το ίδιο εργοστάσιο (Bensted, 1992). Ενώ μέχρι τώρα στο περιβάλλον της Βόρειας Θάλασσας έχει χρησιμοποιηθεί μόνο τσιμέντο HSR τύπου G και H, αυτό δεν σημαίνει ότι τα τσιμέντα MSR δεν δύνανται να λειτουργήσουν εξίσου ικανοποιητικά (Bensted, 1992).

Για την τσιμέντωση φρεάτων στις Ηνωμένες Πολιτείες έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο τα τσιμέντα MSR τύπου H και G, αλλά με το πέρασ του χρόνου χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο τσιμέντα HSR τύπου H και G. Αυτό οφείλεται στο ότι είναι ευκολότερο να

ελεγχθούν οι ρεολογικές ιδιότητες στα τσιμέντα HSR δεδομένης της χαμηλότερης περιεκτικότητας τους σε  $C_3A$ . Βέβαια από την άλλη, ορισμένες φορές τα τσιμέντα MSR είναι πιο εύκολο να παραχθούν, καθώς μπορεί να μην απαιτούνται πρόσθετα οξείδια σιδήρου ως πρώτη ύλη για την παρασκευή τους, ενώ για τα HSR τσιμέντα τέτοια πρόσθετα (και ενδεχομένως και άλλα πρόσθετα, όπως άμμος διοξειδίου του πυριτίου) είναι απαραίτητα (Bensted, 1992).

Όσον αφορά τον τύπο H, αυτός εντοπίζεται κυρίως σε γεωτρήσεις στις Ηνωμένες Πολιτείες, ενώ ο τύπος G έχει χρησιμοποιηθεί στην California, στην περιοχή του Rocky Mountain και στην Alaska. Στη Βόρεια Θάλασσα μέχρι πρόσφατα το μόνο τσιμέντο γεωτρήσεων που χρησιμοποιούνταν ήταν το τσιμέντο HSR τύπου G, ενώ τελευταία άρχισε να χρησιμοποιείται και το τσιμέντο HSR τύπου H. Σε όλα τα άλλα μέρη της γης προτιμάται γενικά ο τύπος G ως βασικό τσιμέντο γεωτρήσεων (Bensted, 1992).

Παλαιότερα, στα εργοστάσια ήταν πιο εύκολο να ελεγχθεί η παραγωγική διεργασία του υγρού τσιμέντου παρά του ξηρού. Σήμερα, όμως, χάρη στην εμπλοκή της τεχνολογίας στην παραγωγική διαδικασία και συνεπώς την αυτοματοποίηση της παραγωγής, η ποιότητα του τσιμέντου γεώτρησης δεν συνδέεται άμεσα με τον τύπο της παραγωγικής διαδικασίας. Έτσι, με τη σωστή τεχνολογία και διεργασία σε συνδυασμό με τις απαιτούμενες ικανότητες του προσωπικού κάθε εργοστάσιο τσιμέντου μπορεί να προσαρμοστεί και να παράγει τσιμέντο γεώτρησης καλής ποιότητας (Bensted, 1992).

Όσον αφορά την παραγωγή τους, τα τσιμέντα γεωτρήσεων αποτελούνται από τις τυπικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στα απλά τσιμέντα και ταυτόχρονα απαιτείται προσαρμογή της διαδικασίας παραγωγής για τσιμέντα Portland κανονικής, μέτριας ή υψηλής αντίστασης σε θειικά. Η παραγωγική διαδικασία όλων των τσιμέντων γεωτρήσεων είναι παρόμοια με την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου τύπου G. Για την παραγωγή Portland cement, που να αντιστέκεται σε τυχόν αλλοιώσεις οφειλόμενες στα θειικά, απαιτούνται συγκεκριμένες διαφοροποιήσεις. Τα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις πρέπει να αντιδρούν λιγότερο, ώστε να παρέχουν επαρκή χρόνο τοποθέτησης, ο οποίος θα επιτρέπει διακοπές-παύσεις και θα συντελεί στην αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων προσθέτων (όπως επιβραδυντικών και προσθέτων διασποράς), που είναι απαραίτητα για τον έλεγχο του ρυθμού και του τρόπου πάχυνσης του πολφού τσιμέντου. Για να μην υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη συμπεριφορά των διαφόρων παρτίδων τσιμέντων, θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται οι παραλλαγές στα υλικά, τις αναλογίες και την επεξεργασία σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου γεωτρήσεων (Bensted, 1992).

Για την παραγωγή τσιμέντου τύπου G χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο, αργιλώδη συστατικά (όπως πηλό ή σχιστόλιθο), μία πηγή οξειδίου του σιδήρου (όπως υπολείμματα αιματίτη ή πυρίτη) και αν απαιτείται λίγη χαλαζιακή άμμος, έτσι ώστε να καλυφθεί η ανάγκη για πυρίτιο στη φαρίνα. Η σύσταση της φαρίνας σχεδιάζεται για την παραγωγή κλίνκερ κατάλληλης αντιδραστικότητας για χρήση σε τσιμέντα γεωτρήσεων. Για το τσιμέντο HSR τύπου G απαιτείται η προσθήκη περισσότερου οξειδίου του σιδήρου στο ακατέργαστο υλικό από ότι για το MSR για την παραγωγή του απαιτούμενου φερρίτη, σε βάρος όμως του αργιλικού τριασβεστίου. Τα υλικά αυτά αλέθονται μαζί, ώστε να ομογενοποιηθούν και στη συνέχεια τροφοδοτούνται από τους μύλους άλεσης σε ένα περιστροφικό κλίβανο. Εκεί το υλικό υφίσταται έψηση μέχρι το σημείο της αρχόμενης τήξης (1400-1450 °C). Μετά τη παρασκευή του, το κλίνκερ οδηγείται σε ειδικά διαμορφωμένο ψύκτη προκειμένου να μειωθεί ταχέως η θερμοκρασία του. Η αργή ψύξη του κλίνκερ οδηγεί σε ταχύτερη πήξη του αντίστοιχου τσιμέντου (Bensted, 1992).

Η ελεύθερη άσβεστος που περιλαμβάνεται στο κλίνκερ δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1% για τα τσιμέντα χαμηλού MgO ή το 0,5% για τα τσιμέντα υψηλού MgO. Στην αντίθετη περίπτωση, το τσιμέντο είναι πολύ πιθανό (χωρίς αυτό να είναι και ο απόλυτος κανόνας) να έχει προβλήματα στον έλεγχο της πήξης του και στη ρεολογία του.

Οι αναγωγικές συνθήκες στον κλίβανο κατά την έψηση πρέπει γενικά να αποφεύγονται. Οι συνθήκες αυτές προκαλούν μερική μετατροπή του τρισθενούς σιδήρου (3+) σε δισθενή σίδηρο (2+), με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μικρότερη φερριτική φάση και να παράγεται περισσότερο  $C_3A$  από ό,τι θα αναμενόταν υπό κανονικές συνθήκες. Ο δισθενής σίδηρος (2+) αντικαθιστά το ασβέστιο στις φάσεις του κλίνκερ που σχηματίζονται, γεγονός το οποίο δυσκολεύει την αντιδραστικότητά τους και απαιτεί πιο έντονη έψηση. Η υπερβολική έψηση πρέπει όμως να αποφεύγεται με κάθε τρόπο, επειδή παράγει κλίνκερ μειωμένης δραστικότητας για τις απαιτήσεις της χρήσης του σε γεωτρήσεις (Bensted, 1992).

Οι αναγωγικές συνθήκες στον κλίβανο οδηγούν σε διάσπαση των θεικών αλκαλίων που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες στις πρώτες ύλες, γεγονός που οδηγεί στην ενσωμάτωση των ιόντων των αλκαλίων σε στερεή διάλυση στις κύριες φάσεις του κλίνκερ. Η ενσωμάτωση αυτή στη φάση του  $C_3A$  μεταβάλλει τη χημική της αντιδραστικότητα και προκαλεί ενδεχόμενη υγροποίηση στο παραγόμενο κλίνκερ. Το διοξείδιο του θείου που παράγεται λόγω της διάσπασης των θεικών ενώσεων μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες επικαθήσεις και πιθανούς φραγμούς στις διατάξεις παραγωγής του κλίνκερ (Bensted, 1992).



Συνολικά, λοιπόν, οι αναγωγικές συνθήκες στο εσωτερικό του κλιβάνου μπορούν να οδηγήσουν σε κακές ρεολογικές ιδιότητες, κακή ανάπτυξη αντοχών, δυσκολία στο χειρισμό του παραγόμενου υλικού, συνήθως σε ταχύτερη πήξη και σε μεγαλύτερη ευαισθησία στον αερισμό (Bensted, 1992).

Για την παραγωγή τσιμέντου κατηγορίας G το κλίνκερ αλέθεται σε ένα μύλο άλεσης (μετά την ψύξη του) με 2-4% γύψο. Η θερμοκρασία άλεσης πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η αφυδάτωση της γύψου και να αποφεύγονται τα προβλήματα που μπορεί να δημιουργήσει αυτή. Τέτοια προβλήματα είναι η κακή πήξη ή η πρόωρη σκλήρυνση, τα οποία συντελούν με τη σειρά τους σε ρεολογικά προβλήματα κατά τη διάρκεια αντλήσεως και / ή τοποθέτησης, και η αυξημένη παρουσία θεικών ιόντων σε διάλυση στο slurry, που δύνανται να επιταχύνουν την ενυδάτωση του αλίτη ( $C_3S$ ) καθιστώντας το τσιμέντο υπερβολικά αντιδραστικό. Συνήθως η προσθήκη γύψου διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα με το συνολικό ποσοστό  $[SO_3]$  στο τσιμέντο να κυμαίνεται γύρω στο 1,7-2,3%. Εάν η συνολική περιεκτικότητα σε αλκάλια είναι χαμηλή, μπορεί να είναι ανεκτά και υψηλότερα επίπεδα γύψου (Bensted, 1992).

Στο ίδιο εργοστάσιο για την παραγωγή τσιμέντου τύπου H η διαδικασία είναι παρόμοια, εκτός από το ότι το κλίνκερ και η γύψος αλέθονται λιγότερο (με το παραγόμενο προϊόν να είναι πιο χονδρόκοκκο) από ό, τι για ένα τσιμέντο κατηγορίας G.

Οι χημικές απαιτήσεις για τις κατηγορίες τσιμέντων G και H είναι οι ίδιες· διαφοροποιήσεις εμφανίζονται στις χημικές απαιτήσεις για τσιμέντα τύπου MSR και HSR είτε για τη μία είτε για την άλλη κατηγορία τσιμέντων γεωτρήσεων. Το  $C_3S$ , το οποίο στα τσιμέντα MSR κυμαίνεται μεταξύ 48-58% ενώ στα HSR κυμαίνεται μεταξύ 48-65%, συντελεί στην παρασκευή τσιμέντων με καλή συνοχή από παρτίδα σε παρτίδα. Τα αλκάλια που περιέχονται δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 0,75%  $Na_2O_{eq}$  και το  $SO_3$  το 3,0%, ώστε το τσιμέντο να μην παρουσιάζει υπερβολικά υψηλή αντιδραστικότητα. Το  $MgO$  δεν πρέπει να ξεπερνά το 6,0%, ώστε να αποφεύγεται το «unsoundness», δηλαδή η υπερβολική αλλαγή του όγκου μετά από την τοποθέτηση. Ακόμη, τα τσιμέντα MSR περιέχουν  $C_3A$  μέχρι 8%, ενώ τα τσιμέντα HSR μέχρι 3% (Bensted, 1992).

Όσον αφορά την ελεύθερη άσβεστο, δεν υπάρχουν συγκεκριμένα όρια, αλλά είναι γνωστό ότι η υψηλή ποσότητα ελεύθερης ασβέστου μπορεί να δημιουργήσει δυσκολίες στη ρεολογία του slurry και στην απόκριση του επιβραδυντή. Συνεπώς, η ελευθέρα άσβεστος θα πρέπει ιδανικά να είναι κάτω του 0,5%, αν και περιεκτικότητες μέχρι και 1,0% μπορεί να είναι ικανοποιητικές στην περίπτωση που η συνολική περιεκτικότητα σε  $MgO$  του τσιμέντου είναι μικρότερη από 1,5% (Bensted, 1992).

Συμπερασματικά, η ικανοποιητική συνοχή από παρτίδα σε παρτίδα μιας πάστας τσιμέντου κατηγορίας G ή H, η οποία να μπορεί να διαμορφωθεί με τη βοήθεια διαφόρων προσθέτων για να επιτευχθεί ικανοποιητικός δεσμός στο δακτύλιο μεταξύ της μεταλλικής σωλήνωσης και της γεώτρησης, είναι ιδιαίτερα σημαντική και επιτυγχάνεται μέσω εντατικού ελέγχου ποιότητας κατά την παραγωγή του τσιμέντου (Bensted, 1992).

Στην **εικόνα 3.2 (δ)** παρατίθενται οι συνήθεις χημικές και φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου G και H κατά API.

Chemical Component (%)		Physical Properties	
Magnesium oxide (MgO)	≤6.0	Maximum free fluid content, %	5.9
Sulphur Trioxide (SO <sub>3</sub> )	≤3.0	Thickening Time (Schedule 5: 52°C and 35.6 MPa)	≤120 minutes
Loss on Ignition	≤3.0	Compressive strength at 8 hours @ 38 °C and atmospheric pressure	2.1 MPa
Insoluble Residue	≤0.75	Compressive strength at 8 hours @ 60 °C and atmospheric pressure	10.3 MPa
C <sub>3</sub> S (For MSR)	48-58	Soundness (automotive expansion), %	≤0.8
C <sub>3</sub> S (For HSR)	48-65	Consistency (52°C, 35.6 MPa and 15-30 minutes)	≤30 Bc
C <sub>3</sub> A (For MSR)	≤8.0		
C <sub>3</sub> A (For MSR)	≤3.0		
C <sub>4</sub> AF+2 C <sub>3</sub> A	≤24		
Equivalent Alkali (Na <sub>2</sub> O)	≤0.75		

**Εικόνα 3.2 (δ):** Χημικές και φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου G και H κατά API  
(Shahriar, 2011)

### 3.3 ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΟΛΤΟΥ

Η ανάμιξη του τσιμεντοπολτού διαφέρει από την κλασική ανάμιξη στερεού / υγρού, καθώς το τσιμέντο Portland είναι ένα δραστικό υλικό. Δεδομένου ότι ο ρυθμός της ενυδάτωσης επηρεάζεται από τις συνθήκες ανάμιξης του τσιμεντοπολτού, είναι απαραίτητο να διερευνούνται τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές πτυχές της ανάμιξης. Πιο αναλυτικά, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής (Nelson, 1990):

- ο βαθμός που επηρεάζεται ο ρυθμός ενυδάτωσης του τσιμέντου ανάλογα με τις διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης
- ο τρόπος που επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά απόδοσης του πολτού από την ανάμιξη (όπως η τιμή διαρροής (yield value), ο χρόνος πάχυνσης, και ο ρυθμός απώλειας ρευστών)

- ο εντοπισμός της πιο κρίσιμης παραμέτρου για την ανάμιξη του τσιμέντου (Nelson, 1990).

Στο εργαστήριο οι τσιμεντοπολτοί που χρησιμοποιούνται για γεωτρήσεις υδρογονανθράκων συνήθως αναμειγνύονται σύμφωνα με τη διαδικασία του American Petroleum Institute (API). Το μίξερ είναι ένα εμπορικό μπλέντερ το οποίο αποτελείται από ένα κύπελλο με έναν έλικα στο κάτω μέρος, το οποίο μπορεί να περιστρέφεται με πολύ υψηλές ταχύτητες (12.000 RPM). Η ανάμιξη που πραγματοποιείται από αυτή τη μηχανή μπορεί να χαρακτηριστεί ως τυρβώδης ανάμιξη (Nelson, 1990).

Η διαδικασία ανάμιξης περιλαμβάνει τα ακόλουθα τρία διακεκριμένα στάδια (Nelson, 1990):

- διαβροχή
- απο-κροκίδωση των αδρανών υλικών και των συσσωματωμάτων
- σταθεροποίηση του προκύπτοντος αιωρήματος ή της πάστας

Κατά τη διαβροχή αντικαθίσταται ο αέρας, που υπάρχει στην επιφάνεια του κάθε σωματιδίου, από νερό. Για να γίνει αυτό, όμως, πρώτα πρέπει να διαλυθούν πλήρως τα συσσωματώματα του τσιμέντου και των αδρανών υλικών. Γίνεται εύκολα αντιληπτό πόσο δύσκολη είναι η επίτευξη της αποσυσσωμάτωσης και της διαβροχής των σωματιδίων του τσιμέντου, εάν αναφερθεί ότι για ένα σάκο τσιμέντου των 50kg η επιφάνεια που διαβρέχεται είναι περίπου 50.000m<sup>2</sup>. Ακόμα κι έτσι όμως, το πιο κρίσιμο στάδιο αποτελεί η απο-κροκίδωση (Vidick, 1989).

### 3.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ

Το τσιμέντο ως σκόνη χαρακτηρίζεται από άποψη φυσικής από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του, την ειδική επιφάνειά του (κατά Blaine και κατά BET), κλπ. (βλ. **εικόνα 3.4**) (Nelson, 1990).

Cement Class	Median Diameter (μm)	Blaine Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
H	20	0.28	0.8
G	24	0.3	0.7

*Εικόνα 3.4 (α): Φυσικά χαρακτηριστικά του τσιμέντου H και G (Nelson, 1990).*

Πιο αναλυτικά, οι βασικές ιδιότητες των τσιμέντων που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους σε διάφορες χρήσεις, όπως στη παρασκευή σκυροδέματος, κονιαμάτων κλπ. είναι (Τσακαλάκης, 2010):

#### Η «Υγεία» (Soundness) – σταθερότητα του όγκου

Είναι η ικανότητα του τσιμέντου να διατηρεί τον όγκο του μετά την πήξη. Ένα τσιμέντο είναι μη «υγιές» αν, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα από την τοποθέτησή του, εμφανίσει διόγκωση (expansion) που ενδέχεται να είναι καταστροφική για το σκυρόδεμα και να προκαλέσει διάρρηξη της κατασκευής (Τσακαλάκης, 2010).

Συνήθως η διόγκωση οφείλεται στην παρουσία περίσσειας οξειδίων ασβεστίου και μαγνησίου ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), τα οποία δημιουργούν υδροξείδια κατά την ενυδάτωση κι έτσι αυξάνουν τον όγκο της τσιμεντοκονίας (Τσακαλάκης, 2010).

Η «υγεία» ελέγχεται με (Τσακαλάκης, 2010):

- επιταχυνόμενη δοκιμή κατά Le-Chatelier (**BS 4550: Part 3**)
- δοκιμή διόγκωσης σε αυτόκλειστο (**ASTM C 151**)

#### Η κανονική συνεκτικότητα ή συνάφεια

Η κανονική συνεκτικότητα ή συνάφεια (consistency) αφορά στο κατά πόσο δύναται να ρέει η τσιμεντοκονία και προσδιορίζεται με τη συσκευή Vicat (Τσακαλάκης, 2010). Αναφέρεται σε φυσικές ιδιότητες της πάστας του τσιμέντου και εξαρτάται άμεσα από το περιεχόμενο νερό (Κοκκίνη, 2011). Αυτή η συσκευή δίνει το ποσοστό επί τοις εκατό του προστιθέμενου νερού για την παρασκευή τσιμεντοκονίας, η οποία συντελεί στη βύθιση του εμβόλου της συσκευής κατά  $10\text{mm} \pm 1\text{mm}$  (Τσακαλάκης, 2010).

## Ο χρόνος πήξης

Χρόνος πήξης (setting time) καλείται το διάστημα που απαιτείται για τη σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας (χρόνος «απώλειας» της πλαστικότητάς της) μετά από την ανάμιξη του τσιμέντου με το νερό. Το χρονικό διάστημα πήξης της τσιμεντόπαστας κυμαίνεται μεταξύ 2 και 10 ωρών ανάλογα με τον τύπο και τις ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το χρόνο πήξης κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου είναι η λεπτότητα του τσιμέντου, το ποσοστό επί τοις εκατό του αργιλικού τριασβεστίου ( $C_3A$ ), το ποσοστό της ελεύθερης ασβέστου (%  $CaO$ ) και οι μορφές του  $CaSO_4$  που υπάρχουν στο τσιμέντο. Ουσιαστικά, η πήξη του τσιμέντου προκαλείται από την ανάπτυξη αλληλοεμπλεκόμενων δομών των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου μετά από την περίοδο ωρίμανσης (Τσακαλάκης, 2010).

Αναλυτικότερα, ο αρχικός χρόνος πήξης εξαρτάται σημαντικά από την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ελεύθερη άσβεστο, ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη λεπτότητα Blaine (κοκκομετρία) του τσιμέντου και από την περιεκτικότητά του στη φάση  $C_3A$ . Συνεπώς, ο χρόνος πήξης του τσιμέντου μπορεί να ρυθμιστεί σε μεγάλο βαθμό με προσθήκη γύψου κατά την άλεση του κλίνκερ. Ακόμη, ο χρόνος πήξης επηρεάζεται από το λόγο νερού/τσιμέντου και ελέγχεται με χρήση χημικών προσθέτων (Τσακαλάκης, 2010).

Χρόνος πήξης = χρόνος προπαρασκευής + χρόνος τοποθέτησης + χρόνος ασφάλειας

Ο χρόνος που απαιτείται για να τοποθετηθεί ο πολτός τσιμέντου, αποτελεί κύριο μέλημα κατά τη διάρκεια των διεργασιών τσιμεντώσης. Στην ιδανική περίπτωση, θα απαιτούνταν ελάχιστος χρόνος για να εισπιαστεί επιτυχώς ο πολτός, ο οποίος αμέσως μετά την τοποθέτηση αρχίζει να αναπτύσσει αντοχή σε θλίψη. Ωστόσο, εάν ο χρόνος μέχρι να εισπιαστεί όλο το τσιμέντο είναι ανεπαρκής, θα χρειαστεί να τρυπηθεί το εναπομείναν τσιμέντο στο εσωτερικό του casing. Διορθωτικές διαδικασίες, όπως αυτή, είναι πολύ δαπανηρές. Από την άλλη, τσιμέντα που τοποθετούνται με επιτυχία, αλλά απαιτούν αρκετό χρόνο μέχρι να σκληρυνθούν, καταναλώνουν πολύτιμο χρόνο γεώτρησης, το οποίο είναι επίσης αρκετά δαπανηρό. Συνεπώς, πρέπει να διεξάγονται εργαστηριακές δοκιμές υπό συνθήκες προσομοίωσης ταμιευτήρα για να εξετάζεται ο πραγματικός χρόνος πάχυνσης του πολτού. Προκειμένου να προσδιοριστεί ο χρόνος πάχυνσης των τσιμεντών γεωτρήσεων κάτω από πιέσεις και θερμοκρασίες, που προσομοιάζουν εκείνες του υπεδάφους, χρησιμοποιείται το Chandler Consistometer.

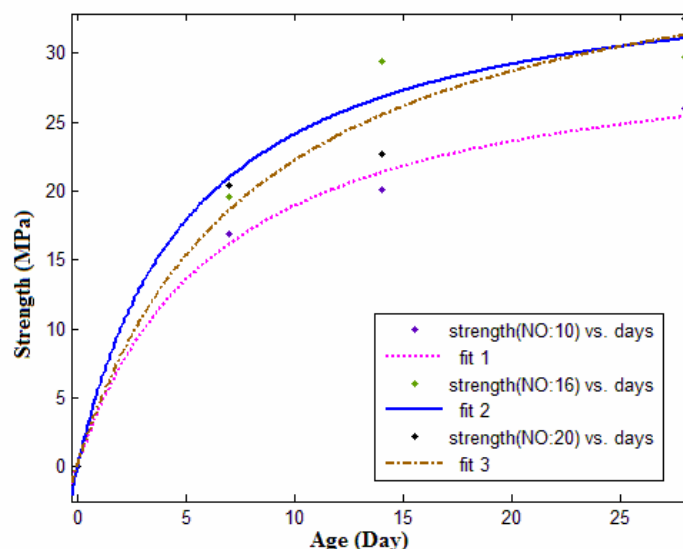
Αναλυτικότερα, η διαδικασία που ακολουθείται για τη μέτρηση του χρόνου πάχυνσης είναι η ακόλουθη. Ένα τσιμέντο αναμιγνύεται και χύνεται μέσα σε ειδικό κύπελλο. Έπειτα, το κύπελλο

με τον πολύτο τοποθετείται μέσα στο δοχείο δοκιμής και η πίεση αυξάνεται μέσω μιας υδραυλικής αντλίας οδηγούμενης από αέρα. Ένας ελεγκτής θερμοκρασίας PID ρυθμίζει τον εσωτερικό θερμοαντή, ο οποίος διατηρεί το αναγκαίο προφίλ θερμοκρασίας, ενώ ένας μαγνητικός μηχανισμός κίνησης περιστρέφει το κύπελλο με το πολύτο στις 150RPM. Ένα ποτενσιόμετρο ελέγχει μία τάση εξόδου, η οποία είναι ευθέως ανάλογη προς την ποσότητα της ροπής που εξασκεί το τσιμέντο σε ένα API-εγκεκριμένο αναδευτήρα. Ένας καταγραφέας καταγράφει τη συνοχή του τσιμέντου και τη θερμοκρασία ως συνάρτηση του χρόνου. Η θερμοκρασία και η συνοχή παρουσιάζονται ψηφιακά μέσω δεικτών LED.

### Αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό

Η αντοχή σε θλίψη (compressive strength) και εφελκυσμό (tensile strength) είναι πολύ σημαντική μηχανική ιδιότητα του τσιμέντου κι εξαρτάται από τη λεπτότητά του, τον τύπο του τσιμέντου, το χρόνο ενυδάτωσης (βλ. **εικόνα 3.4 (β)**) και τη σύσταση του τσιμέντου στις φάσεις  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  και  $C_4AF$  (Τσακαλάκης 2010, Κοκκίνη 2011).

Συνήθως, προσδιορίζεται σε κύβους πλευράς 2 ιντσών που παρασκευάζονται από τσιμεντοκονία και άμμο συγκεκριμένου τύπου και συντηρούνται με προκαθορισμένο τρόπο (σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 109). Οι αντοχές του τσιμέντου που υπολογίζονται σε κύβους τσιμεντοκονίας δεν αντιστοιχούν επακριβώς στις αντοχές του σκυροδέματος, καθώς αφενός τα αδρανή του σκυροδέματος έχουν ποικίλα χαρακτηριστικά και αφετέρου υπάρχουν διαφορές στη σύνθεση του σκυροδέματος και στις διαδικασίες παρασκευής των δοκιμίων (Τσακαλάκης, 2010).



**Εικόνα 3.4 (β) :** Ανάπτυξη αντοχής του τσιμέντου συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης (Hasan & Kabir, 2011)

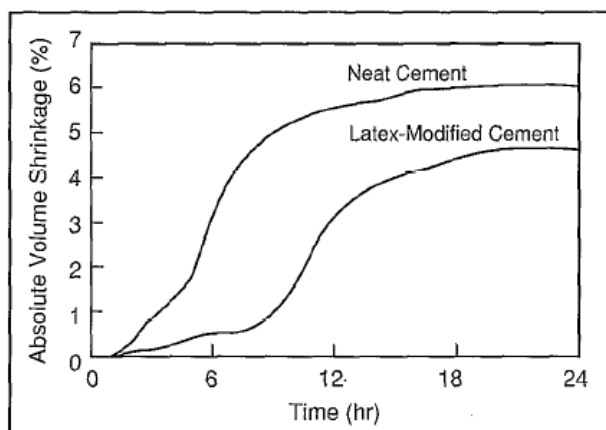
Άλλες μηχανικές ιδιότητες του Cement Slurry είναι ο λόγος του Poisson, που εκφράζει το λόγο της πλευρικής προς την αξονική παραμόρφωση ενός δοκιμίου, η συνοχή (psi) κι η γωνία τριβής.

### Ενυδάτωση του Τσιμέντου

Αφού η σκόνη τσιμέντου αναμειχθεί με την απαιτούμενη ποσότητα νερού, η πάστα τσιμέντου ξεκινάει να σχηματίζει στέρεα προϊόντα ενυδάτωσης. Η διαδικασία αυτή λέγεται ενυδάτωση της τσιμεντόπαστας και ο τρόπος με τον οποίο ενυδατώνεται το υλικό καθορίζει τις τελικές του ιδιότητες, όπως τις αντοχές, το πορώδες και την ανθεκτικότητά του (Κατσιώτης, 2009). Η ενυδάτωση του τσιμέντου λοιπόν αποτελεί μία χημική αντίδραση, η οποία συμβαίνει μεταξύ του νερού και του τσιμέντου.

Είναι γνωστό ότι ο όγκος του προϊόντος της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου δεν είναι πάντοτε ίσος με τον όγκο των ιδίων των αντιδρώντων σωμάτων, καθώς εν γένει το τυπικό τσιμέντο (χωρίς ειδικά πρόσθετα) τείνει να συρρικνώνεται (βλ. **εικόνα 3.4 (γ)**). Ειδικά σε τσιμεντώσεις γεωτρήσεων πετρελαίου, ενόσω το τσιμέντο είναι σε υγρή μορφή, η μεταβολή του όγκου που θα προκύψει επιτρέπει στο περίβλημα τσιμέντου να διατηρήσει μια σταθερή γεωμετρία. Δυστυχώς, όμως, η αντίδραση ενυδάτωσης συνεχίζεται τόσο κατά τη διάρκεια όσο και μετά την αλλαγή του τσιμέντου από υγρό σε στερεό, με αποτέλεσμα μεταβολές του όγκου που συμβαίνουν μετά τη σκλήρυνση-στερεοποίηση του τσιμέντου να μεταβάλλουν τη γεωμετρία

προκαλώντας αλλαγή στην κατανομή των πιέσεων που δέχεται το περίβλημα του τσιμέντου (Darbe et al., 2008).



*Εικόνα 3.4 (γ): Απόλυτη συρρίκνωση του όγκου ενός τσιμέντου Portland κανονικής πυκνότητας και ενός τροποποιημένου τσιμέντου με Latex (Nelson, 1990)*

Η ενυδάτωση ως ευρύτερη έννοια περιλαμβάνει οκτώ διακριτές διεργασίες, οι οποίες είναι εν γένει αντιστρεπτές, και πραγματοποιούνται σε μοριακό επίπεδο μεταξύ του τσιμέντου και του νερού (Κατσιώτης, 2009):

- 1. Πυρήνωση: χαρακτηρίζεται η έντονα τοπική αναμόρφωση μιας διακριτής θερμοδυναμικά φάσης. Χωρίζεται σε ετερογενή (αν πραγματοποιείται πάνω σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας) και σε ομογενή (αν πραγματοποιείται σε ολόκληρη την επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο). Παρόλο που στο τσιμέντο πραγματοποιείται πιο συχνά ετερογενής πυρήνωση λόγω της υψηλής συγκέντρωσης στερεών, χρησιμοποιούνται οι παραδοχές για την ομογενή πυρήνωση γιατί αφενός είναι αρκετά απλές και αφετέρου ανάλογες έννοιες μπορούν να εφαρμοστούν και στα πλέον πολύπλοκα ετερογενή συστήματα (Κατσιώτης, 2009).
- 2. Ανάπτυξη και Διάλυση: Η ανάπτυξη και η διάλυση των προϊόντων της ενυδάτωσης είναι αντιστρεπτές διεργασίες και συνεπώς μελετούνται από κοινού. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων συμβαίνει από ιοντικά διαλύματα, μέσω μιας σειράς διαδοχικών βημάτων τα οποία είναι η διάχυση, η επιφανειακή απορρόφηση, η



επιφανειακή αντίδραση και ολοκλήρωση μέσα στον στερεό όγκο. Η επιφανειακή διάχυση θεωρείται σχετικά γρήγορη στις περισσότερες κρυσταλλώσεις αλάτων και κατά συνέπεια έχει μικρή σημασία για τον προσδιορισμό του ρυθμού ενυδάτωσης (Κατσιώτης, 2009).

Η διάλυση ουσιαστικά αποτελεί την αρνητική ανάπτυξη και πραγματοποιείται για αρνητικό υπερκορεσμό. Οι περισσότερες αντιδράσεις διάλυσης συμβαίνουν σε πολύ διαλυτά άλατα. Παρόλα αυτά, έχει αποδειχθεί ότι η αρχή της μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας μπορεί να εφαρμοστεί και για επιφανειακές αντιδράσεις (Κατσιώτης, 2009).

- 3. Διάχυση: Υπάρχουν διάφοροι τύποι διάχυσης που μπορεί να πραγματοποιούνται κατά τις αντιδράσεις ενυδάτωσης. Ο πρώτος τύπος είναι η απλή διάχυση μέσω διαλύματος. Αφού σχηματιστεί ένα σεβαστό ποσό των προϊόντων της αντίδρασης, η μαζική διάχυση μέσω διαλύματος είναι πιο γρήγορη από ότι η διάχυση μέσω ενός στρώματος προϊόντων. Η απόσταση της διάχυσης σε ένα πορώδες προϊόν αυξάνεται όσο αυξάνει το πορώδες, ενώ σε ένα ημιπερατό προϊόν οι σταθερές διάχυσης μπορεί να ποικίλουν αρκετά από τις τιμές τους στο υπόλοιπο διάλυμα (Κατσιώτης, 2009).
- 4. Προσρόφηση: Η φυσική ή χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε διαλυμένα ιόντα και μια στερεή επιφάνεια ονομάζεται προσρόφηση. Γενικά, θεωρείται ότι τα ιζήματα που δημιουργούνται αρχικά προσροφώνται σε κατάλληλες θέσεις και στη συνέχεια αναδιατάσσονται με αλλαγή στον προσανατολισμό, ώστε να γίνουν τμήματα της στερεής φάσης. Στην ουσία όμως, αυτά τα θεμελιώδη βήματα δεν διαχωρίζονται πλήρως. Μεγάλη σημασία έχει η προσρόφηση ξένων ιόντων, τα οποία δεν συμμετέχουν στην κανονική διαδικασία ιζηματοποίησης και σε περίπτωση που υπάρξει ισχυρή προσρόφηση τους, δημιουργούν προβλήματα στην κανονική διαδικασία και μολύνουν το μίγμα, επηρεάζοντας αρνητικά την ανάπτυξη και διάλυση των κρυστάλλων (Κατσιώτης, 2009).

- 5. Διόγκωση: Κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, ο συνολικός όγκος του υλικού δεν αλλάζει σημαντικά, παρότι ο όγκος των στερεών αυξάνεται αισθητά, πράγμα που αποτελεί εξαίρεση δεδομένου ότι ο συνολικός όγκος στερεών και υγρών συνήθως μειώνεται. Παρότι οι συμβατικές αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου δεν προκαλούν διόγκωση, υπάρχουν πολλές παρόμοιες αντιδράσεις που ασκούν μεγάλες διογκωτικές δυνάμεις και ως εκ τούτου δεν αποτελούν συστήματα τσιμέντου (Κατσιώτης, 2009).

Η συρρίκνωση των στερεών (σε σχέση με τον αρχικό όγκο του μίγματος τσιμέντου – νερού) συνήθως οφείλεται σε ορισμένο βαθμό στην αφυδάτωση των επιφανειακών στερεών προϊόντων. Δεδομένου ότι η αντίδραση της ενυδάτωσης περιλαμβάνει την διάλυση των αρχικών κόκκων του τσιμέντου και το σχηματισμό των ενυδατωμένων φάσεων στερεών μεγαλύτερου όγκου, εάν κάθε σωματίδιο τσιμέντου ενυδατωνόταν με τον ίδιο ρυθμό δημιουργώντας προϊόντα ενυδάτωσης κατά στρώματα, τότε η διόγκωση θα ήταν μεγάλη λόγω αυξημένου όγκου των ένυδρων στερεών (Κατσιώτης, 2009).

Προκειμένου να υπάρχουν ακριβείς προβλέψεις των διογκωτικών τάσεων για συγκεκριμένες διαδικασίες ενυδάτωσης του τσιμέντου, πρέπει να είναι γνωστές οι ελεύθερες ενέργειες των διεπιφανειών στερεού – υγρού και των προσανατολισμένων υπεραναπτυγμάτων, οι οποίες δεν είναι γνωστές για ένα μεγάλο αριθμό ουσιών (Κατσιώτης, 2009).

- 6. Το σύστημα  $C_3S - H_2O$ : Αυτό το σύστημα είναι το πιο σημαντικό για την κατανόηση της ενυδάτωσης του τσιμέντου Πόρτλαντ, καθώς ο αλίτης (ακάθαρτο  $C_3S$ ) είναι η βασικότερη φάση σε ένα τσιμέντο Πόρτλαντ (συνήθως 40-60% κατά μάζα). Οι σχηματισμοί του  $C_3S$  ποικίλλουν σε μορφή και δραστηριότητα και έτσι τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από μία συγκεκριμένη παρασκευή μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από μια άλλη. Το  $CaO$  μπορεί να είναι σημαντικός ρυπαντής μέσα στην φάση του  $C_3S$ . Η διαδικασία της ενυδάτωσης του  $C_3S$  περιλαμβάνει τα εξής 5 στάδια (Κατσιώτης, 2009) (βλ. **εικόνα 3.4 (δ)**) :

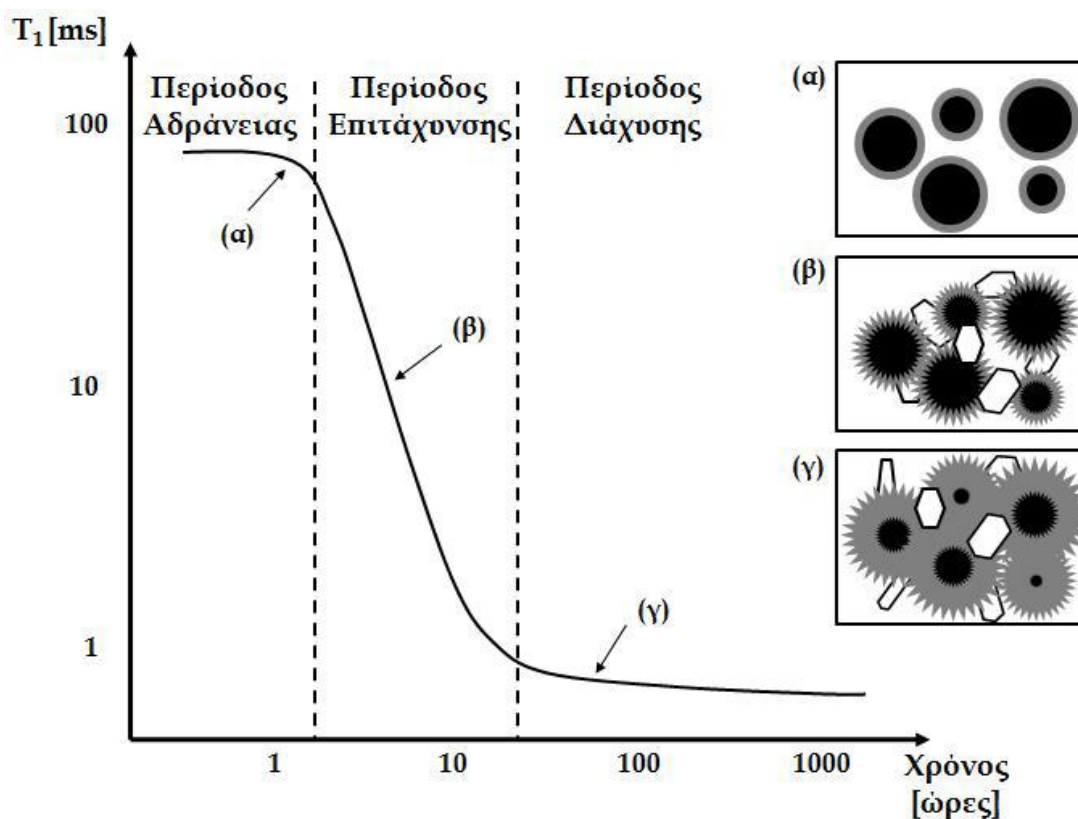
1ο Στάδιο : Αρχική Περίοδος

2ο Στάδιο: Λανθάνουσα Περίοδος ή Περίοδος Αδράνειας

3ο Στάδιο : Περίοδος Επιτάχυνσης

4ο Στάδιο: Περίοδος Επιβράδυνσης

5ο Στάδιο : Περίοδος Τελικής Αργής Αντίδρασης (Κατσιώτης, 2009)



**Εικόνα 3.4 (δ):** Μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$  συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης (Πιο αναλυτικά βλ. κεφάλαιο 7.1.3). Εκτός από τις επιμέρους περιόδους της ενυδάτωσης στην εικόνα απεικονίζεται και η μορφολογία των κόκκων τσιμέντου: (α) Σχηματισμός ζελατινοειδούς επικάλυψης (γκρι χρώμα) γύρω από τους κόκκους του μη ενυδατωμένου τσιμέντου (μαύρο χρώμα). (β) Σχηματισμός πρώιμου ετρινγκίτη (ακίδες) και πορτλαντίτη (εξάγωνα) γύρω από τους κόκκους. (γ) Διαμόρφωση του πυκνού πλέγματος του τσιμέντου (Κατσιώτης, 2009)

Πιο αναλυτικά, κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης μεταβάλλεται σημαντικά ο ρυθμός της διεργασίας, ο οποίος καθορίζει και τα επιμέρους στάδια αυτής. Οι τρεις κυριότερες διακριτές περίοδοι ή φάσεις - όπως αυτές χωρίζονται με βάση τους χρόνους αποδιέγερσης  $T_1$  και  $T_2$  (βλ. κεφάλαιο 7.1.3) – είναι (Κατσιώτης, 2009):

- Η *περίοδος αδράνειας* (dormant period), που περιλαμβάνει την εναπόθεση των σωματιδίων τσιμέντου και του νερού εντός της πάστας. Σε αυτήν τη περίοδο,

παρατηρούνται ταχύτατες τοποχημικές αντιδράσεις (fast exchange), που προκαλούν το σχηματισμό ζελατινοειδών προϊόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων του τσιμέντου. Δηλαδή, στους κόκκους τσιμέντου δημιουργείται ένα περίβλημα gel (είναι κυρίως gel άμορφου ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H), που αποτελεί συνδετική φάση που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης) και όλα τα πρωτόνια του νερού έχουν κοινό  $T_1$  εξαιτίας του φαινομένου fast exchange που προαναφέρθηκε (Καρακώστα 2010, Κατσιώτης 2009). Τα προϊόντα αυτά αποτρέπουν την περαιτέρω διάλυση του νερού εντός των κόκκων, ώσπου να επιτευχθεί ισορροπία στη διεπιφάνεια στερεού – υγρού. Συνεπώς, στη φάση αυτή το νερό βρίσκεται κυρίως σε ελεύθερη μορφή, καθώς οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στιγμιαία. Τέλος, η φάση αδράνειας χαρακτηρίζεται από μεγάλους χρόνους  $T_1$  και  $T_2$  (Αναλυτικά η έννοια των χρόνων αποδιέγερσης περιγράφεται στο κεφάλαιο 7.1) και συνήθως δε διαρκεί περισσότερο από λίγες ώρες (Κατσιώτης, 2009).

- Η *περίοδος της επιτάχυνσης* (acceleration period), που υποδεικνύει την έναρξη των αντιδράσεων μεταξύ νερού και τσιμέντου. Σε αυτήν τη φάση, σχηματίζονται και τα πρώτα χαρακτηριστικά προϊόντα της ενυδάτωσης (όπως ετρινγκίτης και πορτλαντίτης). Πιο αναλυτικά, μετά από κάποιες ώρες η προστατευτική ζελατινοειδής επικάλυψη διαλύεται και το  $C_3S$  αντιδρά ταχέως για να σχηματίσει ετρινγίτη (Calcium Silicate Hydrate phases, C-S-H) και πορτλαντίτη ( $Ca(OH)_2$ ) (περίοδος επιτάχυνσης). Η γέλη τσιμέντου συνεχίζει να αναπτύσσεται και προοδευτικά συμπληρώνει το χώρο μεταξύ των κόκκων οδηγώντας στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου πόρων (Καρακώστα, 2010). Επιπρόσθετα, σε αυτήν τη φάση, ο ρυθμός της ενυδάτωσης είναι υψηλός και παραμένει έτσι έως ότου να αντιδράσει όλο το νερό ή να προσροφηθεί στην επιφάνεια των κόκκων. Ακόμη, παρατηρείται ότι το νερό μεταβαίνει από την ελεύθερη μορφή σε δεσμευμένη (χημικά ή επιφανειακά) μορφή, ενώ εμφανίζεται πτώση στους χρόνους αποδιέγερσης  $T_1$  και  $T_2$ . Τέλος, η περίοδος της επιτάχυνσης διαρκεί συνήθως μέχρι 24 ώρες (Κατσιώτης, 2009).
- Η *περίοδος της διάχυσης* (diffusion period), που διαρκεί μήνες έως και χρόνια. Στη φάση αυτή οι τιμές του ρυθμού ενυδάτωσης και οι τιμές των χρόνων αποδιέγερσης είναι αρκετά χαμηλές. Παρόλα αυτά, είναι κατά τη διάρκεια της περιόδου αυτής που σχηματίζονται τα περισσότερα προϊόντα ενυδάτωσης και το τσιμέντο αποκτά

τις ιδιότητες που το καθιστούν δομικό υλικό (αναπτύσσει αντοχές, αποκτά διαπερατότητα και πορώδη δομή). Επιπρόσθετα, η κατανομή των χρόνων αποδιέγερσης είναι πολυεκθετική, δεδομένου ότι σε αυτή τη φάση το τσιμέντο αποτελείται από διάφορα συστατικά και η πορώδης δομή του χαρακτηρίζεται από ευρεία κατανομή (τριχοειδείς πόροι, μεσοπόροι, νανοπόροι, μακροπόροι και κενά αέρος) (Κατσιώτης, 2009).

Ακόμη, τονίζεται ότι η χρονική διάρκεια των επιμέρους φάσεων μπορεί να διαφέρει από δείγμα σε δείγμα.

- 7. Το σύστημα  $C_3A - H_2O$ : Η ενυδάτωση του  $C_3A$  κάτω από τυπικές συνθήκες ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland διαφέρει σημαντικά από αυτή που παρατηρείται σε ένα καθαρό σύστημα  $C_3A-H_2O$ . Αυτό οφείλεται στην παρουσία διαλυτών ιόντων, κυρίως αλκαλίων, ασβεστίου, θεικών ιόντων και υδροξυλίων σε ορισμένα τσιμέντα, τα οποία επηρεάζουν ισχυρά αφενός το ρυθμό της αντίδρασης κι αφετέρου τη τελική ισορροπία (Κατσιώτης, 2009).
- 8. Το σύστημα  $C_4AF - H_2O$ : Η ενυδάτωση ασβεστό – φεροαργιλικών φάσεων στα τσιμέντα δε διαχωρίζεται από τις αντιδράσεις του  $C_3A$ , καθώς συνήθως εμφανίζονται αναμειγμένες στο κλίνκερ και ακολουθούν παρόμοιους μηχανιστικούς δρόμους. Οι μηχανισμοί ενυδάτωσης του  $C_3A$  και των φερριτικών φάσεων του τσιμέντου Πόρτλαντ είναι παρόμοιοι. Το μοναδικό κρυσταλλικό προϊόν που παρατηρείται στις πάστες, όταν οι φερριτικές φάσεις ενυδατώνονται παρουσία γύψου, είναι μία φάση  $AFt$ , που είναι παραπλήσια με τον ετρινγκίτη (Κατσιώτης, 2009).

### Θερμότητα ενυδάτωσης

Η θερμότητα ενυδάτωσης (heat of hydration) είναι η θερμότητα που απελευθερώνεται λόγω της αντίδρασης του τσιμέντου και του νερού κι ελέγχεται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 186. Η ποσότητα εκλυόμενης θερμότητας εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε  $C_3S$  και  $C_3A$ . Ακόμη, η θερμότητα ενυδάτωσης επηρεάζεται από το λόγο νερού-τσιμέντου, τη λεπτότητα του τσιμέντου και τη θερμοκρασία συντήρησης (Τσακαλάκης, 2010).

Ο ρυθμός και η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται είναι ιδιαίτερα σημαντικά σε ογκώδη έργα, καθώς αν η εκλυόμενη θερμότητα δεν απάγεται γρήγορα, προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας στη μάζα του σκυροδέματος. Ακόμη, αν ο ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας του σκληρυμένου σκυροδέματος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μη ελεγχόμενος, δημιουργούνται ανεπιθύμητες εσωτερικές τάσεις στη μάζα του σκυροδέματος και τελικά η θερμική συστολή μπορεί να προκαλέσει μέχρι και ρηγματώσεις. Παρόλα αυτά, η αύξηση της θερμοκρασίας εξαιτίας των αντιδράσεων ενυδάτωσης έχει ευεργετικά αποτελέσματα σε εξωτερικό περιβάλλον χαμηλών θερμοκρασιών, αφού εξασφαλίζονται ευνοϊκές συνθήκες συντήρησης, όπως η αύξηση της αντοχής με την πάροδο του χρόνου (Τσακαλάκης, 2010).

### Κοκκομετρία & λεπτότητα

Η λεπτότητα του τσιμέντου (fineness) επηρεάζει το ρυθμό ενυδάτωσης και τη θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη διάρκειά της. Ειδικότερα, η αύξηση της λεπτότητας τσιμέντου αυξάνει την ταχύτητα ενυδάτωσης κι έτσι βελτιώνεται ο ρυθμός ανάπτυξης αντοχής (ιδιαίτερα τις πρώτες 7 ημέρες) (Τσακαλάκης, 2010).

Η λεπτότητα του τσιμέντου εκφράζεται από την κοκκομετρική του ανάλυση και από τον αριθμό Blaine (ειδική επιφάνεια) σε μονάδες  $\text{m}^2/\text{kg}$  ή  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Όσο μεγαλύτερη είναι η λεπτότητα του τσιμέντου τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της ενέργειας που έχει καταναλωθεί για την παραγωγή του (Τσακαλάκης, 2010). Αναλυτικότερα, η αύξηση της λεπτότητας συνήθως συνεισφέρει στην (Κοκκίνη, 2011):

- ανάπτυξη μεγαλύτερων αντοχών σε πρώιμες ηλικίες
- επίτευξη καλύτερης εργασιμότητας
- έκλυση μεγαλύτερης θερμότητας κατά την ενυδάτωση
- μείωση της δυνατότητας απόμιξης του τσιμέντου από τα υπόλοιπα συστατικά του
- αύξηση της απαίτησης σε νερό
- ανάπτυξη μεγαλύτερης τάσης συρρίκνωσης
- μείωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος σε κύκλους ψύξης – απόψυξης
- αύξηση των αναγκών αποθήκευσης.

Συνήθως τα λεπτόκοκκα τσιμέντα δεν χρησιμοποιούνται ως τσιμέντα γεωτρήσεων. Τα πολύ λεπτόκοκκα Portland Cements δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πρωτογενή τσιμέντωση, αφού δεν αναπτύσσουν επαρκή θλιπτική αντοχή για να συγκρατήσουν τη σωλήνωση σε συνθήκες

υπεδάφους (downhole) και γενικά δεν εμφανίζουν μεγάλη ανθεκτικότητα σε θειικά άλατα. Παρόλα αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διεργασίες επισκευής φρεάτων, καθώς τα τυπικά τσιμέντα γεωτρήσεων πετρελαίου (oil well cements - OWCs) εμφανίζουν δυσκολία στη διείσδυση σε εξαιρετικά μικρές ρωγμές/κανάλια, εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων τους (Shahriar, 2011).

Η λεπτότητα του τσιμέντου προσδιορίζεται με τις εξής μεθόδους (Τσακαλάκης, 2010):

- wagner turbidimeter (σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 115)
- blaine air-permeability test (σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 204)
- με προσδιορισμό μέσω κοσκίνισης του κλάσματος – 45μm, (σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 430)

#### Πυκνότητα των πολτών τσιμέντων γεωτρήσεων (OWC)

Η πυκνότητα ενός πολτού τσιμέντου (τσιμέντο και νερό – cement slurry) ποικίλει από τα 900 kg/m<sup>3</sup> (ελαφρά τσιμέντα - αφρού) έως και τα 2.800 kg/m<sup>3</sup> και εξαρτάται αφενός από τον τύπο κατά API του τσιμέντου και αφετέρου από τον λόγο νερού / τσιμέντου. Τα τσιμέντα αφρού χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις, ώστε να μην υπάρξει απώλεια ροής κατά τη διάρκεια της τσιμεντώσεως του φρέατος (Shahriar, 2011).

Συνήθως απαιτείται slurry μεγάλης πυκνότητας προκειμένου να ελεγχθούν και να περιοριστούν τα ρευστά των πόρων και η πυκνότητά του προσδιορίζεται από τις συνθήκες τοποθέτησης του τσιμεντοπολτού (Shahriar, 2011).

#### Πορώδες και Κατανομή Πόρων στο Τσιμέντο

Το πορώδες ενός στερεού αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του, δεδομένου ότι επιδρά στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες και καθορίζει την ανθεκτικότητά του. Ειδικότερα, έχει αποδειχθεί ότι οι φυσικές αλλά και οι μηχανικές ιδιότητες του σκληρυμένου τσιμέντου, όπως η θλιπτική αντοχή και η ελαστικότητα, εξαρτώνται τόσο από το πορώδες όσο και από τη κατανομή μεγέθους πόρων του, παράμετροι που αναπτύσσονται κυρίως κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης (Karakosta et al., 2014). Ακόμα και υλικά με τον ίδιο συνολικό όγκο

πορώδους παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με το αν έχουν λίγους αλλά μεγάλους πόρους ή πολλούς αλλά μικρούς (Κατσιώτης, 2009).

Άλλες ιδιότητες όπως, η διαπερατότητα και η διάχυση, επηρεάζονται από τον συνολικό όγκο, το μέγεθος, το μέγιστο μέγεθος πόρων, το σχήμα και τη συνδεσιμότητα των πόρων. Ακόμη, η ανθεκτικότητα του τσιμέντου καθορίζεται από τον όγκο του εγκλωβισμένου αέρα και την συνδεσιμότητα των πόρων. Είναι προφανές συνεπώς ότι το πορώδες και τα χαρακτηριστικά επιδρούν καταλυτικά στην ποιότητα των τσιμεντοειδών υλικών (Κατσιώτης, 2009). Συνεπώς, για τη δημιουργία ενός αποτελεσματικού περιβλήματος τσιμέντου απαιτείται η κατανόηση του τρόπου εξέλιξης της δομής των πόρων του υπό συνθήκες (πίεση και θερμοκρασία) γεώτρησης (Karakosta et al., 2014).

Στο τσιμέντο το εύρος του μεγέθους των πόρων είναι πολύ μεγάλο συγκριτικά με άλλα πορώδη υλικά, εξαιτίας του τρόπου προετοιμασίας (ανάμιξη) και της ανομοιομορφίας που παρουσιάζει η ενυδάτωση (Κατσιώτης, 2009). Το ενυδατωμένο τσιμέντο χαρακτηρίζεται από δύο κύρια δίκτυα πόρων. Το πρώτο λέγεται και χώρος τριχοειδών πόρων και αποτελείται από το χώρο της πάστας τσιμέντου που δεν συμπληρώθηκε με τα προϊόντα ενυδάτωσης. Αρχικά οι τριχοειδείς πόροι σχηματίζουν ένα διασυνδεδεμένο δίκτυο, αλλά καθώς εξελίσσεται η ενυδάτωση αυξάνεται ο όγκος των προϊόντων ενυδάτωσης με αποτέλεσμα ο χώρος τριχοειδών πόρων να μειώνεται σημαντικά οδηγώντας έτσι σε ένα αποσυνδεδεμένο δίκτυο πόρων. Σύμφωνα με την ταξινόμηση που προτείνουν οι Mindess et al. (2002), οι τριχοειδείς πόροι χωρίζονται α) σε μεγάλα τριχοειδή με μεγέθη που κυμαίνονται από 50nm έως 10μm και β) σε μέσα τριχοειδή με μεγέθη από 10 έως 50nm (Karakosta et al., 2014).

Το δεύτερο δίκτυο πόρων συνδέεται με τη φάση γέλης τσιμέντου (C-S-H). Πιο συγκεκριμένα, στη γέλη C-S-H περιέχεται ένας σημαντικός όγκος από πολύ μικρούς πόρους με μέγεθος 2,5 έως 10nm, που είναι γνωστοί ως πόροι γέλης κι οι οποίοι αυξάνουν ταχέως καθώς προχωράει η ενυδάτωση. Επιπρόσθετα, υπάρχει χώρος μεταξύ των στρωμένων φύλλων της γέλης C-S-H που ονομάζεται και διαστρωματικός χώρος, με μέγεθος, 0,5-2,5nm. Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι ο διαχωρισμός αυτού του χώρου από το πορώδες της γέλης παραμένει ασαφής (Karakosta et al., 2014).

Για την ακριβή μέτρηση του πορώδους χρησιμοποιούνται μια σειρά από μεθόδους και τεχνικές, έτσι ώστε με τη κατανόηση του φαινομένου να παραχθούν νέα βελτιωμένα υλικά με μεγάλο εύρος εφαρμογών. Ωστόσο, η πορώδης δομή του τσιμέντου δεν έχει χωρική ομοιομορφία και είναι περίπλοκη κι ο ακριβής προσδιορισμός της είναι απαιτητικός. Ακόμη πρέπει να τονιστεί ότι



όταν προστίθενται αδρανή, ενδέχεται να έχουν κατανομή τελείως διαφορετική από αυτή του τσιμέντου, δυσχεραίνοντας έτσι τη μελέτη (Κατσιώτης, 2009).

### Ρεολογικές ιδιότητες της πάστας τσιμέντου

Η ρεολογία του slurry του τσιμέντου γεωτρήσεων (OWC) είναι πιο περίπλοκη από τη ρεολογία της πάστας του συμβατικού τσιμέντου. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ρεολογικές ιδιότητες του πολτού τσιμέντου γεωτρήσεων (OWC) εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, τα εκάστοτε χημικά πρόσθετα και τον λόγο νερού / τσιμέντου, με τα δύο πρώτα να είναι τα πιο κρίσιμα αναφορικά με τις ρεολογικές ιδιότητες. Πιο αναλυτικά, όσον αφορά στα χημικά πρόσθετα παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο η παρουσία και ο τύπος τους όσο και η συμβατότητα μεταξύ του τσιμέντου και των χημικών προσθέτων. Ακόμη, οι ρεολογικές ιδιότητες επηρεάζονται κι από άλλους παράγοντες, όπως το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων, η χημική σύσταση του τσιμέντου και η σχετική διασπορά των συστατικών του στην επιφάνεια των κόκκων (Shahriar, 2011).

Ο ρεολογικός χαρακτηρισμός είναι ένα εργαλείο για την αξιολόγηση της ρεολογίας των υλικών που έχουν ως βάση τους το τσιμέντο. Ειδικότερα, εξετάζοντας το εναιώρημα των σωματιδίων του τσιμέντου στο νερό μπορούν να εξαχθούν επαρκώς τεκμηριωμένες ρεολογικές θεωρίες. Συνεπώς, με τον έλεγχο των ρεολογικών ιδιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί η παραγωγή πάστας τσιμέντου με βελτιωμένη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες (Shahriar, 2011).

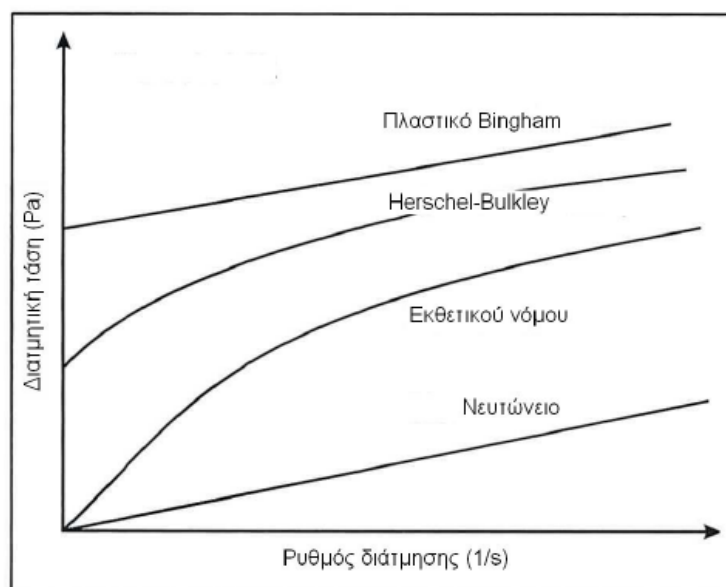
Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη ροή των ρευστών προκύπτουν από τον συνδυασμό φυσικών νόμων, ενός ρεολογικού μοντέλου και μίας καταστατικής εξίσωσης. Το ρεολογικό μοντέλο ενδέχεται να είναι (Κελεσίδης, 2009):

- Νευτώνειο
- μοντέλο Bingham plastic.
- μοντέλο power-law

ενώ ως καταστατική εξίσωση μπορεί να είναι (Κελεσίδης, 2009):

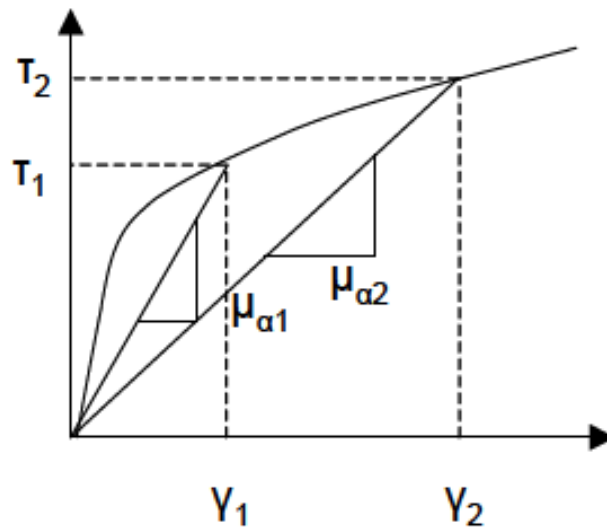
- μοντέλο ασυμπίεστου ρευστού
- μοντέλο μερικώς συμπίεστου ρευστού
- εξίσωση ιδανικών αερίων
- εξίσωση πραγματικών αερίων

Πιο αναλυτικά, σε μία γεώτρηση απαιτείται ο προσδιορισμός των απωλειών πίεσης, διότι για να οδηγηθεί το ρευστό γεώτρησης από τη λεπτή αλλά μεγάλου μήκους διατρητική στήλη στο δακτύλιο, πρέπει να υπερνικηθούν μεγάλες δυνάμεις τριβών. Για τον υπολογισμό των απωλειών αυτών χρησιμοποιούνται τα ρεολογικά μοντέλα (βλ. **εικόνα 3.4 (ε)**) που προαναφέρθηκαν (Κελεσίδης, 2009).



**Εικόνα 3.4 (ε):** Απεικόνιση ρεολογικών μοντέλων (Κελεσίδης, 2009)

Τα περισσότερα ρευστά γεώτρησης δεν είναι Νευτώνεια. Το μετρούμενο φαινομενικό ιξώδες (το σημειακό ιξώδες που παρατηρείται για συγκεκριμένη βαθμίδα ταχύτητας) εξαρτάται από τη βαθμίδα ταχύτητας (shear rate) και το προηγούμενο ιστορικό των βαθμίδων ταχύτητας (prior shear rate history). Τα ρευστά ονομάζονται μη Νευτώνεια, εάν η σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης και βαθμίδας ταχύτητας δεν είναι απευθείας ανάλογη. Επιπρόσθετα, εάν το φαινομενικό ιξώδες ελαττώνεται με την αύξηση της βαθμίδας ταχύτητας, τα ρευστά ονομάζονται ψευδοπλαστικά – pseudoplastic, ενώ αν αυξάνεται ονομάζονται dilatant. Επιπλέον, εάν το φαινομενικό ιξώδες,  $\mu_a$  (βλ. **εικόνα 3.4 (στ)**), μετά από αύξηση της βαθμίδας ταχύτητας σε νέα τιμή, ελαττώνεται με τον χρόνο, τότε το ρευστό ονομάζεται θιξοτροπικό – thixotropic και αν δε αυξάνεται ονομάζεται ρεοπεκτικό – rheopectic. Τα περισσότερα ρευστά γεώτρησης και μίγματα τσιμέντων είναι pseudoplastic και thixotropic (Κελεσίδης, 2009).



**Εικόνα 3.4 (στ):** Απεικόνιση του ορισμού του φαινομενικού ιξώδους (Κελεσίδης, 2009)

Τα ρευστά γεώτρησης και τα τσιμέντα παρουσιάζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά, η οποία μοντελοποιείται με την χρήση των μοντέλων Bingham plastic & power-law. Η θιξοτροπική συμπεριφορά των ρευστών αυτών δεν αντιμετωπίζεται, ιδίως για τους υπολογισμούς των πιέσεων λόγω τριβών (Κελεσίδης, 2009).

Πιο αναλυτικά:

Νευτώνεια ρευστά (νερό, αέρια, πετρέλαιο): Σε αυτή την περίπτωση οι δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται χαρακτηρίζονται από το δυναμικό ιξώδες (ή ιξώδες) του ρευστού. Το Νευτώνειο μοντέλο υποδηλώνει ότι η διατμητική τάση  $\tau$ , που αναπτύσσεται στο ρευστό λόγω ροής, είναι απευθείας ανάλογη της βαθμίδας ή κλίσης της ταχύτητας ή ρυθμού διάτμησης,  $\gamma$  (Κελεσίδης, 2009):

$$\tau = \mu * \gamma \text{ σχέση 3.4 (α)}$$

Όπου  $\mu$  η σταθερά αναλογίας και ονομάζεται ιξώδες του ρευστού. Το ιξώδες εκφράζεται σε διάφορες μονάδες, όπως poises ( $1 \text{ poise} = 1 \text{ dyne-s/cm}^2 = 1 \text{ g/(cm*s)}$ ) και ειδικότερα σε centipoises (cP) = 0,01 poise.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η *σχέση 3.4 (α)* ισχύει για σχετικά χαμηλές ταχύτητες (και παροχές), όπου η ροή είναι στρωτή, ενώ για μεγαλύτερες ταχύτητες η ροή γίνεται τυρβώδης και ο υπολογισμός γίνεται βάσει εμπειρικών σχέσεων (Κελεσίδης, 2009).

Μοντέλο Bingham plastic: Το ρευστό Bingham plastic δε ρέει μέχρι η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση να υπερβεί την τάση διολίσθησης (yield stress)  $\tau_y$ . Μετά από αυτό το σημείο, η διατμητική τάση είναι απευθείας ανάλογη με τη βαθμίδα ταχύτητας και η σταθερά αναλογίας ονομάζεται πλαστικό ιξώδες (plastic viscosity)  $\mu_p$  (Κελεσίδης, 2009).

Πιο αναλυτικά, το μοντέλο αυτό εκφράζεται με τη σχέση:

$$\tau = \mu_p \cdot \dot{\gamma} + \tau_y \quad \text{όπου } \tau > \tau_y \quad \text{σχέση 3.4 (}\beta\text{)}$$

όπου οι μονάδες  $\mu_p$  είναι ίδιες με του Νευτώνειου ιξώδους, cP. Η διατμητική τάση έχει μονάδες τάσης  $\tau_y$  [=] dynes/cm<sup>2</sup> ή σε μονάδες oil field είναι lbf / 100ft<sup>2</sup>. Οι δύο μονάδες συνδέονται μέσω της εξίσωσης (Κελεσίδης, 2009):

$$\frac{1\text{lbf}}{100\text{ft}^2} \frac{(454\text{g/lbf})(980\text{cm}^2/\text{s})}{(30.48\text{cm/ft})^2} = 4.79\text{dyne} / \text{cm}^2 \quad \text{σχέση 3.4 (}\gamma\text{)}$$

Μοντέλο power-law: Το μοντέλο αυτό ορίζεται ως

$$\tau = K |\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad \text{σχέση 3.4 (}\delta\text{)}$$

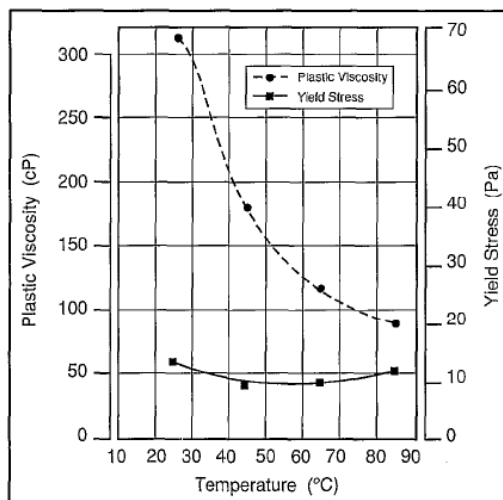
Το μοντέλο αυτό ισχύει μόνο για στρωτή ροή και χρειάζεται δύο παραμέτρους για να ορισθεί. Περιγράφει ψευδοπλαστικά ρευστά, Νευτώνεια και dilatant. Η παράμετρος (K) ονομάζεται οδηγός συνέπειας (consistency index) και η παράμετρος (n) οδηγός συμπεριφοράς ροής (flow-behavior index) ή εκθέτης power law. Οι μονάδες του K εξαρτώνται από την τιμή του n και είναι dyne-s<sup>n</sup>/cm<sup>2</sup> ή g/cms<sup>2-n</sup>. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιείται η μονάδα ισοδύναμο cP (equivalent cP), που είναι 0,01 dyne-s<sup>n</sup>/cm<sup>2</sup>. Μερικές φορές εκφράζεται και ως lbf-s<sup>n</sup>/ft<sup>2</sup> και η σχέση μεταξύ των δύο μονάδων είναι (Κελεσίδης, 2009):

$$\frac{1\text{lbf-s}^n}{\text{sqft}} = \frac{1\text{lbf-s}^n}{\text{sqft}} \frac{(454\text{g/lbf})(980\text{cm/s}^2)}{(30.48\text{cm/ft})^2} = 479\text{dyne-s}^n / \text{cm}^2 = 47900\text{eqcP} \quad \text{σχέση 3.4 (}\epsilon\text{)}$$

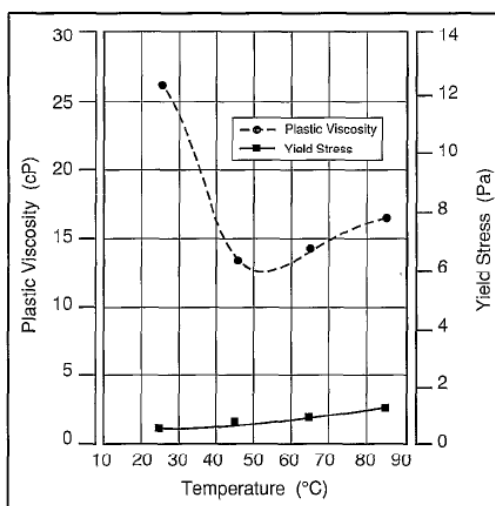
Η ρεολογία των OWC slurries εξαρτάται άμεσα από τον τύπο των προσθέτων που χρησιμοποιούνται, τη θερμοκρασία και τη δοσολογία των προσθέτων, το πλαστικό ιξώδες, το φαινόμενο ιξώδες και το βαθμό θιξοτροπίας (Shahriar, 2011).

Θιξοτροπία είναι η αύξηση ή μείωση του ιξώδους με τον χρόνο - 'λεπτότητα' shear thinning είναι η μείωση του ιξώδους με αύξηση της επιβαλλόμενης διάτμησης, ή αύξησης του ρυθμού διάτμησης. Όταν η διατμητική τάση απομακρύνεται, η δομή του υλικού επανέρχεται σταδιακά και τελικά αποκαθίσταται στην αρχική της κατάσταση (Κελεσίδης 2009, Shahriar 2011).

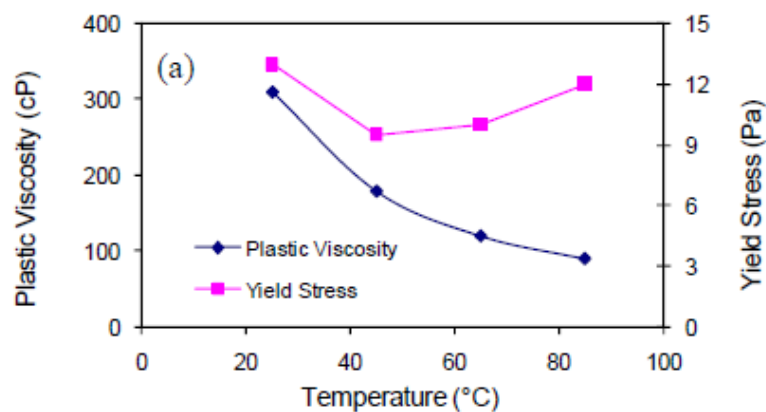
Πιο αναλυτικά, το ιξώδες των OWC slurries μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του λόγου νερού / τσιμέντου και οι μικρές δόσεις προσθέτων συνηθίζουν να δρουν ως επιταχυντές μεταβάλλοντας την ρεολογική συμπεριφορά των OWC slurries ιδιαίτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (βλ. **εικόνες 3.4 (ε), (στ), (ζ)**) (Shahriar, 2011).



**Εικόνα 3.4 (ε):** Εξάρτηση των πλαστικών παραμέτρων Bingham ενός τσιμέντου με παράγωγα κυτταρίνης, από τη θερμοκρασία (Nelson, 1990)



**Εικόνα 3.4 (στ):** Εξάρτηση των πλαστικών παραμέτρων Bingham ενός τσιμέντου, με μέσα διασποράς και Latex, από τη θερμοκρασία (Nelson, 1990)



**Εικόνα 3.4 (ζ):** Εξάρτηση του πλαστικού ιξώδους και της τάσης διολίσθησης ενός τσιμέντου, με παράγωγα κυτταρίνης, από τη θερμοκρασία (Shahriar, 2011)

Οι ρεολογικές ιδιότητες των υλικών με βάση το τσιμέντο καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό και την ποιότητα του πλέγματος του πηγμένου πλέον τσιμέντου και βοηθούν στην πρόβλεψη της διάρκειας ζωής του. Επιπλέον, καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητές του τόσο κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του όσο και μετά από αυτή, και την απόδοση του πηγμένου τσιμέντου (Shahriar, 2011). Η ρεολογική συμπεριφορά της πάστας τσιμέντου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη τοποθέτησή της κατά τη διάρκεια της κατασκευής ενός φρέατος (Choungnet et al., 2009).

Τα ρεολογικά πειράματα είναι δύσκολο να αναπαραχθούν εξαιτίας φαινομένων, όπως η ολίσθηση στη διεπιφάνεια της πάστας τσιμέντου και της επιφάνειας διάτμησης, οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια, οι χημικές αντιδράσεις, τα μη ομογενή πεδία ροής και τα ανθρώπινα λάθη (Shahriar, 2011).

### Πρόσθετες χημικές ιδιότητες

Άλλες χημικές ιδιότητες είναι η απώλεια πύρωσης, το αδιάλυτο υπόλειμμα, η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε  $\text{SO}_3$  και σε χλωριόντα κι η ποζολανικότητα. Η απώλεια πύρωσης (loss of ignition) μετράται με τον εξής τρόπο: αφού ζυγιστεί ένα μικρό δείγμα τσιμέντου, τοποθετείται σε χωνευτήριο πλατίνας και θερμαίνεται στους  $900 - 1000^\circ\text{C}$  έως ότου το βάρος του να παραμένει σταθερό. Έπειτα, υπολογίζεται η συνολική απώλεια βάρους που οφείλεται στην εξάτμιση της υγρασίας και του  $\text{CO}_2$ . Η απώλεια βάρους δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 5% για όλους τους τύπους τσιμέντου. Υψηλή απώλεια πύρωσης υποδεικνύει προενυδάτωση και ενανθράκωση, που

ενδέχεται να οφείλονται σε ακατάλληλη και μακροχρόνια αποθήκευση ή σε αλλοίωση κατά τη μεταφορά (PAVE, 2013) .

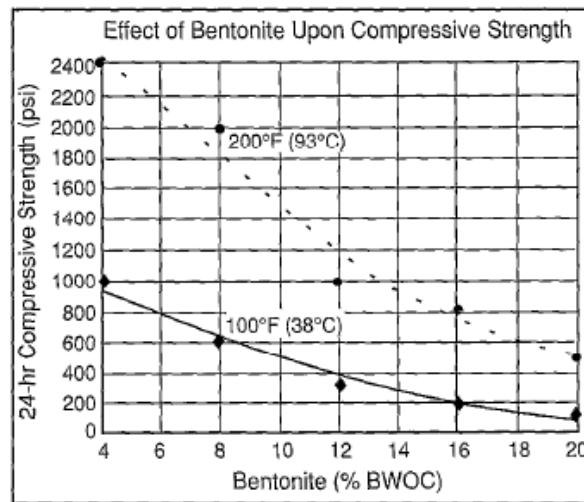
Όσον αφορά την ποζολανικότητα, πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχουν οι φυσικές ποζολάνες P, που είναι συνήθως υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης ή ιζηματογενή πετρώματα με κατάλληλη χημική κι ορυκτολογική σύσταση και οι χημικές ποζολάνες Q, που είναι θερμικά κατεργασμένες και ενεργοποιημένες άργιλοι, shale και σκωρίες ψυχθείσες με αέρα από βιομηχανίες (Τσίμας & Τσιβιλής, 1999).

### 3.5 ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ

Για την παρασκευή τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου μπορούν να προστεθούν υλικά στο συμβατικό Portland cement, τα οποία τροποποιούν την πυκνότητα, το ιξώδες, τις ρεολογικές ιδιότητες και τον χρόνο πήξης του τσιμέντου (Nygaard, 2010). Η χρήση τέτοιων υλικών βρίσκει εφαρμογή σε ιδιαίτερες και απαιτητικές καταστάσεις, που μπορεί να προκύψουν σε φρέατα σε όλο τον κόσμο. Έτσι, στη σύγχρονη εποχή είναι διαθέσιμη μια μεγάλη ποικιλία προσθέτων (Κελεσίδης, 2009). Αναφορικά, η πυκνότητα του τσιμέντου χωρίς προσμίξεις (τσιμέντο και νερό) κυμαίνεται μεταξύ  $1.773 - 1.941 \text{ kg/m}^3$  (14,8-16,2 lbm/gal) ανάλογα με το είδος του API τσιμέντου που χρησιμοποιείται (Κελεσίδης, 2009).

Τα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιούνται με το API Portland cement για να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του cement slurry κατηγοριοποιούνται συνήθως ως εξής (Nygaard, 2010):

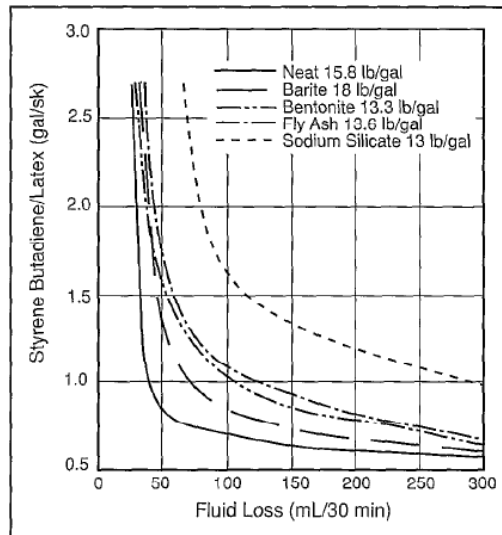
- υλικά ελάττωσης της πυκνότητας, τα οποία συντελούν στην αποφυγή της ρηγμάτωσης του σχηματισμού (μπεντονίτης, αργιλικά ορυκτά, όπως οι ποζολάνες και το άζωτο που χρησιμοποιείται στα αφρώδη τσιμέντα) (Nygaard, 2010). Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η χρήση τέτοιων πρόσθετων επιδρά αρνητικά στην αντοχή σε θλίψη των τσιμέντων (εικόνα 3.5 (α)).



**Εικόνα 3.5 (α):** Επίδραση του μπεντονίτη στην θλιπτική αντοχή (Nelson, 1990)

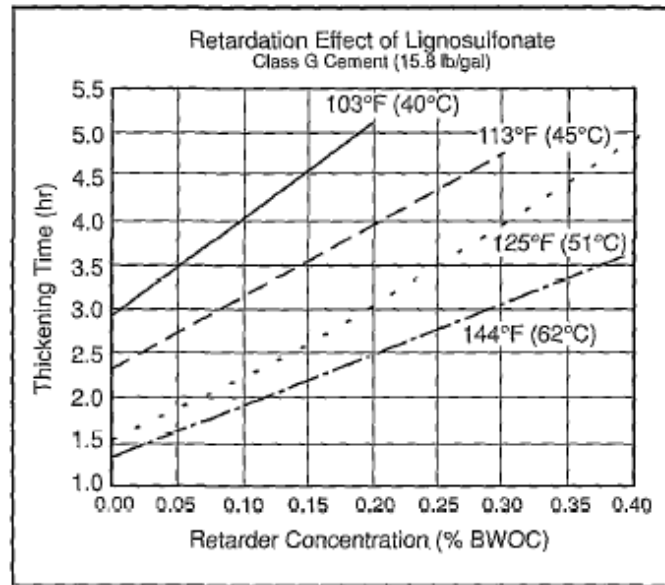
- Υλικά που αυξάνουν την πυκνότητα του slurry (βαρύτης, αιματίτης).
- Ρυθμιστές ιξώδους, οι οποίοι μειώνουν το ιξώδες του τσιμεντοπολτού ώστε να αποτρέπεται η ρηγμάτωση κατά τη διάρκεια της εισπίεσης του slurry (χλωριούχο νάτριο, λιγνοσουλφωνικό ασβέστιο, το οποίο χρησιμοποιείται και σαν επιβραδυντικό).
- Πρόσθετα υλικά που περιορίζουν την απώλεια ρευστών στα πετρώματα χρησιμοποιώντας καυστική σόδα ή υδροξείδιο του ασβεστίου. Με τη χρήση τους αποτρέπεται η διαρροή της υδατικής φάσης του cement slurry στους πόρους και στους διαπερατούς σχηματισμούς. Αυτό επιτυγχάνεται επίσης και με τη προσθήκη Latex (συνθετικό καουτσούκ) για τσιμεντοειδή μίγματα (**εικόνα 3.5 (β)**).



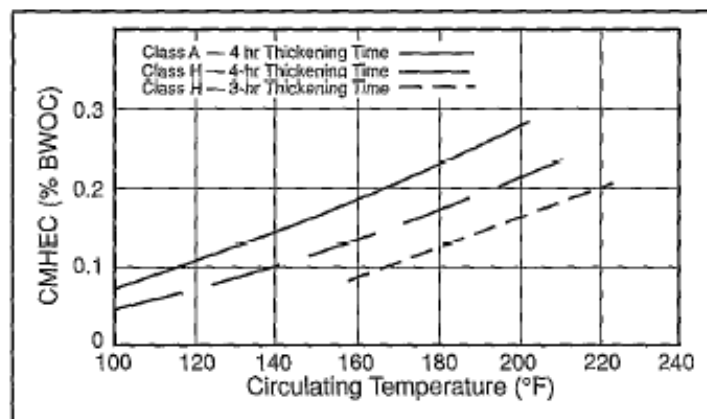


**Εικόνα 3.5 (β):** Απώλεια ρευστών σε τσιμεντοπολτούς που έχουν τροποποιηθεί με τη προσθήκη Latex (στους  $185^{\circ}F$ ) (Nelson, 1990)

- Επιταχυντές και επιβραδυντές (**εικόνες 3.5 (γ) και 3.5 (δ)**) οι οποίοι τροποποιούν το χρόνο πήξης του τσιμέντου. Οι επιταχυντές μειώνουν το χρόνο πήξης· τυπικοί επιταχυντές είναι το χλωριούχο ασβέστιο, το χλωριούχο νάτριο και το χλωριούχο κάλιο. Αντίθετα οι επιβραδυντές βασίζονται κυρίως σε οργανικές ενώσεις, όπως λιγνοσουλφονικό ασβέστιο ή η κυτταρίνη (Nygaard, 2010), και αποσκοπούν στη διατήρηση του τσιμέντου σε υγρή μορφή, ώστε να μπορεί αυτό να ρέει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα πριν πήξει σε φρέατα μεγάλου βάθους και υψηλών θερμοκρασιών (Κελεσίδης, 2009).



Εικόνα 3.5 (γ): Το φαινόμενο επιβράδυνσης που προκαλεί το λιγνοσουλφονικό άλας (Nelson, 1990)



Εικόνα 3.5 (δ): Τυπικοί χρόνοι πάχυνσης που αποκτώνται με προσθήκη επιβραδυντών (χρησιμοποιώντας τσιμέντα κλάσης A και H) (Nelson, 1990)

Πρέπει να τονιστεί ότι με τη προσθήκη λάτεξ (συνθετικό καουτσούκ - για τσιμεντοειδή μίγματα) και μονομερών παρασκευάζονται τσιμέντα γεωτρήσεων με μικρό κόστος και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, ενώ με τη προσθήκη ειδικών προσθέτων παρασκευάζονται και τα επανομαζόμενα διογκούμενα (expansive) τσιμέντα, τα οποία έχουν επίσης πολύ καλή μηχανική συμπεριφορά. Επιπλέον, ένα προϊόν που είναι γνωστό ως Ceramicrete και είναι ένα φωσφορικό κεραμικό φέρεται να παρέχει, όταν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο, ένα στενό δεσμό ανάμεσα στα πετρώματα και τη χαλύβδινη επένδυση ακόμα και με τη παρουσία ρευστών γεώτρησης ή υδρογονανθράκων. Το σκληρυμένο Ceramicrete δεν επηρεάζεται από τις έντονες συνθήκες

υπεδάφους και είναι σταθερό σε ένα ευρύ φάσμα δυσμενών χημικών περιβαλλόντων. Έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και μπορεί να αντληθεί σε ένα πολύ χαμηλό ιξώδες. Για το λόγο αυτό, είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για διάτρηση σε μονίμως παγωμένες περιοχές (Shahriar, 2011). Στο κεφάλαιο 5 γίνεται εκτενής αναφορά στα ελαστικά τσιμέντα και τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται.

### **3.6 ΡΥΘΜΙΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΡΕΥΣΤΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ**

Για την άντληση – εισπίεση του τσιμέντου απαιτείται περισσότερος όγκος ρευστού από τον όγκο που απαιτείται μόνο για την υδροποίηση του στερεού τσιμέντου και τη μετατροπή του σε λάσπη. Εάν το μίγμα κατά τη ροή έρθει σε επαφή με διαπερατά πετρώματα, ο επιπλέον όγκος νερού μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα από αυτό και η απώλεια αυτού του όγκου νερού ενδέχεται να αλλάξει σημαντικά τις ιδιότητες του τσιμέντου. Με την απώλεια νερού μειώνεται αισθητά ο χρόνος πήξης και είναι πιθανόν να δημιουργηθούν κανάλια επικοινωνίας και να αποτύχει η απομόνωση των στρωμάτων (Κελεσίδης, 2009).

Σε βαθιά φρέατα απαιτείται περισσότερος χρόνος άντλησης και για αυτό το λόγο η πρόβλεψη του χρόνου πήξης πρέπει να είναι ακριβής. Διότι, αν μειωθεί πολύ ο όγκος νερού στο τσιμέντο, αυτό μπορεί να πήξει στιγμιαία (flash set), ενώ αν αργήσει να πήξει, θα υπάρχουν προβλήματα απομόνωσης των ζωνών (Κελεσίδης, 2009).

Για να αποφευχθεί η επιπρόσθετη γεώτρηση σε περίπτωση στιγμιαίας πήξης του τσιμέντου, υπάρχουν πρόσθετα τσιμέντου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δεσμεύσουν το πλεονάζον νερό ώστε να διατηρηθεί το ποσοστό του στο επιθυμητό επίπεδο. Συνεπώς, η ρύθμιση της απώλειας ρευστού από το τσιμέντο είναι μία πολύ σημαντική εφαρμογή, ώστε να διατηρείται ο κατάλληλος λόγος όγκων νερού – τσιμέντου (Κελεσίδης, 2009).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΙΔΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ

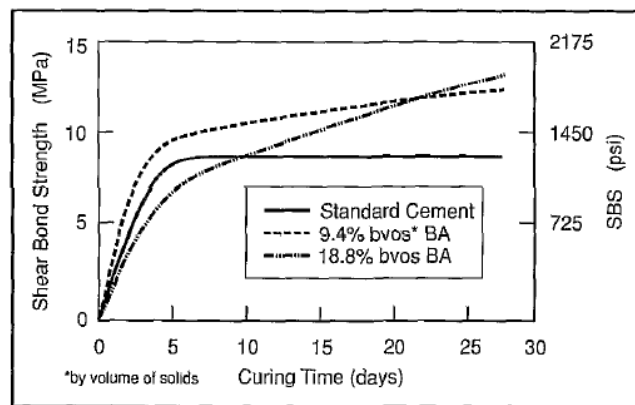
### 4.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΩΝ ΤΥΠΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΣΤΑ ΦΡΕΑΤΑ

Η ικανότητα ενός πηγαδιού να επιτύχει την ονομαστική παραγωγή του επηρεάζεται κυρίως από το βαθμό απομόνωσης των ζωνών, που επιτυγχάνεται κατά την ολοκλήρωσή του. Με τη σειρά της, η απομόνωση των ζωνών εξαρτάται πρωτίστως από την ποιότητα του τσιμεντένιου περιβλήματος και κατά συνέπεια η τσιμεντόνωση του πηγαδιού θα πρέπει να είναι το πρωταρχικό μέλημα κάθε χειριστή (Nelson, 1990).

Η ακεραιότητα και η συνοχή της τσιμεντένιας επένδυσης της γεώτρησης μπορούν να επηρεαστούν από το συνδυασμό ορισμένων παραγόντων. Το νερό μπορεί να επιδράσει στον αργιλικό σχιστόλιθο και στο τσιμέντο και να προκαλέσει την αποκόλληση του τσιμέντου και τη ρηγμάτωση του πετρώματος στο χείλος του φρέατος. Επιπλέον, αν δεν εκτοπισθεί σωστά η λάσπη από τη γεώτρηση, ενδέχεται να δημιουργηθούν κανάλια στο τσιμέντο. Παράλληλα, το τυπικό τσιμέντο (χωρίς ειδικά πρόσθετα) τείνει να συρρικνώνεται, γεγονός που δρα αρνητικά στη συνοχή μεταξύ του τσιμέντου και του casing του σχηματισμού προκαλώντας δυνητικά ρωγμές στο τσιμέντο (Darbe et al. 2008, Nelson 1990).

Η δύναμη προσκόλλησης μεταξύ του τσιμέντου και του σωλήνα εκφράζεται από τη διατμητική αντοχή του δεσμού του τσιμέντου με το σωλήνα. Σύμφωνα με τους Parcevaux & Sault (1984), δεν υπάρχει εμφανής συσχετισμός μεταξύ της αντοχής σε θλίψη του τσιμέντου και της διατμητικής αντοχής του δεσμού. Ακόμη, διαπίστωσαν ότι η διατμητική αντοχή του δεσμού κυμαίνεται από 1.000psi (= 7MPa) για κανονικό τσιμέντο έως 1.800psi (= 12MPa) για τσιμέντα που περιέχουν παράγοντες ενίσχυσης δεσμών (BA), όπως φαίνεται στην **εικόνα 4.1 (α)** (Nelson, 1990).

Συνεπώς, για ταμιευτήρες, όπου η αντοχή εφελκυσμού του πετρώματος είναι μεγαλύτερη από 1.000psi, θα αποτύχει πρώτα η συγκόλληση μεταξύ του τσιμέντου και του σωλήνα με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός «μικρο-δακτυλίου» κατά μήκος του σωλήνα. Αυτό με τη σειρά του μπορεί να προκαλέσει τόσο την απώλεια υγρών ρηγμάτωσης κατά τη διάρκεια της διέγερσης, όσο και για τη μετανάστευση των ρευστών του ταμιευτήρα που ακολουθεί μετά τη διέγερση. Ως εκ τούτου σε αυτή τη περίπτωση, απαιτείται διορθωτική τσιμεντόνωση (Nelson, 1990).



**Εικόνα 4.1 (α):** Ανάπτυξη της διατμητικής αντοχής δεσμού του τσιμέντου συναρτήσει με το χρόνο ενυδάτωσης (Nelson, 1990)

Η αντοχή του τσιμέντου στην παραμόρφωση μπορεί να αυξηθεί αν προστεθούν σε αυτό ελαστομερή και υλικά ινών. Ακόμη, θα πρέπει να αποφευχθούν μεγάλες αυξομειώσεις στην πίεση και τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εισπίεσης του τσιμέντου, καθώς οι μεγάλες αυξομειώσεις προκαλούν καταπόνηση στο τσιμέντο την οποία δεν μπορεί να αντέξει ένα συμβατικό τσιμέντο τύπου Class G (Darbe et al. 2008, Nelson 1990).

## 4.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΙΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Σε γεωτρήσεις πετρελαίου η πιο απαραίτητη συνθήκη είναι το να παραμένει η τσιμεντένια επένδυση ακέραια για μεγάλο χρονικό διάστημα και να μην αστοχεί, ώστε να εξασφαλίζεται αφενός η ασφάλεια των εργαζομένων κι αφετέρου η οικονομικότερη παραγωγή (HALLI, 2014). Το μέγεθος της δακτυλοειδούς σφράγισης που παρέχει το τσιμέντο εξαρτάται κυρίως από την απόλυτη αντοχή του σε θλίψη (Darbe et al., 2008).

Σκοπός του περιβλήματος τσιμέντου είναι να παρέχει στήριξη και προστασία τόσο στις ζώνες παραγωγής (διαφυλάσσει τη σωλήνωση) όσο και στον υδροφόρο ορίζοντα επιτυγχάνοντας την απομόνωση των ζωνών. Η απώλεια της απομόνωσης ζωνών μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αυξημένο οικονομικό κόστος για τον φορέα εκμετάλλευσης με πολλές μορφές, όπως οι εξής: εργασίες διορθωτικών τσιμεντώσεων, κατεστραμμένο περίβλημα, μη βελτιστοποιημένη παραγωγή, και στη χειρότερη περίπτωση, εγκατάλειψη του φρέατος. Για τους λόγους αυτούς, είναι απαραίτητο ένα τσιμεντένιο περίβλημα να εμφανίζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες προκειμένου να διαρκέσει στις συνθήκες που επιβάλλει το φρέαρ γεώτρησης.

Καθώς η πολυπλοκότητα των φρεάτων αυξάνεται συνεχώς, αυξάνεται ανάλογα και η ανάγκη για βελτιωμένα-ενισχυμένα τσιμέντα (Darbe et al., 2008). Απώτερος σκοπός των μεθόδων ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων μίας τσιμεντένιας επένδυσης είναι να δημιουργηθεί ένα πιο ελαστικό περίβλημα τσιμέντου, ώστε να μειώνεται ο κίνδυνος ρηγμάτωσης σε συνθήκες αυξομείωσης πίεσης και θερμοκρασίας. Τούτο επιτυγχάνεται μειώνοντας το μέτρο ελαστικότητας του Young και αυξάνοντας το λόγο του Poisson (Wray et al., 2009b). Ως ελαστικότητα του τσιμέντου ορίζεται η κλίση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης. Η ελαστικότητα είναι ένα μέτρο που υποδηλώνει πόση παραμόρφωση (καταπόνηση) μπορεί να υποστεί ένα περίβλημα τσιμέντου - χωρίς να αστοχήσει - όταν του ασκηθεί δεδομένη δύναμη (πίεση) (Darbe et al., 2008).

#### **4.3 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΕΙΣ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥΣ**

Τα τελευταία χρόνια προκειμένου να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες του τσιμεντένιου περιβλήματος, πραγματοποιείται η προσθήκη ποικίλων υλικών (additives) στο τσιμέντο, τα οποία αναμιγνύονται με αυτό εν ξηρώ (Wray et al., 2009b).

Γενικά, οι πιο σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να έχει το ενισχυμένο τσιμέντο είναι (Darbe et al., 2008):

- η ικανότητα του περιβλήματος τσιμέντου να παραμορφώνεται με την πίεση και έτσι να μην προκαλείται σε αυτό μόνιμη βλάβη (ελαστικότητα)
- η αντοχή του σε συρρίκνωση και η επακόλουθη απώλεια της προ-συμπίεσης (που οδηγεί σε αποσύνδεση ή σε αστοχία σε εφελκυσμό)
- η αντοχή του σε υψηλά φορτία
- η αντοχή του σε θερμοκρασιακές μεταβολές

#### **4.4 ΕΙΔΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ**

Ένας από τους κύριους τύπους ενισχυμένου τσιμέντου που χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις πετρελαίου είναι τα αφρώδη τσιμέντα. Παρουσιάζουν βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά και μπορούν να επιφέρουν αντίστοιχα πλεονεκτήματα με τα ελαστικά, αλλά είναι πιο δύσκολο να παρασκευαστούν (είτε για υλικοτεχνικούς είτε για άλλους λόγους) και να χρησιμοποιηθούν με αποτέλεσμα να μην προτιμώνται (HALLI, 2014). Για την παραγωγή αφρώδους τσιμέντου μία

επιλογή είναι η χρήση αζώτου. Η επίδραση του αζώτου στο στερεοποιημένο τσιμέντο έγκειται στο ότι οι φυσαλίδες αζώτου ενεργούν σαν «μαξιλαράκια», τα οποία συντελούν στην απορρόφηση των αλλαγών των πιέσεων-τάσεων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια των διεργασιών στο φρέαρ (Wray et al., 2009b).

Δυστυχώς για τη δημιουργία ενός αφρώδους πολτού ικανό να διατηρήσει τον έλεγχο του φρέατος σε απαιτητικές συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (HPHT), θα ήταν απαραίτητος πολτός βάσης με πυκνότητα ενδεχομένως μεγαλύτερη από  $2.636\text{kg/m}^3$  (22lbm/gal). Οπότε, παρότι είναι τεχνικά δυνατό να σχεδιαστούν τέτοιοι πολτοί, λόγω της πολύ υψηλής πυκνότητάς τους, αποτελούν μία μη πρακτική λύση για αυτό το περιβάλλον, καθώς δημιουργούνται πολτοί με υψηλά ιξώδη κατά την πρώτη συμπύκνωση του πολτού βάσης. Στη συνέχεια, όταν ενεργοποιείται ο πολτός βάσης με άζωτο, αυξάνεται περαιτέρω το ιξώδες του προκύπτοντος αφρώδους ρευστού. Αυτός είναι και ο λόγος που εξετάστηκαν εναλλακτικά μέσα για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του πλέγματος του τσιμέντου (HALLI, 2014).

Ακόμη μία λύση που εξετάζεται είναι τα μίγματα πολυμερούς σκόνης και τσιμέντου (Polymer powder / cement), τα οποία παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα, καθώς το πολυμερές latex (polymer latex) παρέχει τη βελτιωμένη πρόσφυση και την ευελιξία στην σκληρυμένη πάστα τσιμέντου. Έτσι, μίγματα σκόνης πολυμερών / τσιμέντου είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά για κατασκευές φρεάτων σε επιθετικό περιβάλλον υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (Choungnet et al., 2009).

Εν γένει, η αντικατάσταση των σωματιδίων του τσιμέντου από σωματίδια πολυμερούς προκαλεί μία μείωση του συντελεστή αποθήκευσης στην κατάσταση γέλης (gel) (Choungnet et al., 2009). Ο συντελεστής αυτός αποτελεί ένα μέτρο της ενέργειας παραμόρφωσης που αποθηκεύεται από το δείγμα κατά τη διαδικασία διάτμησης. Υλικά που αποθηκεύουν όλη την ενέργεια παραμόρφωσης παρουσιάζουν πλήρως αναστρέψιμη συμπεριφορά παραμόρφωσης, δεδομένου ότι τελικά το σχήμα τους παραμένει ίδιο μετά από έναν κύκλο φόρτισης. Συνεπώς, ο συντελεστής αποθήκευσης αντιπροσωπεύει την ελαστική συμπεριφορά ενός υλικού (RHEO, 2014).

Αναλυτικότερα, όταν προστίθεται πολυμερές σε ένα αιώρημα τσιμέντου στην κατάσταση γέλης, ο συντελεστής αποθήκευσης αυξάνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου των στερεών. Όταν όμως το συνολικό κλάσμα όγκου των στερεών είναι δεδομένο και εφόσον αντικατασταθούν τα σωματίδια τσιμέντου από πολυμερές, προκαλείται μείωση του συντελεστή αποθήκευσης στην κατάσταση γέλης και του ιξώδους στην υγρή κατάσταση (Choungnet et al., 2009).

Όσον αφορά την συμπεριφορά τους, τα μίγματα σκόνης πολυμερούς / τσιμέντου παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό, ικανότητα παραμόρφωσης, πρόσφυση, στεγανότητα και αντοχή από ότι τα συμβατικά υλικά με βάση το τσιμέντο (cement based). Παράλληλα, η προσθήκη κατάλληλων σωματιδίων πολυμερούς ελαφρύνει την πάστα τσιμέντου χωρίς να επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες και την ανθεκτικότητά της (Chougnnet et al., 2009).

Η προσθήκη σκόνης πολυμερούς δεν αλλάζει ποιοτικά τη ρεολογική συμπεριφορά των αιωρημάτων τσιμέντου, ενώ έχει παρατηρηθεί και ότι υπάρχει μια εξαιρετική σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων του πολυμερούς και του πλέγματος του σκληρυμένου τσιμέντου. Στην κατάσταση γέλης αποδεικνύεται ότι η συμβολή του πολυμερούς στην ενέργεια συνοχής είναι ανάλογη προς την ποσότητα της σκόνης πολυμερούς. Συνεπώς, πολυμερή που είναι επαναδιασκορπίσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σχεδιαστούν νέα υλικά τσιμέντωσης (Chougnnet et al., 2009).

Ένα μείζον ζήτημα σε τσιμεντώσεις γεωτρήσεων πετρελαίου κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις είναι το φαινόμενο της ενυδάτωσης της πάστας τσιμέντου. Τα περισσότερα από τα περιβλήματα τσιμέντου που έχουν τοποθετηθεί βιώνουν μια αλλαγή στην πίεση, η οποία προκύπτει από μεταβολές του όγκου του τσιμέντου που συμβαίνουν κατά τη διεργασία της ενυδάτωσης (Darbe et al., 2008).

Η ανάπτυξη νέων υλικών, που μπορούν να αλλάξουν τις ιδιότητες του κονιάματος και του σκυροδέματος με βάση το τσιμέντο, ευνοήθηκε από τις εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της πάστας τσιμέντου μπορεί να επιτευχθεί με την ενσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα και nanoalumina. Οι πρώτες προσπάθειες στον τομέα της νανοτεχνολογίας έγιναν προκειμένου να κατανοηθεί το φαινόμενο της ενυδάτωσης του τσιμέντου και ο μηχανισμός υποβάθμισής του. Νανοσωματίδια όπως το  $TiO_2$ , το  $ZnO_2$ , τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, το διοξείδιο του πυριτίου, η αλούμινα, το μαγνήσιο, το ασβέστιο και οι άργιλοι έχουν εξεταστεί για να μελετηθεί το πώς επιδρούν στη λειτουργικότητα, στην αντοχή, στην ακαμψία και στα χαρακτηριστικά απορρόφησης της ενέργειας των τσιμεντοειδών υλικών (Rahman et al., 2012).

Επιπρόσθετα, έχει προκύψει ότι η ενυδάτωση της πάστας τσιμέντου είναι ταχύτερη και ο μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι μεγαλύτερος υπό υψηλές συνθήκες σκλήρυνσης (θερμοκρασία - πίεση) από ότι υπό τις συνθήκες σκλήρυνσης δωματίου. Συνεπώς, προκειμένου να ενισχυθεί η ποιότητα της επένδυσης του τσιμέντου σε φρέαρ παραγωγής πετρελαίου με υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, πρέπει να χρησιμοποιηθεί σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε nanosilica



(πάνω από 3%), η οποία καταστέλλει τη διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου (Rahman et al., 2012).

Στην παρούσα φάση, τσιμέντα όπως αυτά που προαναφέρθηκαν εστιάζουν στις δυναμικές ιδιότητες του slurry και στη θλιπτική του αντοχή. Συνεπώς, προκειμένου να βρεθεί ο καταλληλότερος τύπος τσιμέντου, σύμφωνα με τα παρόντα κριτήρια, πραγματοποιούνται συνεχώς έρευνες.

Μία από αυτές τις έρευνες έχει διεξαχθεί από την εταιρία Halliburton (τα συστήματα που προέκυψαν είναι γνωστά ως τσιμέντα Halliburton Tuned Cementing Solutions), η οποία στράφηκε στα ελαστικά τσιμέντα, καθώς αυτά έχουν μεγάλη ανοχή σε αυξομειώσεις στα εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών και στη φόρτιση και αποφόρτιση (κύκλοι φόρτισης) που δέχεται ένα φρέαρ. Η συνήθης σύστασή τους περικλείει ελαφρά πρόσθετα, όπως ελαστομερή και ίνες στη δομή του πολτού, μαζί με ποζολανικά πρόσθετα, διογκωτικά (extenders) ορυκτών και μπετονίτη (προκειμένου να μειωθεί η πυκνότητα του πολτού) (Iverson et al., 2008). Τα ελαστικά τσιμέντα μπορούν να βρουν εφαρμογή σε εγκαταστάσεις που υπάρχει μεγάλος ρυθμός παραγωγής, σε φρέατα αποθήκευσης, σε φρέατα σε βαθιά νερά, σε φρέατα εισπίεσης ή σε φρέατα υψηλής πίεσης ή θερμοκρασίας (HPHT) (HALLI, 2014). Οι συνολικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου οδήγησαν σε ένα περίβλημα τσιμέντου ικανό να διατηρεί περισσότερο από το 80% της δυναμικότητας για τη διάρκεια ζωής του φρέατος, αποτέλεσμα σημαντικά καλύτερο από αυτό του συμβατικού τσιμέντου (Wray et al., 2009b).

Τα ελαστικά τσιμέντα αποτελούν το βασικό αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ως εκ τούτου, τα βασικά τους χαρακτηριστικά και ιδιότητες αναπτύσσονται εκτενώς σε ξεχωριστό κεφάλαιο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΛΑΣΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ

Τα ελαστικά τσιμέντα αποτελούν έναν από τους βασικούς τύπους τσιμέντων που χρησιμοποιούνται κατά την τσιμέντωση σε γεωτρήσεις πετρελαίων. Προκύπτουν από την προσθήκη στον πολτό ελαφρών προσθέτων, όπως ελαστομερή και ίνες μαζί με ποζολανικά πρόσθετα, διογκωτικά (extenders) ορυκτών και μπεντονίτη.

### 5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ

Συνοπτικά, **τα πλεονεκτήματα** των ελαστικών τσιμέντων είναι τα εξής (HALLI, 2014):

- Ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, όπως τροποποιήσιμη ελαστικότητα, η οποία μειώνει τη πιθανότητα αστοχίας κατά τη διάρκεια ζωής του φρέατος.
- Βελτιωμένη εκτόπιση της λάσπης γεώτρησης.
- Καλύτερη δυνατή κάλυψη δακτυλίου σωλήνωσης-φρέατος με πολτό τσιμέντου (slurry).
- Μεγάλη αντοχή σε κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης.

Μερικές **χαρακτηριστικές ιδιότητες** του ελαστικού τσιμέντου είναι οι παρακάτω (HALLI, 2014):

- Δεν συρρικνώνεται κι έτσι αποφεύγεται η συρρίκνωση κατά την ενυδάτωση του slurry.
- Μπορεί να επεκταθεί μετά την τοποθέτηση κι έτσι να αποφευχθεί η χρήση προσθέτων επέκτασης. Παράλληλα όμως, η επέκταση θα πρέπει να είναι ελεγχόμενη και να βελτιστοποιείται με κατάλληλα τεστ και μελέτες, ώστε να αποφευχθεί η αστοχία της επένδυσης.
- Ανάλογα με τις απαιτήσεις του φρέατος η πυκνότητά του μπορεί να κυμαίνεται από πολύ χαμηλή ως υψηλή.
- Η πυκνότητά του έχει εύρος από  $800,9\text{kg/m}^3$  ( $50\text{ lb/ft}^3$ ) (σχετική πυκνότητα 0,8) ως  $3.203,7\text{kg/m}^3$  ( $200\text{lb/ft}^3$ ) (σχετική πυκνότητα 3,2)
- Η ρεολογία των slurries μπορεί να τροποποιείται έτσι ώστε να διασφαλίζονται αφενός οι ελάχιστες δυνατές πιέσεις τριβής στη μέγιστη δακτυλοειδή ταχύτητα και αφετέρου οι υψηλότεροι ρυθμοί μετατόπισης λάσπης γεώτρησης.
- Η απώλεια ρευστών κατά API είναι σε χαμηλά επίπεδα 15 – 100 (cc/30min) και συνεπώς αποφεύγεται η αφυδάτωση κατά μήκος των διαπερατών ζωνών, αλλά και

εξασφαλίζεται ότι μπορούν να επιτευχθούν οι αρχικώς σχεδιασμένες μηχανικές ιδιότητες.

- Έχει μεγάλη αντοχή σε θλίψη (500 - 5000psi) και συντελεί στο να εξασφαλισθεί γρήγορα μία ενιαία αντοχή σε όλο το φρέαρ.
- Αποτρέπει τη μετανάστευση αερίου καθώς αναπτύσσεται γρήγορα αντοχή γέλης, που σε συνδυασμό με τη χαμηλή απώλεια υγρών συντελεί στην ελαχιστοποίηση της πιθανότητας δακτυλιοειδούς ροής.
- Τέλος, οι μηχανικές του ιδιότητες δύνανται να τροποποιηθούν. Ειδικότερα, στα ElastiCem, το μέτρο του Young μπορεί να έχει εύρος από  $2 \times 10^6$  psi ως  $0.2 \times 10^6$  psi, ενώ παράλληλα υπάρχει μεγάλο εύρος όσον αφορά στον λόγο του Poisson, στη συνοχή, στη γωνία τριβής, στην αντοχή εφελκυσμού και στον όγκο ενυδάτωσης.

## 5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΠΟΛΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Τα ελαστομερή προστίθενται στο τσιμέντο για να βελτιώσουν τις μηχανικές του ιδιότητες, αλλά η προσθήκη τους στο slurry μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση και στο σχεδιασμό, στον έλεγχο και στη τοποθέτησή του. Τα ελαστομερή που έχουν ειδικά βάρη περίπου στο 1,0 (θεωρούνται ελαφριά πρόσθετα), ανταγωνίζονται άμεσα με το νερό. Συνεπώς με την προσθήκη ελαστομερών μειώνεται η ποσότητα του ύδατος (συνήθως αναφέρεται ως By Weight of Cement (bwoc) %) και αυξάνονται τα στερεά, οπότε επηρεάζεται πολύ έντονα η αναλογία νερού / στερεών (Darbe et al., 2008).

Οι κλίμακες συγκέντρωσης ενός ελαστομερούς κυμαίνονται από 5% ως 30%, κάτι το οποίο επιδρά σε μεγάλο βαθμό στο σχεδιασμό των βαρέων πολτών, όπου το νερό στον πολτό είναι ήδη περιορισμένο. Δεδομένης όμως της μείωσης της ποσότητας του νερού που επέρχεται με την προσθήκη ελαστομερών, μπορεί να βοηθηθεί ο σχεδιασμός της ελαφριάς πάστας τσιμέντου ( $1.378 - 1.617,7 \text{ kg/m}^3$  ή  $11.5 - 13.5 \text{ lb/gal}$ ), που έχει την τάση να διογκώνεται με το νερό. Πρέπει όμως να ελέγχεται προσεκτικά η ποσότητα νερού στο τσιμέντο, καθώς η υπερβολική μείωση του νερού επιδρά αρνητικά στην ικανότητα ανάμιξης (ρυθμός mix) επί της επιφανείας, περιορίζοντας το ρυθμό της άντλησης και εμποδίζοντας τελικά τις βέλτιστες πρακτικές εκτόπισης. Επιπλέον, ο ρυθμός της άντλησης μπορεί να περιορίζεται και από τις υψηλότερες ρεολογίες των συστημάτων τα οποία επιζητούν νερό και προκαλούν αυξημένες τριβές. Στην περίπτωση όπου ένας πολτός απαιτεί ελαστομερή για την ενίσχυση των μηχανικών του ιδιοτήτων, η περιεκτικότητα σε νερό

μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της συγκέντρωσης ενός βαρέως παράγοντα, κάτι το οποίο μπορεί να γίνει και σε συστήματα που συνήθως δεν απαιτούν βαρέα πρόσθετα (Darbe et al., 2008).

Παράλληλα, για τη σωστή τοποθέτηση και την απομόνωση των ζωνών θα πρέπει να εξασφαλιστούν και η σταθερότητα της πάστας και η καλή ρεολογία της. Οι ελαφροί πολτοί είναι προβληματικοί επειδή έχουν υψηλές συγκεντρώσεις νερού και ως εκ τούτου δεν είναι σε θέση να υποστηρίξουν τα βαρύτερα στερεά (σχετική πυκνότητα τσιμέντου = 3,18), τα οποία τελικά καθιζάνουν. Σε αντίθεση, οι βαριοί πολτοί-πάστες είναι περισσότερο παχύρρευστοι, κάτι το οποίο μειώνει την τάση τους να καθιζάνουν. Ωστόσο, η προσθήκη ελαστομερών με ειδικό βάρος κοντά ή κάτω από αυτό του νερού αυξάνουν το πρόβλημα, σε βαθμό όπου πλέον το πρόβλημα δεν είναι μόνο η καθίζηση αλλά και η τάση των υλικών να επιπλέουν στην κορυφή μιας στήλης τσιμέντου. Η σταθερότητα του πολτού συνήθως ελέγχεται με ρύθμιση (αύξηση) της ρεολογίας του πολτού. Η ρεολογία πρέπει να παρακολουθείται προσεκτικά, έτσι ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί ο πολτός του τσιμέντου με ακρίβεια και χωρίς δυσμενείς επιδράσεις στο φρέαρ γεώτρησης (Darbe et al., 2008).

### **5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Το τσιμέντο και το νερό παράγουν ένα άκαμπτο σύνθετο, με ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται τόσο από τη θερμοκρασία και τη πίεση υπό τις οποίες στερεοποιήθηκε όσο και από την αναλογία ύδατος προς τσιμέντο. Ένας εύκολος τρόπος για να μειωθεί η ακαμψία ή το μέτρο ελαστικότητας, του πλέγματος (matrix) τσιμέντου είναι η προσθήκη μίας ελαστομερούς φάσης. Τα ελαστομερή εντοπίζονται σε μια ποικιλία μεγεθών και σχημάτων και ενσωματώνονται μέσα στη μήτρα του τσιμέντου δημιουργώντας έτσι ένα χύδην (bulk) υλικό με μικρότερο μέτρο ελαστικότητας σε σύγκριση με εκείνο του απλού τσιμέντου που μόλις έχει στερεοποιηθεί (Darbe et al., 2008).

Τα φορτία που εφαρμόζονται στο χύδην υλικό γίνονται αντιληπτά τόσο από την φάση του ελαστομερούς όσο και από το συνδεδεμένο πλέγμα τσιμέντου, ενώ η αστοχία θα συντελεστεί τελικά από το πλέγμα του τσιμέντου. Ειδικότερα, όταν εφαρμόζεται ένα φορτίο σε ένα χύδην υλικό, τόσο η φάση ελαστομερούς όσο και το συνδεδεμένο πλέγμα τσιμέντου παραμορφώνονται από κοινού έως ένα κρίσιμο φορτίο, κατά το οποίο το πλέγμα του τσιμέντου θα ξεκινήσει να ρηγματώνεται, ενώ τα ελαστομερή ακόμη μπορούν να παραμορφωθούν (Darbe et al., 2008).

Δεδομένου ότι η περιοχή του τσιμέντου στην οποία εφαρμόζεται το φορτίο μειώνεται με την προσθήκη των ελαστομερών, μειώνεται και η απόλυτη θλιπτική αντοχή του χύδην υλικού

(δηλαδή του τσιμέντου). Ωστόσο, τελικά μπορεί να επέλθουν υψηλότερες αντοχές σε θλίψη επειδή η προσθήκη ελαστομερών οδηγεί συνήθως σε υψηλότερους λόγους τσιμέντου/νερού. Επίσης, η μείωση της αντοχής σε θλίψη δεν είναι ανησυχητική όταν η επακόλουθη μείωση του μέτρου ελαστικότητας του τσιμέντου οδηγεί σε χαμηλότερα επίπεδα φόρτισης του τσιμεντένιου περιβλήματος για δεδομένες συνθήκες φόρτισης. Η έρευνα δείχνει ότι υπάρχει μία βέλτιστη περιεκτικότητα σε ελαστομερή η οποία επιφέρει το ιδανικό αποτέλεσμα (Darbe et al., 2008).

#### **5.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΑΣ**

Εν γένει, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά μετρώνται με περιστροφικά ιξωδόμετρα τύπου Fann και είναι τύπου Couette. Τα ελαστομερή όχι μόνο επηρεάζουν την ρεολογία του πολτού τσιμέντου, αλλά επηρεάζουν και τον τρόπο με τον οποίο μετράται η ρεολογία. Η τυπική διαμόρφωση των περισσότερων ιξωδόμετρων oilfield είναι τέτοια ώστε η αναλογία των ακτίνων bob-rotor να είναι μεγαλύτερη από 0,9. Το κενό ανάμεσα στις επιφάνειες του ιξωδομέτρου πρέπει να είναι τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό του μεγαλύτερου σωματιδίου ειδικά μπορεί να πραγματοποιηθούν ανακριβείς μετρήσεις (Darbe et al., 2008).

Εναλλακτικές διαθέσιμες δοκιμές είναι, να είναι μεγαλύτερο το κενό στην couette διαμόρφωση, ή η χρήση ενός ιξωδομέτρου για σύνθετα ρευστά (όπως αυτά που περιέχουν ελαστομερή). Ακόμη, υπάρχουν κύλινδροι ακίνητοι, bobs με μικρότερες διαμέτρους που επιτρέπουν στο κενό να είναι επαρκές για μεγαλύτερα σωματίδια.

Μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δίνεται κατά τη διάρκεια των υπολογισμών ώστε να ληφθεί υπόψη το μεγαλύτερο κενό (gap) και να αποφεύγονται συναφή λάθη. Ακόμη, υπάρχουν προσαρμογείς για το πρότυπο ιξωδόμετρο που ενσωματώνουν μεγαλύτερα κενά και όγκους που επιτρέπουν επίσης την ομοιογενή ανάμιξη του ρευστού κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Για τις μετρήσεις σε εργαστήριο, τα ελαστομερή πρέπει να έχουν υποστεί ξηρά ανάμιξη η οποία θα πραγματοποιείται σύμφωνα με τις διαδικασίες που παρουσιάζει το πρότυπο API. Οι πολτοί με ελαστομερή δοκιμάζονται συνήθως για το χρόνο πάχυνσης, για τη στατική αντοχή γέλης, για την απώλεια υγρών, για το ελεύθερο νερό, και για την αντοχή σε θλίψη (Darbe et al., 2008).

## **5.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΩΝ ΙΝΩΝ ΣΤΟΝ ΠΟΛΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ**

Η προσθήκη ινών στον πολτό τσιμέντου είναι μία ακόμη λύση ώστε να αυξηθεί η αντοχή εφελκυσμού του τοποθετημένου τσιμέντου. Όπως τα ελαστομερή, οι ίνες επηρεάζουν το σχεδιασμό, τον έλεγχο και την τοποθέτηση του πολτού. Οι ίνες είναι χημικά αδρανείς και επηρεάζουν το χρόνο πάχυνσης και την ανάπτυξη αντοχής της γέλης του πολτού, ενώ δεν επηρεάζουν αρνητικά το λόγο νερού / στερεών σε σύγκριση με τα ελαστομερή. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι το ειδικό βάρος των ινών είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του νερού. Επιπλέον, οι ίνες χρησιμοποιούνται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις (έως 3%) (Darbe et al., 2008).

Η κύρια ανησυχία σχετικά με τις ίνες είναι η αναμιξιμότητα του προκύπτοντος συστήματος, καθώς, αν οι ίνες είναι σε υψηλή συγκέντρωση (>5%), έχουν την τάση να συσσωματώνονται και να δημιουργούν «μπάλες μαλλιού» μέσα στο σύστημα. Αυτό είναι προβληματικό, επειδή δημιουργεί ένα ανομοιογενές σύστημα και καθιστά τις ίνες άχρηστες ως μία μεγάλη ενιαία μάζα (Darbe et al., 2008).

Οι ίνες συμβάλλουν στην αύξηση της ρεολογίας του συστήματος, ενώ παράλληλα εισάγουν προβλήματα μέτρησης. Για τη μέτρηση ρεολογίας, οι ίδιες βέλτιστες πρακτικές που χρησιμοποιούνται για τα ελαστομερή χρησιμοποιούνται και για τις ίνες. Γενικά πρέπει να χρησιμοποιείται μια συσκευή με επαρκές κενό και όγκο, ώστε να μετρήσει ένα ομοιογενές ρευστό χωρίς να εισάγει σφάλματα. Σε εργαστηριακές δοκιμές για μετρήσεις της ρεολογίας, της καθίζησης, του ελεύθερου νερού, της απώλειας υγρών και της αντοχής σε θλίψη οι ίνες μπορούν να αναμιγνύονται εν ξηρώ με άλλα στερεά υλικά, ενώ για μετρήσεις του χρόνου πάχυνσης και της στατικής αντοχής της γέλης είναι καλύτερο να αφαιρούνται. Τούτο συστήνεται, διότι τα πτερύγια (paddles), το σύστημα ανίχνευσης του μετρητή συνοχής (consistometers) HTHP και οι ανιχνευτές για την στατική αντοχή γέλης είναι ευαίσθητοι κι έτσι η σύνδεση των ινών μεταξύ των πτερυγίων και των επιφανειών του δοχείου μπορεί να δημιουργήσει ψευδείς / ανακριβείς ενδείξεις (Darbe et al., 2008).

## **5.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΙΝΩΝ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Για να καταφέρει το τσιμέντο να μείνει ανέπαφο και λειτουργικό καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του πηγαδιού απομονώνοντας τις ζώνες των ρευστών, δεν φτάνει μόνο να έχει μεγάλη θλιπτική αντοχή. Θα πρέπει παράλληλα να έχει μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό. Γενικά υπάρχει σχέση

μεταξύ της αντοχής σε θλίψη και της αντοχής σε εφελκυσμό του τσιμέντου και είναι κοινώς αποδεκτό ότι η αντοχή σε εφελκυσμό ενός τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου είναι περίπου το 10% της αντοχής σε θλίψη. Ωστόσο, αυτοί οι συσχετισμοί μπορούν να επηρεαστούν από την προσθήκη υλικών ενίσχυσης (όπως είναι οι ίνες) στο πλέγμα του τσιμέντου. Οι ίνες ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση μπορούν να αυξήσουν την αντοχή σε εφελκυσμό του τσιμέντου και να «γεφυρώσουν» ρωγμές, που ενδέχεται να σχηματιστούν στο περίβλημα τσιμέντου λόγω εφελκυσμού.

Η αντοχή των ινών σε εφελκυσμό ή σε θλίψη εξαρτάται από το μέγεθος των ινών, το σχήμα τους, τη συγκέντρωση, την ακαμψία τους και τη δύναμη εφελκυσμού. Μια ίνα με μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή σε εφελκυσμό από ένα πλέγμα τσιμέντου δύναται να αποτρέψει μία ρωγή που είναι υπό σχηματισμό από το να ανοίξει, μειώνοντας έτσι τις πιθανότητες διάδοσης της ρωγμής. Το μήκος των ινών θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο για να συνδεθεί η ίνα με το τσιμέντο, μη μπορώντας έτσι να διαφύγει από το πλέγμα τσιμέντου σε χαμηλότερα επίπεδα τάσης (Darbe et al., 2008).

## **5.7 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Για την επιτυχή εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας έχουν αναπτυχθεί κατάλληλες μέθοδοι εργασίας και βέλτιστες πρακτικές. Παρόλο που πρόσθετα υλικά για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων (MPE) μπορούν εύκολα να προστεθούν στα συστήματα τσιμέντου, θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα, ώστε να μην επηρεαστούν αρνητικά οι άλλες ιδιότητες του πολτού τσιμέντου. Μερικά MPE πρόσθετα έχουν δευτερογενείς επιδράσεις που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, έτσι ώστε όταν το τσιμέντο στερεοποιείται, ο προσμίξεις να μπορούν να παρέχουν την επιθυμητή ενίσχυση. Πιο αναλυτικά, μερικά MPE πρόσθετα μπορούν αφενός να αυξήσουν τη ρεολογία ενός πολτού τσιμέντου και αφετέρου να επηρεάσουν τον τρόπο με τον οποίο μετράται η ρεολογία (Wray et al., 2009b). Συγκεκριμένα, οι ρεολογικές μετρήσεις high-density elastic cement (HDEC) σε μορφή πολτού μπορούν να γίνουν περίπλοκες λόγω του μεγέθους των σωματιδίων του πρόσθετου MPE που χρησιμοποιείται και του διάκενου μεταξύ του Bob και του χιτωνίου του πρότυπου περιστροφικού ιξωδομέτρου. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνιστάται ένας ειδικός προσαρμογέας τάσης διαρροής (YSA), ο οποίος μετράει εύκολα και με ακρίβεια την τάση διαρροής των διαφόρων ρευστών. Ωστόσο, πρέπει να παρουσιασθούν πολλά αποτελέσματα προκειμένου να τεκμηριωθεί η ορθότητα του αποτελέσματος (Wray et al., 2009b).

Όταν HDEC πολλοί τοποθετούνται από κοινού με άλλους πολτούς HPHT εντός φρέατος σε αυξημένες θερμοκρασίες, μπορούν να βιώσουν «θερμική αραίωση». Αυτό θα πρέπει να συνυπολογίζεται κατά τον σχεδιασμό του τσιμέντου έτσι, ώστε να αποφεύγεται το φαινόμενο αυτό εξασφαλίζοντας παράλληλα ότι ο πολτός δεν επιδεικνύει κάποιο υπερβολικό ιξώδες, το οποίο θα μπορούσε να ανακόψει την ανάμιξη στην επιφάνεια. Ακόμη, λόγω του ότι η σταθερότητα του πολτού αποτελεί κρίσιμο παράγοντα, γίνονται προσπάθειες για την ανίχνευση οποιωνδήποτε τάσεων καθίζησης πραγματοποιώντας ένα τεστ προσομοίωσης της σταθερότητας πολτού φρέατος σε πολτούς τσιμέντου σε συνθήκες HPHT (Wray et al., 2009b).

Ιδανικά, τα συστατικά του HDEC θα πρέπει να αναμειγνύονται εν ξηρώ στο εργοστάσιο και στη συνέχεια να μεταφέρονται στην τοποθεσία. Επίσης, εφαρμόζονται οι βέλτιστες τεχνικές τσιμεντώσης HPHT, ώστε να εξασφαλιστεί ότι το επιλεγθέν σφραγιστικό HDEC είναι τοποθετημένο αποτελεσματικά και με ασφάλεια στο δακτύλιο του φρέατος γεώτρησης. Έτσι, γίνονται εκτεταμένες εργαστηριακές δοκιμές κατά την ανάμιξη του πολτού, ώστε να διασφαλιστεί ότι ο πολτός παρουσιάζει τις κατάλληλες ιδιότητες σε συνθήκες επιφάνειας και downhole (Wray et al., 2009b).

Οι συνθήκες δοκιμής αντανακλούν την τεχνική της ανάμιξης στο πεδίο, δεδομένου ότι ορισμένα πρόσθετα είναι ευαίσθητα σε διάτμηση. Μια απώλεια υγρού ως 70cc κατά API ή και λιγότερο σε 30 λεπτά, είναι αποδεκτή. Οι περισσότεροι πολτοί τσιμέντου τείνουν να χάνουν νερό κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της διαδικασίας τσιμεντώσης. Εάν η απώλεια υγρών, όμως, δεν είναι ελεγχόμενη ενδέχεται να προκύψει αφυδάτωση του τσιμέντου και η κίνηση του πολτού μπορεί να γίνει δύσκολη (Wray et al., 2009b).

Για τσιμεντώσεις παραγωγικής σωλήνωσης “liner” σε μεγάλα βάθη (In cementing deep liners) η απώλεια ρευστών από ένα πολτό τσιμέντου αποτελεί πιο σοβαρό πρόβλημα από ότι είναι για τα τμήματα επένδυσης (casing) μεγάλου μήκους (on long strings of casing). Η υπερβολική απώλεια ρευστών από τον πολτό θα μπορούσε να προκαλέσει τη γεφύρωση του δακτυλίου και να οδηγήσει σε τερματισμό της διαδικασίας πριν το τσιμέντο να είναι στην επιθυμητή θέση εξαιτίας του μικρού διάκενου μεταξύ της επένδυσης και του φρέατος γεώτρησης (Wray et al., 2009b).

Βέβαια, στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι απαραίτητο να αποφευχθεί πλήρως κάθε απώλεια ρευστού από τον πολτό τσιμέντου, αλλά είναι προτιμητέο να ελέγχεται η ποσότητα του υγρού που χάνεται. Όταν πρόκειται για τη μετανάστευση του φυσικού αερίου, σε πολλά φρέατα HPHT η πίεση των πόρων και η πίεση των ρωγμών είναι κοντά η μία στην άλλη, γεγονός το οποίο έχει την τάση να αυξήσει την πιθανότητα για μετανάστευση του φυσικού αερίου. Συνεπώς,



το αέριο ενδέχεται να εισαχθεί στο φρέαρ και από μια ζώνη υποπίεσης να ρεύσει διαμέσου ή γύρω από την τσιμεντένια στήλη στην επιφάνεια ή σε μία ζώνη χαμηλότερης πίεσης στο φρέαρ (Wray et al., 2009b).

Η πιθανότητα να ρεύσει το φυσικό αέριο προς την επιφάνεια διαμέσου του μη στερεοποιημένου τσιμέντου, αν δεν γίνει τίποτα για την αναστολή αυτής της ροής, καθορίζεται από το δυναμικό ροής αερίου (GFP). Το GFP χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σοβαρότητας του ενδεχομένου να βιώσουν τα φρέατα προβλήματα μετανάστευσης αερίου διαμέσου πιθανώς του μικρο-δακτυλίου που μπορεί να αναπτυχθεί μεταξύ τσιμέντου και σωλήνωσης ή τσιμέντου και πετρώματος. Η πρόληψη της μετανάστευσης αερίου επιτυγχάνεται είτε μέσω της τροποποίησης πολτού είτε μέσω των αλλαγών στο σχεδιασμό εργασίας είτε με τον συνδυασμό των δύο. Οι συμβατικοί πολτοί τσιμέντου, προκειμένου να βοηθήσουν στο να αποτραπεί ο σχηματισμός ενός καναλιού αερίου στο μη στερεοποιημένο τσιμέντο, μπορούν να τροποποιηθούν με τους εξής τρόπους (Wray et al., 2009b):

1. μειώνοντας τις απώλειες του όγκου
2. επεκτείνοντας το χρόνο μηδενικής πήξης (gel)
3. μειώνοντας το χρόνο μετάβασης
4. προσθέτοντας υλικά που να αποτρέπουν την εισροή αερίου
5. αυξάνοντας τη συμπίεστικότητα του πολτού

Το σχέδιο εργασίας μπορεί να τροποποιηθεί με τέσσερις τρόπους προκειμένου να αποτραπεί ο σχηματισμός ενός καναλιού αερίου στο μη στερεοποιημένο τσιμέντο (Wray et al., 2009b):

1. μειώνοντας αποτελεσματικά το ύψος της στήλης
2. αυξάνοντας την πίεση υπεροχής (overbalance)
3. παρεμβαίνοντας στη διαδικασία σχηματισμού γέλης
4. διανοίγοντας ένα φρέαρ μεγαλύτερης διαμέτρου.

Η παρακολούθηση εργασίας και η απόκτηση των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο είναι μεγάλης σημασίας για εργασίες τσιμέντου high pressure-high temperature (HPHT), όταν πρόκειται για την παρακολούθηση / εκτέλεση της εργασίας (Wray et al., 2009b).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΤΟΧΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

### 6.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

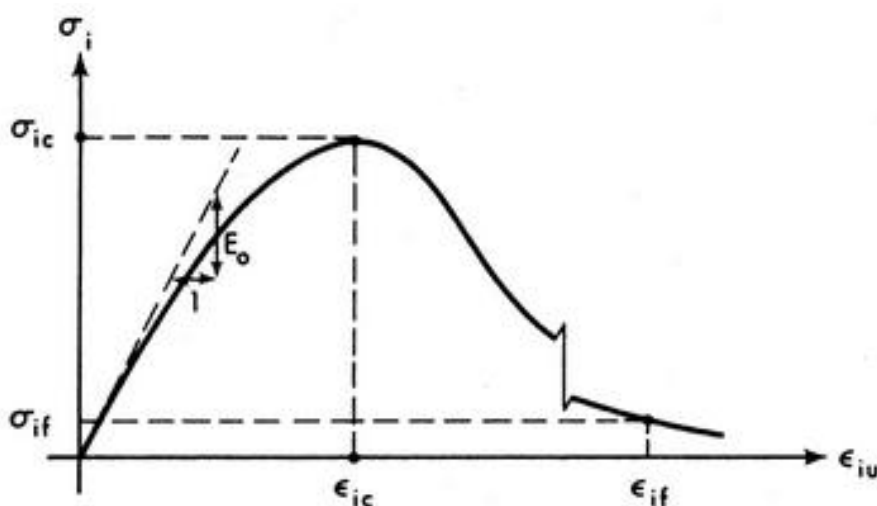
Το τσιμέντο εν γένει είναι άκρως ετερογενές υλικό. Αυτό οφείλεται αφενός στο ότι περιέχει πολλά διαφορετικά συστατικά και αφετέρου στο ότι περιέχει αδρανή διαφορετικού μεγέθους. Γενικά θεωρείται ότι το σκυρόδεμα αποτελείται κυρίως από δύο φάσεις, τα αδρανή και τον τσιμεντοπολτό. Στον τσιμεντοπολτό συνυπάρχουν νερό, κενά αέρα και λεπτόκοκκα αδρανή, χαρακτηριστικά που δικαιολογούν την ετερογένεια. Τα συστατικά του σκυροδέματος, ο τσιμεντοπολτός, που συνιστά το μέσον διασποράς, και τα αδρανή που περιβάλλονται και συγκρατούνται από τον τσιμεντοπολτό, διαφέρουν κυρίως στα μέτρα ελαστικότητας. Τα συνήθη αδρανή έχουν πολύ μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από τον τσιμεντοπολτό, ενώ ισχύει το αντίθετο για την περίπτωση των ελαφρών αδρανών. Αυτή η διαφορά έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη συγκεντρώσεων τάσεων στη διεπιφάνεια τσιμεντοπολτού - αδρανών (Κυριακόπουλος, 2012).

Συγκεντρώσεις, όπως αυτές που προαναφέρθηκαν, εμφανίζονται τόσο σε αφόρτιστη όσο και σε φορτισμένη κατάσταση του σκυροδέματος. Στην αφόρτιστη κατάσταση παρατηρείται ανάπτυξη τάσεων, που οφείλεται σε επιβεβλημένες παραμορφώσεις (θερμικής ή χημικής ή ξήρανσης αιτιολογίας). Μερικές από αυτές τις τάσεις δύνανται να συντελέσουν σε τοπική προμικρο-ρηγμάτωση του σκυροδέματος. Όσον αφορά τη φορτισμένη κατάσταση (σε χαμηλότερο επίπεδο από το επίπεδο αστοχίας), τείνουν να αναπτυχθούν συγκεντρώσεις τάσεων λόγω των διαφορετικών μέτρων ελαστικότητας. Σε αυτή την περίπτωση, ορισμένες εφελκυστικές τάσεις προκαλούν την έναρξη ρηγματώσεων αποκόλλησης του τσιμεντοπολτού από τα αδρανή, οι οποίες θα επιμηκυνθούν καθώς θα αυξηθεί η φόρτιση και τελικά θα επιφέρουν την αστοχία του υλικού (Κυριακόπουλος, 2012).

Η εντατική και παραμορφωσιακή κατάσταση του υλικού περιπλέκεται κι άλλο εξαιτίας της ύπαρξης της μεταβατικής ζώνης, η οποία βρίσκεται στη διεπιφάνεια μεταξύ αδρανών και τσιμεντοπολτού. Σε αυτή τη ζώνη παρατηρείται ότι οι συνθήκες της μικροδομής του υλικού διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με τον υπόλοιπο τσιμεντοπολτό (μικρότερη πυκνότητα και αντοχή, μεγαλύτερη διαπερατότητα κ.α.). Για πολλούς ερευνητές η Διεπιφανειακή Μεταβατική Ζώνη (ΔΜΖ) αποτελεί ξεχωριστή φάση του σκυροδέματος καθιστώντας το έτσι υλικό τριών φάσεων (Κυριακόπουλος, 2012).

Το τσιμέντο θεωρείται ότι μέχρι ένα επίπεδο φόρτισης έχει ελαστική συμπεριφορά, ενώ για υψηλότερα επίπεδα φόρτισης έχει μη ελαστική συμπεριφορά με μη γραμμική σχέση τάσεων – παραμορφώσεων (εικόνα 6.1). Πιο αναλυτικά, διακρίνονται οι παρακάτω φάσεις (Liniers, 1987):

1. Η ελαστική φάση για επιβολή φορτίου μικρότερου ή ίσου του 50% της μέγιστης αντοχής.
2. Η φάση ανάπτυξης μικρορωγμών, στην οποία παρατηρείται μείωση του μέτρου ελαστικότητας, ενώ ο λόγος του Poisson παραμένει σχεδόν σταθερός.
3. Η φάση της ρηγμάτωσης, κατά την οποία παρατηρείται σταδιακή μείωση του μέτρου ελαστικότητας μέχρι το μισό της αρχικής του τιμής και ο λόγος του Poisson αυξάνεται σταδιακά μέχρι το τριπλάσιο της αρχικής τιμής του.
4. Η τελική φάση, κατά την οποία οι ρωγμές γίνονται ασταθείς μέχρι που επέρχεται η θραύση.



**Εικόνα 6.1 :** Τυπική μορφή καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμια τσιμέντου (MORD, 2014)

Για μικρά φορτία (<50% του  $F_{max}$ ) το διάγραμμα του σκυροδέματος θεωρείται ευθύγραμμο και συνεπώς μπορεί να ευρεθεί το μέτρο ελαστικότητας από τη γραμμική σχέση  $E=\sigma/\epsilon$ . Αντίθετα, για μεγάλα φορτία παρατηρείται αύξηση της καμπυλότητας του διαγράμματος, ενώ σε αυτή την περίπτωση το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται και από την επιβαλλόμενη τάση (Κυριακόπουλος, 2012).

Σε αντίθεση με όσα ειπώθηκαν παραπάνω, η σχέση τάσεων – παραμορφώσεων για τα δύο συστατικά του σκυροδέματος είναι γραμμική. Εξαιτίας, όμως, της διαφοράς των μέτρων ελαστικότητας των δύο υλικών αναπτύσσονται μικρο-ρηγματώσεις στη διεπιφάνεια των δύο υλικών (ΔΜΖ). Αυτό το γεγονός είναι που εξηγεί το καμπύλο διάγραμμα τάσεων –

παραμορφώσεων του σκυροδέματος. Ακόμη, πρέπει να αναφερθεί ότι ενώ τα αδρανή και ο τσιμεντοπολτός είναι ψαθυρά υλικά, το σκυρόδεμα συμπεριφέρεται ψεύδο-πλαστικά (Shah & Winter, 1968).

## **6.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ**

Τα υδραυλικά τσιμέντα αποκτούν την υψηλή μηχανική αντοχή τους και τη χαμηλή διαπερατότητά τους καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της ενυδάτωσης. Η ενυδάτωση περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις μεταξύ του νερού και των άνυδρων ενώσεων που είναι παρούσες στο τσιμέντο. Κατά τη διάρκεια αυτής, σχηματίζονται στερεά προϊόντα ενυδάτωσης τόσο στις επιφάνειες των σωματιδίων του τσιμέντου όσο και στο χώρο των πόρων μέσω της δημιουργίας πυρήνων και της συσσωμάτωσης. Αυτό οδηγεί στη συνεκτικότητα της στερεάς φάσης και τη μετατροπή του υλικού από ένα ιξώδες αιώρημα σωματιδίων τσιμέντου με ακανόνιστο σχήμα σε μία πορώδη ελαστική στερεή φάση με μη-μηδενικό συντελεστή όγκου και διάτμησης. Αφού γίνει συνεκτικό το τσιμέντο, παρατηρείται ότι ο συντελεστής όγκου σχετίζεται γραμμικά με το μέτρο διάτμησης, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται, όπως καταδεικνύουν αντίστοιχα πειράματα, ότι ο λόγος ο λόγος του Poisson μειώνεται από την τιμή 0,5, χαρακτηριστική ενός ρευστού, σε τιμές χαρακτηριστικές ενός πορώδους ελαστικού στερεού (Sayers & Grenfell, 1992).

Ενδεικτικά, παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες τιμές θλιπτικής αντοχής τσιμέντου G ποικίλων συστάσεων συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης (**εικόνα 6.2 (α)**) και ορισμένες τιμές θλιπτικής αντοχής διαφόρων τύπων τσιμέντου συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης και των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας (**εικόνα 6.2 (β)**):

Additive (%)		Compressive Strength (psi)							
		8 hours		1 day		3 days		7 days	
Retarder	Fluid Loss	Class G Cement	Blended Cement	Class G Cement	Blended Cement	Class G Cement	Blended Cement	Class G Cement	Blended Cement
0.00	0.00	1800	1850	2760	2980	3270	3930	-	-
0.20	0.00	1750	1820	2500	2650	3100	3300	3200	3450
0.50	0.00	1550	1660	2320	2510	2950	3190	3150	3310
0.70	0.00	1010	1250	1850	2150	2450	2920	2980	3120
1.00	0.00	-	-	980	1170	1260	1490	1410	1700
0.00	0.50	1800	1920	2610	2800	3450	3780	3340	3610
0.00	1.00	1720	1810	2500	2650	3290	3450	3160	3300
0.00	1.50	1540	1660	2210	2360	3120	3280	3010	3180
0.00	2.00	1310	1410	2020	2180	3050	3190	2910	3090

*Εικόνα 6.2 (α): Θλιπτική αντοχή τσιμέντου G σε συνθήκες που προσομοιάζουν ταμειντήρα πετρελαίου (Samsuri & Subbiah, 1997)*

Well Cement Class			A	B	C	D	E	F	G	H			
Water, % by weight of well cement			46	46	56	38	38	38	44	38			
Soundness (autoclave expansion), maximum, %			0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80			
Fineness* (specific surface), minimum, m <sup>2</sup> /kg			150	160	220	—	—	—	—	—			
Free-water content, maximum, mL			—	—	—	—	—	—	3.5**	3.5**			
Compressive Strength Test, 8-Hour Curing Time	Schedule Number	Curing Temp. F° (°C)	Curing Pressure, psi (kPa)	Minimum Compressive Strength, psi (MPa)									
	—	100 (38)	Atmos.	250 (1.7)	200 (1.4)	300 (2.1)	—	—	—	—	300 (2.1)	300 (2.1)	
	—	140 (60)	Atmos.	—	—	—	—	—	—	—	1500 (10.3)	1500 (10.3)	
	6S	230 (110)	3000 (20,700)	—	—	—	—	500 (3.5)	—	—	—	—	
	8S	290 (143)	3000 (20,700)	—	—	—	—	—	500 (3.5)	—	—	—	
9S	320 (160)	3000 (20,700)	—	—	—	—	—	—	500 (3.5)	—	—		
Compressive Strength Test, 12-Hour Curing Time	8S	290 (143)	3000 (20,700)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Compressive Strength Test, 24-Hour Curing Time	Schedule Number	Curing Temp. F° (°C)	Curing Pressure, psi (kPa)	Minimum Compressive Strength, psi (MPa)									
	—	100 (38)	Atmos.	1800 (12.4)	1500 (10.3)	2000 (13.8)	—	—	—	—	—	—	
	4S	170 (77)	3000 (20,700)	—	—	—	—	1000 (6.9)	1000 (6.9)	—	—	—	
	6S	230 (110)	3000 (20,700)	—	—	—	—	2000 (13.8)	—	—	1000 (6.9)	—	
	8S	290 (143)	3000 (20,700)	—	—	—	—	—	2000 (13.8)	—	—	—	
	9S	320 (160)	3000 (20,700)	—	—	—	—	—	—	1000 (6.9)	—	—	
10S	350 (177)	3000 (20,700)	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Pressure Temperature Thickening Time Test	Schedule Number	Maximum Specification Consistency Test 15- to 30-min. Stirring Period, B <sub>c</sub> *	Minimum Thickening Time, min.***										
	1	30	90	90	90	—	—	—	—	—	—	—	
	4	30	90	90	90	90	—	—	—	—	—	—	
	5	30	—	—	—	—	—	—	—	90	90	—	
	5	30	—	—	—	—	—	—	—	120 max**	120 max.**	—	
	6	30	—	—	—	100	100	100	—	—	—	—	
	8	30	—	—	—	—	154	—	—	—	—	—	
	9	30	—	—	—	—	—	—	190	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

\*Determined by Wagner turbidimeter apparatus described in ASTM C 115: *Fineness of Portland Cement by the Turbidimeter*.

\*\*Based on 250-mL volume, percentage equivalent of 3.5 mL is 1.4%.

+Bearden units of slurry consistency (Bc).

Bc—Bearden units of consistency obtained on a presaturated consistometer as defined in Section 8 of API Spec 10 and calibrated as per the same section.

ABc—Bearden units of consistency obtained on an atmosphere pressure consistometer as defined in Section 9 of API Spec 10 and calibrated as per the same section.

The relationship between Bc and ABc is approximately Bc × 0.69 = ABc. This relationship is valid only for units of consistency less than 30 Bc.

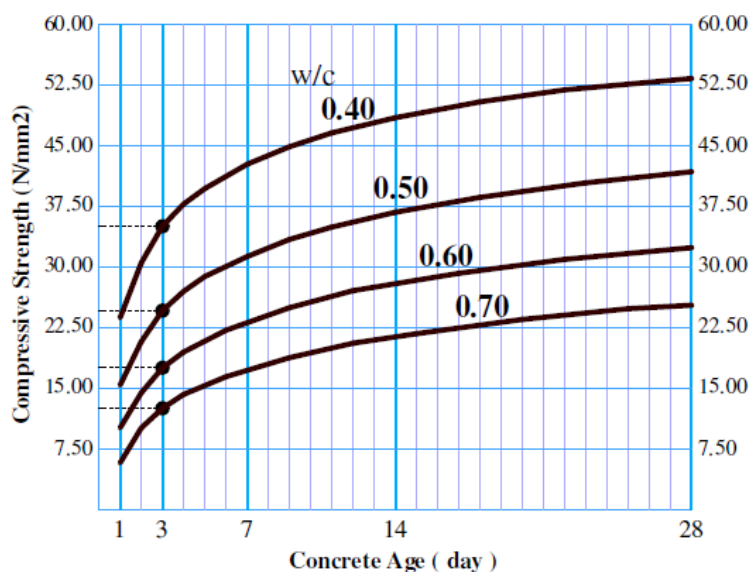
\*\*\*Thickening time requirements are based on 75 percentile values of the total cementing times observed in the casing survey, plus a 25% safety factor.

++Maximum thickening time requirement for Schedule 5 is 120 minutes.

**Εικόνα 6.2 (β):** Θλιπτική αντοχή διαφόρων τύπων τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Nelson, 1990)

Ένα πολύ ενδιαφέρον εύρημα είναι το ότι η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος την 3η ημέρα έχει μια μαθηματική σχέση με την αντοχή σε θλίψη του ίδιου σκυροδέματος την 7η , 14η , 28η και 42η ημέρα. Συνεπώς, η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος στις 3 ημέρες είναι ένα κρίσιμο κριτήριο για τον καθορισμό της αντοχής του σκυροδέματος σε θλίψη στις 28 ημέρες από την αρχή της ενυδάτωσης. Παρατηρώντας και την **εικόνα 6.2 (γ)** εξάγεται το συμπέρασμα ότι όσο

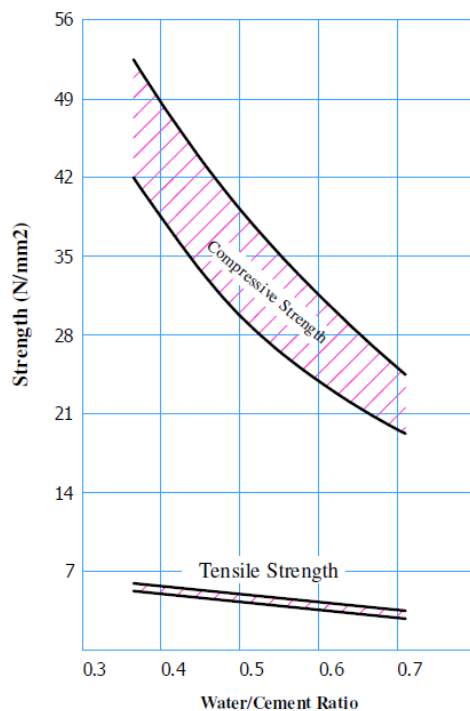
υψηλότερη είναι η αντοχή σε θλίψη στις 3 ημέρες τόσο υψηλότερη είναι και η αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος στις 28 ημέρες (Alilou & Teshnehlab, 2010).



**Εικόνα 6.2 (γ):** Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ του χρόνου ενυδάτωσης και της αντοχής σε θλίψη του σκυροδέματος για διαφορετικούς λόγους νερού-τσιμέντου (w/c) (Alilou & Teshnehlab, 2010)

### 6.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΘΛΙΠΤΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ ΤΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Η αντοχή του σκυροδέματος καθορίζεται -πέρα από τον χρόνο ενυδάτωσης- και από τις αναλογίες του τσιμέντου, του νερού, των χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων αδρανών και των διαφόρων προσμίξεων. Ο κύριος παράγοντας για τον προσδιορισμό της αντοχής του σκυροδέματος είναι η αναλογία του νερού προς το τσιμέντο, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.3** και **στην εικόνα 6.2 (γ)**. Πιο συγκεκριμένα, όσο χαμηλότερο είναι το ποσοστό νερού τόσο πιο υψηλή είναι η αντοχή σε θλίψη, αλλά ταυτόχρονα είναι απαραίτητο ένα ορισμένο ελάχιστο ποσοστό νερού για τη σωστή χημική δράση κατά τη σκλήρυνση του σκυροδέματος. Αντίθετα, το επιπλέον νερό αυξάνει την εργασιμότητα (το πόσο εύκολα το σκυρόδεμα θα ρέει) και μειώνει την αντοχή. Όταν γίνει η τοποθέτηση του σκυροδέματος στην - κατάλληλη για την εκάστοτε κατασκευή - θέση του αποκτά την πραγματική του αντοχή, η οποία εντέλει καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις προηγούμενες διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου τόσο για την τοποθέτηση όσο και για την επιθεώρηση (Alilou & Teshnehlab, 2010).



**Εικόνα 6.3:** Απεικόνιση της επίδρασης του λόγου νερού/τσιμέντου στην αντοχή του σκυροδέματος (Alilou & Teshnehlab, 2010)

Αναλυτικά, οι καθοριστικότερες παράμετροι που επηρεάζουν τη θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος παρατίθενται στον **πίνακα 6.3**. Το εύρος κάθε παραμέτρου περιορίζεται με βάση τα American Concrete Institute (ACI) standard (Alilou & Teshnehlab, 2010).

**Πίνακας 6.3:** Παράμετροι που καθορίζουν τη θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος (Alilou & Teshnehlab, 2010)

A/A	Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Τυπικό εύρος παραμέτρου
1	Λόγος νερού - τσιμέντου (Water/Cement Ratio)	%	35,0 – 75,0
2	Πυκνότητα (Density)	ton/m <sup>3</sup>	2,30 – 2,60
3	Σωρός (Slump)	mm	70 – 150
4	Αέρας (Air)	%	1,0 – 7,0
5	Σκόνη πυριτίου (Silica fumes)	g	0 – 400
6	Υπερ-πλαστικοποιητής (Super-Plasticizer )	kg	0,0 – 3,5
7	Χρόνος από την έναρξη της ενυδάτωσης του τσιμέντου (Age)	day	0 – 28
8	Αντοχή σε θλίψη (Compressive strength)	psi	995,6 – 5973,8

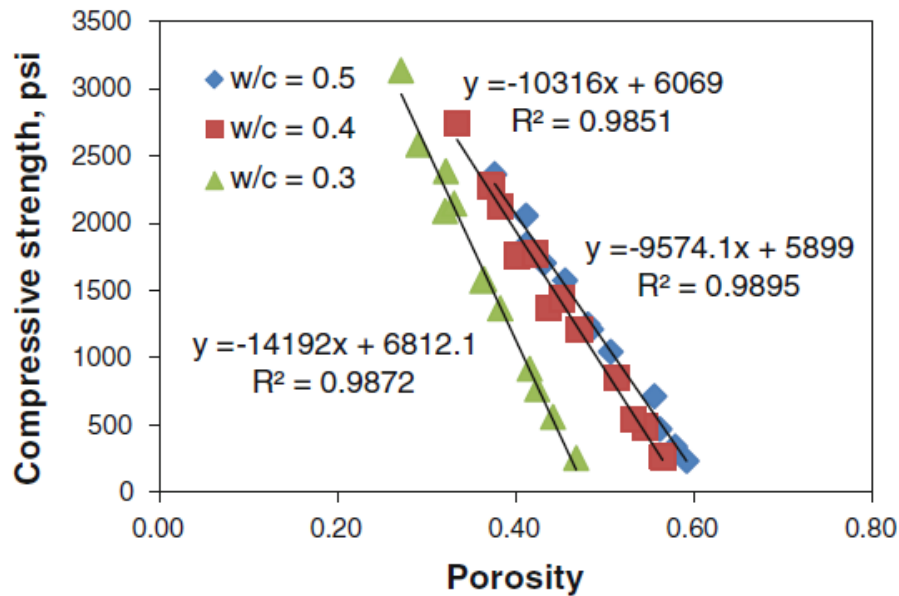


Οι πρώτες έξι παράμετροι προσδιορίζονται την πρώτη κι όλες ημέρα, ενώ η ηλικία (7η παράμετρος) αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της αντοχής του σκυροδέματος. Ειδικότερα, η ηλικία του σκυροδέματος σχετίζεται άμεσα με την αντοχή του μέσω μιας αριθμητικής σχέσης. Όσο πιο «ώριμο» είναι το σκυρόδεμα τόσο υψηλότερη είναι η αντοχή του σε θλίψη (Alilou & Teshnehlab, 2010).

Συγκεντρωτικά, παρόλο που υπάρχουν αρκετές σχέσεις, οι οποίες συνδέουν την αντοχή του σκυροδέματος με το λόγο νερού/τσιμέντου (W/C), πρέπει να δοθεί βάση στο ότι η αντοχή δεν καθορίζεται αποκλειστικά από το λόγο W/C. Δηλαδή, για δεδομένο λόγο W/C η αντοχή εξαρτάται επίσης από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου, τη θερμοκρασία στην οποία έγινε η ενυδάτωση, αλλά και την ποσότητα του αέρα που είναι παγιδευμένος στον τσιμεντοπολτό (Powers, 1949).

#### **6.4 ΑΝΤΟΧΗ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ**

Όπως προαναφέρθηκε, έχει αποδειχθεί ότι η αντοχή σε θλίψη του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου σχετίζεται άμεσα με το πορώδες του. Αυτό ισχύει τόσο για διαφορετικές συνθήκες σκλήρυνσης όσο και για ποικίλους λόγους νερού προς τσιμέντο, όπως φαίνεται και γραφικά στην **εικόνα 6.4** (Ridha et al., 2013). Ειδικότερα, το μεγάλο πορώδες επιδρά καθοριστικά στην αντοχή του σκυροδέματος. Τα κενά αυτά ενδέχεται να περιέχουν είτε αέρα, ο οποίος έχει παγιδευτεί στον τσιμεντοπολτό είτε πλεονάζον νερό, το οποίο υπερέβαινε την απαιτούμενη δόση για πλήρη ενυδάτωση του τσιμέντου και δεν αφαιρέθηκε (Κυριακόπουλος, 2012).



**Εικόνα 6.4:** Πειραματικά δεδομένα που αφορούν τη γραμμική σχέση της αντοχής με το πορώδες για τσιμέντο κλάσης G με διαφορετικές αναλογίες w/c (Ridha et al., 2013)

Το ότι η αντοχή σε θλίψη συνδέεται άμεσα με το πορώδες εξηγείται αναλυτικότερα από την κλασική θεωρία, που περιγράφεται από το μοντέλο θραύσης του **Griffith** (Griffith, 1921). Ο Griffith τεκμηρίωσε ότι η κρίσιμη τάση που επιφέρει ρηγμάτωση μέσα σε ένα ψαθυρό υλικό εκφράζεται ως:

$$\sigma = \sqrt{2E\gamma/\pi a} \quad (1) \text{ σχέση 6.4 (α)}$$

όπου E είναι ο συντελεστής Young, γ η επιφανειακή ενέργεια θραύσης και a είναι το ήμισυ του μήκους της εσωτερικής ρωγμής. Ο Ficker (Ficker, 2008), πρότεινε ότι η μέση τιμή του μεγέθους των πόρων στην πορώδη υλικά μπορεί να δοθεί ως

$$\langle r \rangle = \left( \frac{P_c - P}{P_c} \right)^{-m} \text{ σχέση 6.4 (β)}$$

όπου  $\langle r \rangle$  είναι το μέσο μέγεθος πόρου, m η μέση υπολογιζόμενη απόσταση μέχρι τον επόμενο πόρο, η οποία περιγράφει το βαθμό του τυχαίου στην κατανομή πόρων ( $m = 0,85$  για τσιμέντο), και  $P_c$  είναι το πορώδες διήθησης στο όριο της αστοχίας (Karakosta et al., 2014).

Ακόμη, με βάση τη θεωρία που προτείνεται από τον Griffith (Griffith, 1921), οι Zheng et al. (Zheng et al., 1992) πρότειναν τον παρακάτω τύπο, που περιγράφει την αντοχή των πορωδών υλικών με πορώδες P:

$$\sigma = k \left( \frac{P_c - P}{P_c} \right)^{m/2} \sqrt{2E\gamma} \text{ σχέση 6.4 (}\gamma\text{)}$$

όπου k είναι ένας συντελεστής που αφορά στην κατάσταση φόρτισης. Με βάση τις σχέσεις 6.4 (β) και 6.4 (γ) συνάγεται το συμπέρασμα ότι (Karakosta et al., 2014):

$$\sigma = k \sqrt{\frac{2E\gamma}{<r>}} \text{ σχέση 6.4 (}\delta\text{)}$$

Συμπερασματικά, η ανάπτυξη αντοχής σε ενυδατούμενα τσιμέντα επηρεάζεται από την εξέλιξη της ελαστικότητας του στερεού πλέγματος (εκφράζεται από το μέτρο ελαστικότητας του Young), σε συνδυασμό με τη συρρίκνωση του κενού χώρου, όπως εκφράζεται από τη μέση ακτίνα πόρου <r> (Karakosta et al., 2014).

## 6.5 ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

### 6.5.1 ΣΥΝΗΘΕΣΤΕΡΟΙ ΤΥΠΟΙ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΤΟΧΗΣ

Ο ρόλος της αντοχής σε θλίψη (CS) των τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου είναι πολύ σημαντικός, καθώς η διατήρηση του τσιμεντένιου περιβλήματος και η επέκταση της διάρκειας ζωής του εξαρτώνται κατά βάση από υψηλές τιμές CS (Karakosta et al., 2014).

Παρόλο που οι εργαστηριακές δοκιμές δίνουν ένα μέτρο της αντοχής του υλικού, καμία από αυτές δεν ανταποκρίνεται πλήρως σε συνθήκες που καταπονούν το σκυρόδεμα στην πραγματικότητα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενδέχεται να επηρεαστούν κυρίως από το μέγεθος του δοκιμίου αλλά και από διάφορους άλλους δευτερογενείς παράγοντες, όπως ο ρυθμός και ο τρόπος επιβολής του φορτίου, οι αναπτυσσόμενες εντατικές και παραμορφωσιακές συνθήκες στην περιοχή επιβολής του φορτίου, η υγρασία ή ακόμα και το μηχάνημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η δοκιμή (Κυριακόπουλος, 2012).

Οι πιο διαδεδομένες δοκιμές είναι:

**Η δοκιμή σε θλίψη κυλίνδρου ή κύβου**, με την οποία εξάγονται αξιόπιστα αποτελέσματα για την αντοχή του σκυροδέματος σε (μονοαξονική) θλίψη. Η αντοχή του κυλίνδρου είναι ανάλογη της αντοχής του κύβου και ισούται με περίπου το 80% αυτής. Ουσιαστικά, όμως, η αστοχία του υλικού προκαλείται από αστοχία σε έμμεσο εφελκυσμό που αναπτύσσεται μεταξύ τσιμεντοπολτού και αδρανών στην περιοχή της Διεπιφανειακής Μεταβατικής Ζώνης, όπου

παρατηρούνται υποδεέστερα μηχανικά χαρακτηριστικά. Αυτό το συμπέρασμα προκύπτει από πιο λεπτομερή θεώρηση του μηχανισμού αστοχίας σε θλίψη του σκυροδέματος και συνεπώς προκύπτει ως επακόλουθο, ότι η ονομαζόμενη αντοχή σε θλίψη δεν είναι η πραγματική αντοχή, αλλά το αποτέλεσμα μιας κατάστασης πολύπλοκης τόσο εντατικά όσο και παραμορφωσιακά (Κυριακόπουλος, 2012).

**Η δοκιμή άμεσου εφελκυσμού**, η οποία χρησιμοποιείται για την εξαγωγή πιο εμπεριστατωμένων αποτελεσμάτων αντοχής σε εφελκυσμό, καθώς με τη θραύση του δοκιμίου δύναται να διατυπωθεί η σχέση (Κυριακόπουλος, 2012):

αντοχή = φορτίο / φορτιζόμενη επιφάνεια.

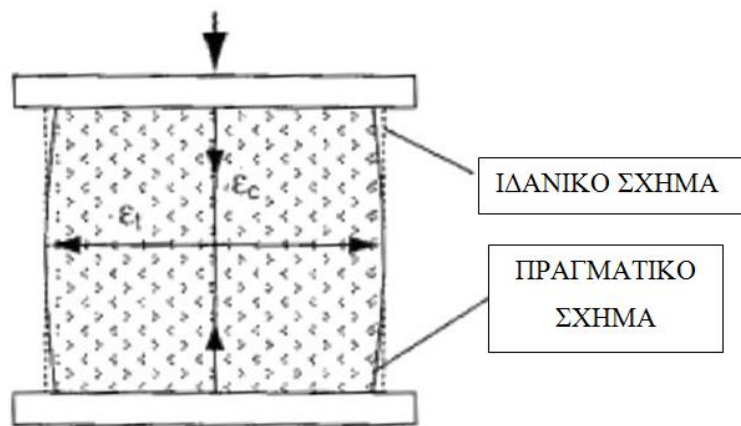
Παρόλο που αυτή η σχέση μπορεί να εφαρμοστεί ανεξάρτητα από την γραμμικώς ελαστική ή γραμμικώς ανελαστική συμπεριφορά του υλικού, η χρήση της έχει περιορισθεί κυρίως σε ερευνητικούς σκοπούς εξαιτίας της δυσκολίας διεξαγωγής της δοκιμής (Κυριακόπουλος, 2012).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.

#### 6.5.2 ΘΛΙΨΗ

Η δοκιμή θλίψης είναι η δοκιμή η οποία χρησιμοποιείται πιο συχνά για την περίπτωση του σκυροδέματος κυρίως χάρη στην απλουστευμένη διεξαγωγή της. Ακόμη, η αντοχή σε θλίψη αποτελεί μία από τις πιο κύριες ιδιότητες του σκυροδέματος και χρησιμοποιείται σε ποικίλους υπολογισμούς (Κυριακόπουλος, 2012).

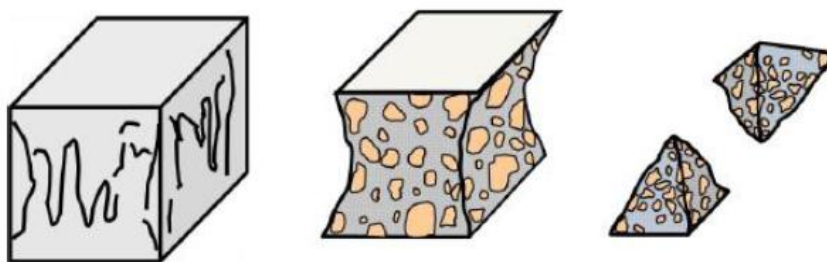
Στην περίπτωση της μονοαξονικής θλίψης (βλ. **εικόνα 6.5.2 (α)**), η οποία και πραγματοποιήθηκε για την εν λόγω εργασία, επέρχεται θραύση του δοκιμίου κυρίως από τις παράλληλες ρωγμές που σχηματίζονται εξαιτίας των επιβαλλόμενων φορτίων (Κυριακόπουλος, 2012).



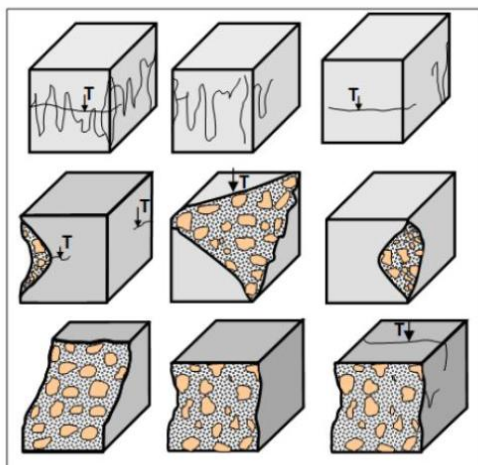
**Εικόνα 6.5.2 (α):** Παραμόρφωση δοκιμίου με κυλινδρική μορφή κατά τη μονοαξονική θλίψη (Κυριακόπουλος, 2012)

Οι συνθήκες μονοαξονικής θλίψης είναι αξιόπιστες, όταν το ύψος του δοκιμίου είναι δύο φορές μεγαλύτερο από το πλάτος του στο μέσο του δοκιμίου. Συνεπώς, στα κυλινδρικά δοκίμια όπου ικανοποιείται η συνθήκη αυτή ( $H/D \geq 2$ ), η αντοχή είναι μικρότερη από ότι στα κυβικά δοκίμια ( $H/D=1$ ). Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή του κυλίνδρου είναι περίπου το 80% της αντοχής του κύβου και η σχέση των δύο αντοχών επηρεάζεται από το μέγεθος της μέγιστης επιβαλλόμενης δύναμης και από τις επικρατούσες συνθήκες υγρασίας (Κυριακόπουλος, 2012).

Στη συνέχεια παρατίθενται οι αποδεκτές (**εικόνα 6.5.2 (β)**) και μη αποδεκτές (**εικόνα 6.5.2 (γ)**) μορφές θραύσεως δοκιμίων (Κυριακόπουλος, 2012).



**Εικόνα 6.5.2 (β):** Αποδεκτές μορφές αστοχίας δοκιμίου κατά τη μονοαξονική θλίψη (Κυριακόπουλος, 2012)



**Εικόνα 6.5.2 (γ):** Μη αποδεκτές μορφές αστοχίας δοκιμίου κατά τη μονοαξονική θλίψη (Κυριακόπουλος, 2012)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ**

### **7.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**

#### **7.1.1 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ**

Η διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου ξεκινάει από τη στιγμή που θα αναμιχθεί το τσιμέντο με το νερό. Κατά την ενυδάτωση, το αρχικό μίγμα τσιμέντου και νερού μετατρέπεται σταδιακά σε μια μάζα (μικροσκοπικά ετερογενή), που αποτελείται από περιοχές κολλοειδούς και κρυσταλλικής οργάνωσης των συστατικών του αλλά και περιοχές απρόσβλητου, καθαρού τσιμέντου δημιουργώντας έτσι μια πορώδη μικροδομή που μεταβάλλεται με τον χρόνο ενυδάτωσης. Όσον αφορά τους πόρους, πρέπει να τονιστεί ότι αυτοί σχηματίζονται στον χώρο που ήταν αρχικά κατειλημμένος από το νερό της ενυδάτωσης (ΠΕΝΕΔ, 2013).

Οι πόροι ανάλογα με το μέγεθός τους διακρίνονται σε (ΠΕΝΕΔ, 2013):

- μακροπόρους με διαστάσεις της τάξης των mm,
- μικροπόρους με διαστάσεις της τάξης των μm,
- νανοπόρους με διαστάσεις μερικών nm.

Βέβαια, οι σημαντικότεροι πόροι για τη δομή του τσιμέντου είναι οι τριχοειδείς πόροι (capillary pores) και οι πόροι της ενυδατούμενης πάστας (gel pores) (ΠΕΝΕΔ, 2013) .

#### **7.1.2 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**

Η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού είναι μια τεχνική, με την οποία γίνεται γρήγορη και αναλυτική μελέτη πολλών υλικών χωρίς να καταστρέφεται το εκάστοτε δείγμα. Με το NMR επιτυγχάνεται η άμεση και συνεχόμενη μελέτη των ιδιοτήτων του δείγματος και ειδικότερα στην περίπτωση του τσιμέντου μελετάται κυρίως η ενυδάτωση και η εξέλιξη της πορώδους δομής συναρτήσει της ενυδάτωσης (Κατσιώτης, 2009).

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) είναι ένας κλάδος της φασματοσκοπίας, ο οποίος περιλαμβάνει αφενός τη μελέτη της φύσης των ενεργειακών σταθμών στα υλικά και αφετέρου τη μελέτη των μεταβάσεων που συντελούνται μέσω της απορρόφησης ή εκπομπής

ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στηρίζεται στο γεγονός ότι πολλοί ατομικοί πυρήνες παρουσιάζουν διπολική μαγνητική ροπή διάφορη του μηδενός (ΠΕΝΕΔ, 2013).

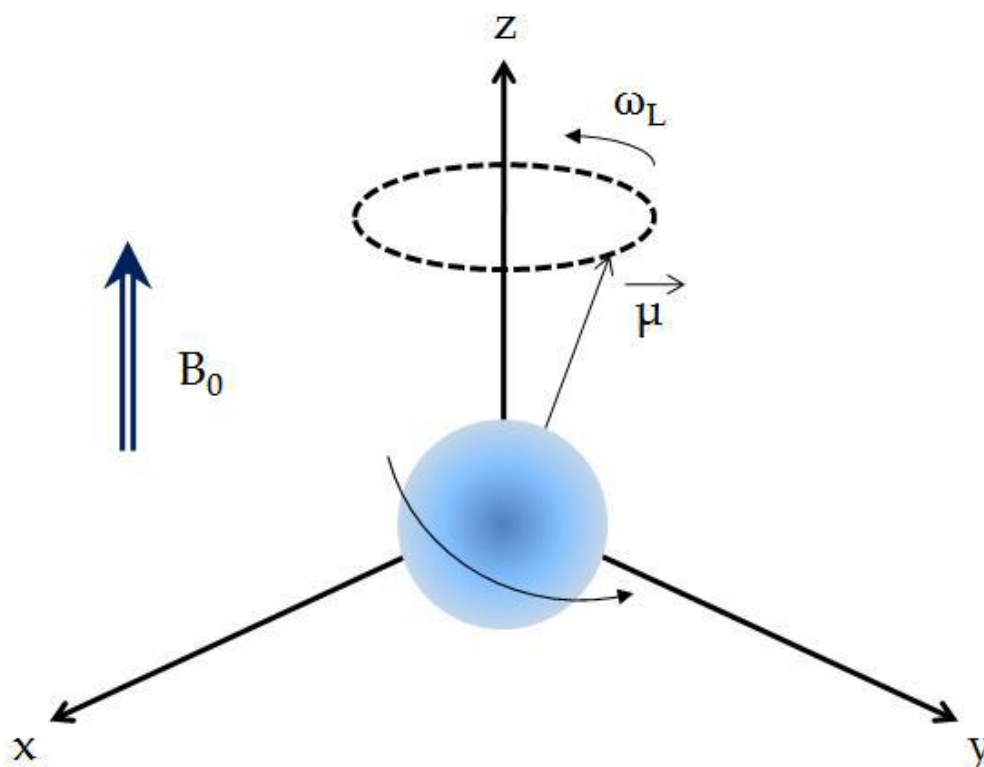
Για το NMR μία πολύ βασική έννοια είναι αυτή του spin, δεδομένου ότι στα περισσότερα σωματίδια εμφανίζονται επιπρόσθετα μαγνητικά πεδία, τα οποία σχετίζονται με την κίνηση του spin. Ειδικότερα, κάθε ασύζευκτο φορτισμένο σωματίδιο έχει spin που ισούται με  $+\frac{1}{2}$  ή  $-\frac{1}{2}$ , ενώ όταν υπάρξει σύζευξη δύο ή περισσότερων σωματιδίων με αντίθετα spin, πραγματοποιείται αλληλοεξουδετέρωση των παρατηρούμενων εκφράσεων του spin (Κατσιώτης, 2009).

Στο NMR παίζουν σπουδαίο ρόλο τα ασύζευκτα πυρηνικά spin (I) (αδιάστατο μέγεθος). Αυτό οφείλεται, στο ότι όταν τα πρωτόνια και τα νετρόνια ενός πυρήνα παραμένουν ασύζευκτα, τότε το συνολικό spin του πυρήνα δεν είναι μηδενικό και έτσι δημιουργείται ένα μαγνητικό δίπολο κατά μήκος του άξονα του spin. Η ένταση αυτού του μαγνητικού διπόλου εξαρτάται από την τιμή του πυρηνικού spin (I) και καλείται πυρηνική μαγνητική ροπή ( $\mu$ ). Το πυρηνικό spin λαμβάνει τιμές μηδέν (για πυρήνες με ζυγή ατομική μάζα και ζυγόατομικό αριθμό), δεκαδικές (για πυρήνες με μονή ατομική μάζα και μονό ατομικό αριθμό) ή ακέραιες (για πυρήνες με ζυγή ατομική μάζα και μονό ατομικό αριθμό), ενώ ένας πυρήνας με υψηλό πυρηνικό spin παράγει μαγνητικό πεδίο με πιο πολύπλοκη μορφή από ότι ένας πυρήνας με χαμηλό spin (Κατσιώτης, 2009).

Σε ένα πείραμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού το προς εξέταση υλικό τοποθετείται εντός ενός ομογενούς στατικού μαγνητικού πεδίου. Με τη χρήση ενός πομπού ραδιοσυχνοτήτων εκπέμπονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα και δημιουργείται μαγνητικό πεδίο κάθετο προς το εξωτερικό στατικό πεδίο. Όταν η εκπεμπόμενη συχνότητα από τον πομπό φθάσει τη χαρακτηριστική συχνότητα προς συντονισμό των πυρήνων του δείγματος, γίνεται η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας λόγω της μεταβάσεως πυρήνων από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση (ΠΕΝΕΔ, 2013).

Αναλυτικότερα, όταν ένα πρωτόνιο εισαχθεί σε μαγνητικό πεδίο έντασης  $B_0$ , τότε το διάνυσμα της μαγνητικής ροπής του ευθυγραμμίζεται με το πεδίο. Το πρωτόνιο μπορεί να αποκτήσει δύο προσανατολισμούς και συνεπώς δύο ενεργειακές στάθμες (μία στάθμη χαμηλής ενέργειας και μια στάθμη υψηλής). Η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, καθώς ο πυρήνας περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του, προκαλεί μεταβολή της κίνησής του σε γυροσκοπικού τύπου και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται μετάπτωση. Το πυρηνικό spin κινείται πάνω στην επιφάνεια ενός φανταστικού κώνου με συχνότητα  $\omega_L$  (ονομάζεται και συχνότητα Larmor), όπως φαίνεται στην **εικόνα 7.1.2** (Κατσιώτης, 2009).





*Εικόνα 7.1.2 : Πυρήνας σε μεταπτωτική τροχιά μετά από την τοποθέτησή του εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης  $B_0$  (Κατσιώτης, 2009)*

Τα πρωτόνια έχουν γωνία μετάπτωσης περίπου  $54^\circ$  και η ταχύτητα μετάπτωσής τους εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του πυρήνα και την ένταση του μαγνητικού πεδίου. Ακόμη, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, αν είναι γνωστή η ένταση του πεδίου, τότε είναι δυνατός ο ακριβής υπολογισμός της συχνότητας μετάπτωσης (δεδομένου ότι τα πυρηνικά χαρακτηριστικά δεν μεταβάλλονται) (Κατσιώτης, 2009).

Η ένταση του πυρηνικού μαγνητικού πεδίου περιγράφεται από τον γυρομαγνητικό λόγο ( $\gamma$ ) (με μονάδες MHz/T). Συνήθως, ένας πυρήνας με μεγάλο γυρομαγνητικό λόγο έχει ισχυρότερο μαγνητικό πεδίο από έναν πυρήνα με χαμηλότερο γυρομαγνητικό λόγο. Δεδομένου ότι το πιο ισχυρό μαγνητικό πεδίο το κατέχει ο πυρήνας του  $^1\text{H}$ , πλέον χρησιμοποιείται ευρύτερα το NMR υδρογόνου (ή NMR πρωτονίου) (Κατσιώτης, 2009).

Η θεμελιώδης έκφραση της θεωρίας του NMR συνοψίζεται από την εξίσωση:

$$V_L = (\gamma \cdot B_0) / 2\pi \quad \text{σχέση 7.1.2(α)} \quad \text{ή} \quad \omega_L = \gamma \cdot B_0 \quad \text{σχέση 7.1.2(β)}$$

όπου  $V_L$  είναι η συχνότητα Larmor του πυρήνα ( $s^{-1}$ ),  $\omega_L$  είναι η συχνότητα Larmor ( $s^{-1}$ ) και  $B_0$  το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (T) (Κατσιώτης, 2009).

Τονίζεται ότι η συχνότητα,  $V_L$  που καλείται και συχνότητα συντονισμού, είναι διαφορετική για κάθε πυρήνα.

Ακόμη, πρέπει να αναφερθεί ότι σε ένα τυπικό πείραμα NMR η συχνότητα του φωτονίου αντιστοιχεί στο φάσμα των ραδιοφωνικών συχνοτήτων και βρίσκεται μεταξύ 10 και 800 MHz για τον πυρήνα του υδρογόνου. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το σύστημα αποτελείται από ίσους σε ποσότητα πληθυσμούς πυρηνικών spin. Τότε, η συνολική μαγνήτιση είναι  $M = 0$  και δεν παρατηρείται απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίων (Κατσιώτης, 2009).

Αντίθετα, αν εφαρμοστεί ένα ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $B_0$ , τότε οι πυρηνικοί μαγνήτες θα ευθυγραμμιστούν με την κατεύθυνση του πεδίου έχοντας παράλληλη ή αντιπαράλληλη φορά. Από άποψη ενέργειας, οι παράλληλοι προσανατολισμοί, που αντιστοιχούν στις χαμηλές ενεργειακές στάθμες, είναι πιο επιθυμητοί από τους αντιπαράλληλους, που αντιστοιχούν στις υψηλές ενεργειακές στάθμες. Έτσι, σε κάθε μία από τις δύο ενεργειακές στάθμες αντιστοιχούν διαφορετικοί πληθυσμοί spin (Κατσιώτης, 2009).

Με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας (ίσης με τη συχνότητα μετάπτωσης Larmor του πρωτονίου) μπορεί να προκληθεί μετάβαση ενός πρωτονίου από τη μία ενεργειακή στάθμη στην άλλη, καθώς το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο είναι στην ίδια φάση με την περιστροφή των spin και έτσι επιτυγχάνεται κατάσταση συντονισμού. Έτσι, όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποκτήσει συχνότητα ίση με τη συχνότητα Larmor, ένα πρωτόνιο θα μεταβεί από τη στάθμη χαμηλής ενέργειας στη στάθμη υψηλής ενέργειας. Στη συνέχεια, καθώς αυτό θα επιστρέψει στην αρχική ενεργειακή στάθμη, θα υπάρξει ενεργειακή πτώση του πρωτονίου με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου. Βέβαια, στην περίπτωση περισσότερων των δύο ενεργειακών σταθμών, επιτρέπεται η μετάβαση μόνο σε γειτονικές ενεργειακές στάθμες (Κατσιώτης, 2009).

### 7.1.3 ΧΡΟΝΟΙ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ $T_1$ ΚΑΙ $T_2$ ΣΕ ΠΑΛΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

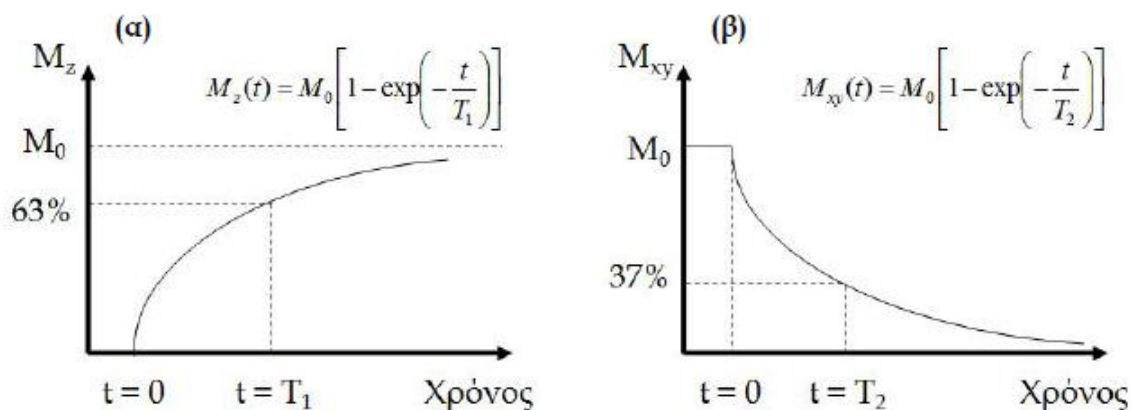
Συγκεντρωτικά, όταν ένα υλικό τοποθετηθεί σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο  $H_0$  δημιουργείται μαγνήτιση ισορροπίας. Στη συνέχεια, εφαρμόζεται ένας ή και περισσότεροι παλμοί με σκοπό να διαταράξουν αυτή την κατάσταση ισορροπίας. Κατόπιν, το σύστημα θα προσπαθήσει να επανέλθει στην αρχική κατάσταση ισορροπίας του, γεγονός που γίνεται αντιληπτό μέσω της παρατήρησης της μαγνήτισης, η οποία σταδιακά επανέρχεται στην αρχική της τιμή  $M_0$  (ΠΕΝΕΔ, 2013).

Προκειμένου να περιγραφεί χρονικά η επαναφορά του συστήματος εισάγεται η έννοια της διαμήκους και της εγκάρσιας συνάρτησης αποδιέγερσης. Η **διαμήκης συνάρτηση** αποδιέγερσης αφορά την αποδιέγερση της συνιστώσας της μαγνήτισης, η οποία είναι παράλληλη με το πεδίο  $H_0$  και χαρακτηρίζεται από τον χρόνο αποδιέγερσης spin-πλέγματος  $T_1$  (spin-lattice relaxation time  $T_1$ ). Η **εγκάρσια συνάρτηση αποδιέγερσης** αφορά την επαναφορά στο μηδέν της συνιστώσας της μαγνήτισης στο επίπεδο που είναι κάθετο στο πεδίο  $H_0$  και χαρακτηρίζεται από τον χρόνο αποδιέγερσης  $T_2$  (spin-spin relaxation time  $T_2$ ) (βλ. **εικόνα 7.1.3**) (ΠΕΝΕΔ, 2013).

Πιο αναλυτικά, για τον χρόνο αποδιέγερσης  $T_1$  η επαναφορά του συστήματος περιγράφεται από μια συνάρτηση που σε ομοιογενή συστήματα είναι συνήθως εκθετική και χαρακτηρίζεται από έναν μοναδικό χρόνο αποδιέγερσης spin-πλέγματος  $T_1$ . Συγκεκριμένα, σε χρόνο  $t$  μετά από έναν εφαρμοζόμενο παλμό  $\pi/2$  η μαγνήτιση στον άξονα  $z$  επαναφέρεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1)) \quad \text{σχέση 7.1.3}$$

Η αποδιέγερση των spin – πλέγματος και spin – spin συμβαίνουν παράλληλα. Ακόμη, ενώ ο χρόνος αποδιέγερσης spin – πλέγματος  $T_1$  επηρεάζεται μόνο από τις ταχύτατες διεργασίες (σε συχνότητα Larmor), ο χρόνος εγκάρσιας αποδιέγερσης  $T_2$  επηρεάζεται από τις γρήγορες και τις αργές διεργασίες (ΠΕΝΕΔ, 2013). Έχει παρατηρηθεί ότι στην περίπτωση ενός ομοιογενούς συστήματος (όπως το ελεύθερο νερό) οι δύο χρόνοι ( $T_1$  και  $T_2$ ) είναι περίπου ίσοι (2 – 3 δευτερόλεπτα). Στις σκληρυμένες τσιμεντόπαστες ισχύει συνήθως ότι  $T_1 < 10\text{ms}$  και  $T_2 < 0,5\text{ms}$  (Κατσιώτης, 2009).



**Εικόνα 7.1.3:** Απεικόνιση της διαδικασίας εξασθένησης της μαγνητικής ροπής. (α)  $T_1$  εφησυχασμός λόγω αλληλεπίδρασης spin και πλέγματος. Μετά την εφαρμογή του παλμού  $B_1$ , τα spin απελευθερώνουν την ενέργεια τους και έτσι το  $M_z$  αυξάνεται. (β)  $T_2$  εφησυχασμός λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ spin. Η εξασθένηση της μαγνήτισης  $M_{xy}$  αντιστοιχεί στην εκτροπή φάσης των spin (Κατσιώτης, 2009).

Οι χρόνοι  $T_1$  και  $T_2$  καθορίζονται από τις μεταβολές του τοπικού μαγνητικού πεδίου και εξαρτώνται από την κινητική των ατόμων του συστήματος (ΠΕΝΕΔ, 2013).

Οι Mindless et al. (2002) προτείνουν μία ταξινόμηση του μεγέθους των πόρων του σκυροδέματος, σύμφωνα με την οποία η κορυφή με μικρό χρόνο  $T_{1, \text{μικρό}} \sim 1\text{-}2 \text{ ms}$  αντιστοιχεί στο νερό των πόρων του πηγματος και η δεύτερη κορυφή με μεγαλύτερο χρόνο  $T_{1, \text{μεγάλο}} \sim 10\text{-}20 \text{ ms}$  αντιστοιχεί στο νερό των μεσαίων τριχοειδών πόρων. Μεγαλύτερη ακρίβεια στην μέτρηση του πορώδους θα μπορούσε να επιτευχθεί με την ποροσιμετρία υδραργύρου.

#### 7.1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Στην εν λόγω εργασία, με την εφαρμογή του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε πυρήνες πρωτονίων μελετήθηκε η εξέλιξη της ενυδάτωσης των δειγμάτων τσιμέντου μέσω του νερού που παίρνει μέρος στην ενυδάτωση. Η εφαρμογή αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος αποδιέγερσης spin-πλέγματος  $T_1$  των μορίων του νερού παρουσιάζει ριζική μεταβολή, όταν αυτό είναι σε επαφή με την επιφάνεια ενός υλικού. Κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, είναι προσροφημένο ένα μεγάλο ποσοστό του νερού στην τεράστια επιφάνεια της πάστας και των άλλων προϊόντων της ενυδάτωσης του τσιμέντου και ο χρόνος  $T_1$  εξαρτάται άμεσα από τον λόγο επιφάνειας προς τον όγκο του πορώδους αυτού μέσου. Παρατηρώντας, λοιπόν, τη μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$  (ως συνάρτηση του χρόνου ενυδάτωσης) αντανακλάται η μεταβολή της

συνολικής ειδικής επιφάνειας των προϊόντων και αντιδρώντων του τσιμέντου. Συνεπώς, η παρατηρούμενη μεταβολή του  $T_1$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέτρο του βαθμού ενυδάτωσης του τσιμέντου (ΠΕΝΕΔ, 2013).

Τα προϊόντα της ενυδάτωσης παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα προσροφήσεως νερού λόγω του μικροσκοπικού τους μεγέθους. Σε ένα παλμικό πείραμα NMR πρωτονίων, το ποσοστό του προσροφημένου αυτού νερού καθορίζει τους χαρακτηριστικούς χρόνους αποδιέγερσης spin-πλέγματος που μετρούνται και καθιστά δυνατή την παρακολούθηση της μεταβολής της συνολικής επιφάνειας του υλικού με τον χρόνο ενυδάτωσης (Blin et al. 1988a, Milia et al. 1994). Συνεπώς, με τη μεταβολή αυτής της γεωμετρικής επιφάνειας μπορεί να παρατηρηθεί και να μετρηθεί η μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της πορώδους μικροδομής του σκυροδέματος (ΠΕΝΕΔ, 2013).

#### 7.1.5 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός είναι μια γρήγορη και μη καταστρεπτική τεχνική που συντελεί στην πλήρη μελέτη της ενυδάτωσης του τσιμέντου και προσφέρει πραγματικά αποτελέσματα σε πραγματικό χρόνο, δεδομένου ότι δεν απαιτείται ξήρανση ή οποιαδήποτε άλλη αλλοίωση του δείγματος. Ακόμη, ένα βασικό πλεονέκτημα του NMR είναι η άμεση και συνεχόμενη μελέτη των ιδιοτήτων του δείγματος κυρίως της ενυδάτωσης και της πορώδους δομής. Επιπρόσθετα, είναι δυνατόν να επιτευχθεί η πλήρης και ακριβής μελέτη ενός υλικού με μεγάλο εύρος πόρων και πληθώρα ετερογενών χαρακτηριστικών, όπως το τσιμέντο (Κατσιώτης, 2009).

Παρόλα τα πλεονεκτήματα, όμως, οι ιδιαιτερότητες του υλικού συνήθως θέτουν περιορισμούς στην εφαρμογή της μεθόδου. Συγκεκριμένα, το διάλυμα εντός των πόρων δεν είναι συνήθως νερό, αλλά συγκεντρωμένο διάλυμα αλκαλικών υδροξειδίων, το οποίο επηρεάζει τα αποτελέσματα. Παράλληλα, τα τσιμεντοειδή υλικά έχουν πολύπλοκη πορώδη δομή, η οποία δυσκολεύει την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Επιπρόσθετα, στο τσιμέντο υπάρχει μεγάλη ποσότητα παραμαγνητικών συστατικών, κυρίως οξειδίων του σιδήρου, τα οποία προκαλούν φαινόμενα εκτροπής φάσης των spin και μείωσης των χρόνων αποκατάστασης (Κατσιώτης, 2009).

Συγκεντρωτικά, πάντως, ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για τη μελέτη της χημείας του Τσιμέντου και της εξέλιξης του πορώδους του (Κατσιώτης, 2009).

### **<sup>1</sup>H NMR χρόνος αποκατάστασης σπιν-πλέγματος (T<sub>1</sub>) πορωδών υλικών.**

Όπως προαναφέρθηκε, η διαδικασία ενυδάτωσης παρακολουθείται με μετρήσεις του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος (T<sub>1</sub>) για τον πυρήνα του πρωτονίου. Ειδικότερα, ο χρόνος T<sub>1</sub> ενός υγρού (συνήθως νερού), το οποίο βρίσκεται στο εσωτερικό ενός χώρου, δύναται να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του λόγου του όγκου του πόρου προς την επιφάνειά του και κατ' επέκταση για το προσδιορισμό της διαμέτρου του. Για ένα δεδομένο υλικό, ο χρόνος T<sub>1</sub> ελαττώνεται καθώς μικραίνει ο πόρος, καθώς λόγω των τοιχωμάτων του πόρου αυξάνεται ο ρυθμός αποδιέγερσης (Schreiner et al. 1985, Gallegos et al. 1987). Πιο αναλυτικά, ο ρυθμός αποδιέγερσης 1/T<sub>1</sub> των ελεύθερων μορίων νερού αυξάνεται κοντά στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του ελεύθερου και προσροφημένου νερού, καθώς και στην παρουσία παραμαγνητικών περιοχών στη στερεά επιφάνεια (Papavassiliou et al., 1993). Η μέση τιμή του ρυθμού αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος (1/T<sub>1</sub>), ως προσέγγιση του μοντέλου ταχείας ανταλλαγής των μορίων του νερού μέσα σε έναν πόρο (fast-exchange model), δίνεται ως (Karakosta et al., 2010):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1-\eta}{T_{1(bulk)}} + \frac{\eta}{T_{1(surf)}} \quad \text{σχέση 7.1.5 (α)}$$

όπου 1/T<sub>1(surf)</sub> είναι ο επιφανειακός ρυθμός αποδιέγερσης του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια του πόρου, 1/T<sub>1(bulk)</sub> είναι ο ρυθμός αποδιέγερσης του ελεύθερου νερού και  $\eta$  είναι το ποσοστό των προσροφημένων μορίων νερού στην επιφάνεια του πόρου (Gallegos et al. 1987, Blinc et al. 1988a).

Για σφαιρικούς πόρους με μέση ακτίνα  $r$ , εάν υποθεθεί ότι τα προσροφημένα μόρια νερού σχηματίζουν ένα στρώμα πάχους  $\varepsilon$ , το ποσοστό  $\eta$  υπολογίζεται ως εξής: (Laganas et al., 1995)

$$\eta = \frac{3\varepsilon}{r} = \frac{\varepsilon S}{V} \quad \text{σχέση 7.1.5 (β)}$$

όπου S/V είναι ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο του πόρου. Ακόμη, εξαιτίας της παρουσίας των παραμαγνητικών περιοχών στην επιφάνεια του στερεού, το 1/T<sub>1(surf)</sub> είναι αρκετά μικρότερο από το 1/T<sub>1(bulk)</sub>. Έτσι, ο μέσος ρυθμός αποδιέγερσης εξαρτάται γραμμικά από το S/V των πόρων, οπότε ισχύει (Karakosta et al., 2010):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1-\eta}{T_{1(bulk)}} + \frac{\eta}{T_{1(surf)}} \left( \frac{\varepsilon S}{V} \right) \quad \text{σχέση 7.1.5 (γ)}$$

Για ανομοιογενή υλικά, όπως το τσιμέντο, και άλλα σύνθετα πορώδη υλικά με εύρος πόρων από νανόμετρα έως μικρόμετρα, ο χρόνος  $T_1$  εμφανίζει μια ευρεία κατανομή χρόνων αποκατάστασης, η οποία οφείλεται στην περίπλοκη μικροδομή του πορώδους και στην αλληλεπίδραση των προσροφημένων μορίων νερού και της επιφάνειας των πόρων (Laganas et al., 1995).

Ειδικότερα, η αποδιέγερση της μαγνήτισης σε ένα πείραμα  $T_1$ , κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμέντου δίνεται από τη σχέση (Laganas et al., 1995):

$$R(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0} = \int_0^\infty g(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1 \quad \text{σχέση 7.1.5 (δ)}$$

όπου  $R(t)$  είναι η συνάρτηση αποδιέγερσης της μαγνήτισης του πρωτονίου,  $M_0$  είναι το μέτρο της μαγνήτισης στην ισορροπία και  $M(t)$  η παρατηρούμενη μαγνήτιση σε χρόνο  $t$ . Επιπλέον, το  $g(T_1)$  είναι η συνάρτηση της κατανομής του χρόνου αποδιέγερσης σπιν -πλέγματος  $T_1$  που - σύμφωνα με την εξίσωση 7.1.5 (γ) - έχει άμεση σχέση με τη συνάρτηση της κατανομής του μεγέθους των πόρων (Blinn et al., 1988b). Το  $g(T_1)$  μπορεί να επιλυθεί βάσει της εξίσωσης 7.1.5 (δ) με έναν αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace (Blumich et al., 2008) και να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την εξέλιξη της μικροδομής του πορώδους αυτών των υλικών.

Στις υπό ενυδάτωση πάστες τσιμέντου, υπάρχουν κατά κύριο λόγο τρεις τύποι "νερού", οι οποίοι μπορούν να προσδιοριστούν με  $T_1$   $^1\text{H}$  NMR relaxometry (Schreiner et al., 1985):

- Ο πρώτος τύπος είναι το χημικά δεσμευμένο νερό, το οποίο δεν έχει καμία κινητικότητα και χαρακτηρίζεται από μεγάλο  $T_1$  ( $> 100$  ms) και πολύ μικρό  $T_2$  ( $\approx 10$  μs) χρόνο αποδιέγερσης. Στις παρούσες μετρήσεις, αυτός ο τύπος νερού δεν ήταν δυνατό να εντοπιστεί, διότι το περιθώριο του πειραματικού χρόνου για το σήμα NMR ορίστηκε σε μια τέτοια τιμή, που απέκλειε την παρατήρησή του.
- Ο δεύτερος τύπος είναι τα κινητά μόρια νερού ενσωματωμένα στη φάση C-S-H (βρίσκονται δηλαδή μέσα στους πόρους του πηγματος). Αυτό το είδος του νερού είναι κινητό, αλλά περιορίζεται σε μικρούς όγκους, όπου οι χρόνοι αποκατάστασης εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού των πόρων με την επιφάνεια των πόρων, με αποτέλεσμα μικρές τιμές του  $T_1$  και  $T_2$  (0,5-1,0 ms) (Schreiner et al. 1985, McDonald et al. 2005). Η παρακολούθηση του νερού των πόρων του πηγματος είναι κρίσιμη, καθώς έτσι ελέγχεται η ιξωδοελαστική απόκριση του πηγματος C-S-H σε μηχανική φόρτιση (ερπυσμός) και σε μεταβολές της υγρασίας (συρρίκνωση, κ.λπ.) (Jennings et al. 2008, Papavassiliou et al. 1993).

- Ο τρίτος τύπος του νερού είναι το τριχοειδές νερό, που είναι εγκλωβισμένο μέσα σε τριχοειδείς πόρους και μικρορωγμές της ενυδατούμενης πάστας τσιμέντου (Wang et al., 1998). Σε αυτή την περίπτωση εμφανίζονται πολύ μεγαλύτεροι χρόνοι αποδιέγερσης, περίπου γύρω στα 5-10 ms (Schreiner et al. 1985, McDonald et al. 2005), αλλά παραμένουν μικρότεροι από αυτούς του νερού (~ 2s).

## 7.2 ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

### 7.2.1 ΦΥΣΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ

Για να παραχθούν οι ακτίνες X, απαιτείται επιτάχυνση ηλεκτρονίων και πρόσπτωσή τους σε στόχο αποτελούμενο από μεταλλικό υλικό. Αυτό το υλικό είναι σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού και παράλληλα χαρακτηρίζει την πηγή ακτίνων X. Τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων διεγείρονται μέσω της ενέργειας που αποδίδουν τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια στα άτομα του στόχου. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη συμπλήρωση των στοιβάδων αυτών με ηλεκτρόνια, που προέρχονται από υψηλότερη στάθμη, πραγματοποιώντας τελικά την παραγωγή των χαρακτηριστικών ακτίνων X (Πανόπουλος, 2012).

### 7.2.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (X-RAY DIFFRACTION – XRD)

Η χωρική διερεύνηση με ακτίνες X του συμπυκνωμένου δείγματος βασίζεται στην ελαστική σκέδαση. Τα φαινόμενα της ελαστικής σκέδασης προκαλούνται από την αλληλεπίδραση του φορτίου των ηλεκτρονίων με το ηλεκτρικό πεδίο του ηλεκτρομαγνητικού κύματος (Πανόπουλος, 2012).

Εν γένει, η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδαννύει ακτίνες – X, αντιστοιχεί στον αριθμό των ηλεκτρονίων του (αποτελούν ανάλογα μεγέθη). Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων – X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (συχνότητας ίδιας με της πρωτογενούς ακτινοβολίας X -κλασική σκέδαση-) και ακτινοβολίας μικρότερης συχνότητας από ότι της πρωτογενούς ακτινοβολίας. Αυτή η εκπομπή προκύπτει ως συνεπακόλουθο των αλμάτων των ηλεκτρονίων από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες ή του εξοστρακισμού των εξωτερικών ηλεκτρονίων από τα άτομα (σκέδαση Compton). Έτσι, τα άτομα αποτελούν σημεία από τα οποία εκπέμπονται κύματα. Στην περίπτωση της κλασικής σκέδασης, αυτά τα κύματα είναι σύμφωνα



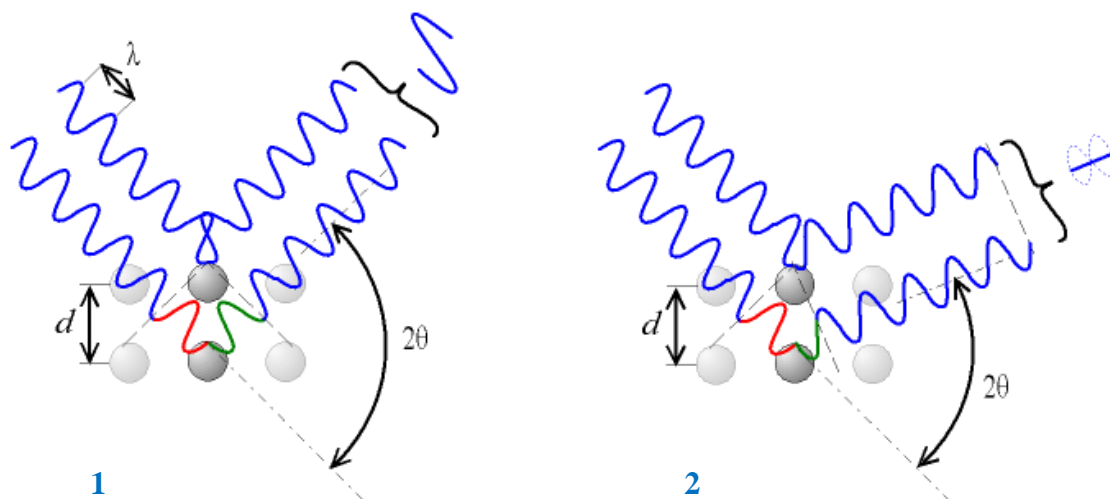
και κατά συνέπεια είναι δυνατόν να συμβάλλουν κατά την αρχή των HUYGENS-FRENSSEL, με αποτέλεσμα να προκύπτουν κατά τόπους διαφορές έντασής τους λόγω των διαφορών φάσης. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X είναι αποτέλεσμα της κλασικής σκέδασης των ακτίνων X στα άτομα και προκύπτει όταν η διάταξη των ατόμων είναι μία περιοδική κανονικά επαναλαμβανόμενη διάταξη (Κωστάκης, 2005).

Συνεπώς, πρέπει να τονιστεί ότι στην περίθλαση ακτίνων X τα φωτόνια ακτίνων X διασκορπίζονται ελαστικά μέσω ατόμων μέσα σε ένα περιοδικό πλέγμα. Οι μονοχρωματικές ακτίνες X, που έχουν διασκορπιστεί, αλληλεπιδρούν με τη δομή. Χάρη στην περίθλαση των ακτίνων X (διαμέσου των κρυσταλλικών επιπέδων) καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός των αποστάσεων του πλέγματος. Αυτός ο υπολογισμός πραγματοποιείται με τη χρήση του νόμου του Bragg, ο οποίος διέπει το φαινόμενο της περίθλασης (Κατσιώτης, 2009):

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{σχέση 7.2.2}$$

όπου  $d$  η χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων ενός συγκεκριμένου δείγματος,  $\theta$  η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του επιπέδου ανάκλασης του πλέγματος,  $n$  η διάταξη της ανάκλασης (ακέραιος αριθμός) και  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτίνας X (Κατσιώτης, 2009).

Για να υπολογιστούν, λοιπόν, οι διεπιπεδικές αποστάσεις  $d$  απαιτείται η μέτρηση των γωνιών  $\theta$ , υπό τις οποίες φεύγουν από τον κρύσταλλο οι ακτίνες που επιδρούν στη δομή.



**Εικόνα 7.2.2 (α):** Σχηματική έκφραση του Νόμου του Bragg (Κατσιώτης, 2009)

Ανάλογα με την μεταβολή της γωνίας  $2\theta$  η συμβολή ενδέχεται να είναι θετική (εικόνα 7.2.2 (α)-1) ή αρνητική (εικόνα 7.2.2 (α)-2) (Κατσιώτης, 2009).

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα πειραματικών μεθόδων περίθλασης ακτίνων - X σε κρυστάλλους. Αυτές οι ακτινογραφικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται σε διάφορες επιστήμες για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων καθώς και για την λύση πολλών προβλημάτων σχετικών με τη δομή των κρυστάλλων. Αναφορικά, οι διαθέσιμες μέθοδοι είναι η μέθοδος LAUE, η μέθοδος του στρεφόμενου κρυστάλλου, η μέθοδος κόνεως κατά DEBYE-SCHERRER και η μέθοδος του περιθλασιμέτρου ακτίνων - X (εστιασμός κατά BRAGG - BRENTANO). Ανάλογα με το ζητούμενο επιλέγεται και η κατάλληλη μέθοδος (Κωστάκης, 2005). Στην εν λόγω διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος περιθλασιμέτρου ακτίνων - X.

### **Μέθοδος περιθλασιμέτρου ακτίνων - X.**

Με τη μέθοδο περιθλασιμέτρου ακτίνων - X είναι δυνατή τόσο η απευθείας μέτρηση των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων - X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκευάσμα κρυσταλλικής κόνεως.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ταυτοποίηση μιας άγνωστης ουσίας ακολουθείται η εξής διαδικασία (Κατσιώτης, 2009):

- Καταγραφή του διαγράμματος περίθλασης της σκόνης με τη συμβολή ενός περιθλασιμέτρου.
- Σύγκριση των δεδομένων που προέκυψαν με πρότυπα διαγράμματα διαφόρων ουσιών, οι οποίες εντοπίζονται σε βάσεις δεδομένων. Αναλυτικότερα, για άγνωστα δείγματα η εμφάνιση των τριών βασικών γραμμών του προτύπου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει κρυσταλλική φάση είτε καθαρή είτε μέσα σε μίγμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η διάκριση μεταξύ δύο ή περισσότερων πιθανών φάσεων γίνεται με σύγκριση και των υπολοίπων χαρακτηριστικών γραμμών. Ακόμη, είναι πρωταρχικής σημασίας να είναι εκ των προτέρων γνωστή η τάξη των υπό διερεύνηση υλικών καθώς και η ύπαρξη των δεδομένων χημικής ανάλυσης.

Στην τεχνολογία τσιμέντου, μέσω της τεχνικής της περίθλασης των ακτίνων X ουσιαστικά επιτυγχάνεται (Τσουμελέας 2000, Κατσιώτης 2009):

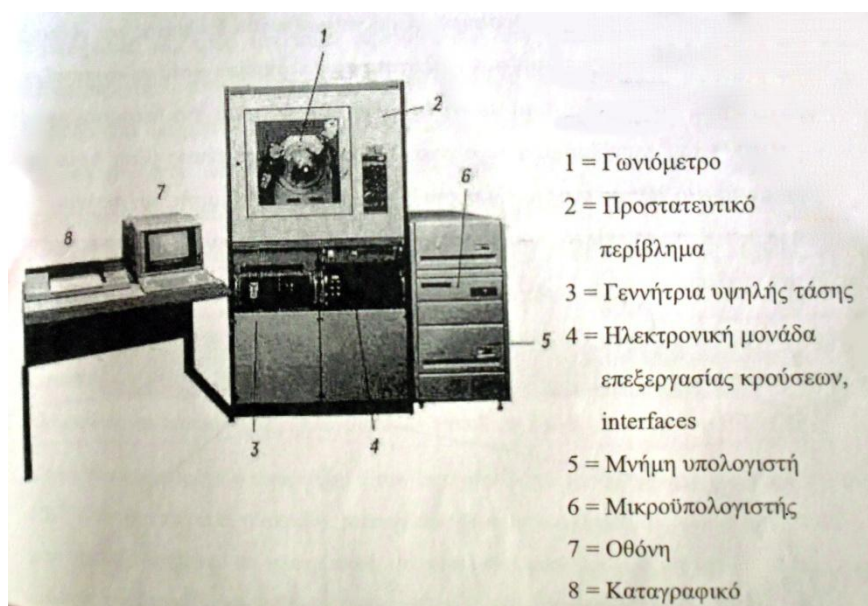
α) η ταυτοποίηση και ποσοτική εκτίμηση των διαφόρων ενώσεων που συμμετέχουν σε αυτό

β) η συλλογή πληροφοριών για τη δομή ορισμένων ενώσεων του (Τσουμελέας, 2000). Πιο αναλυτικά, μπορούν να εντοπιστούν επιθυμητοί σχηματισμοί του τσιμέντου και να

παρακολουθηθεί η φύση των αντιδράσεων ενυδάτωσης, καθώς και η επίδραση των διαφορετικών προσθέτων στις αντιδράσεις αυτές. Ακόμη, μπορεί να μελετηθεί η κατάσταση του μετασχηματισμού των φάσεων στο σκυρόδεμα, η ενδεχόμενη δημιουργία προϊόντων φθοράς και άλλα (Κατσιώτης, 2009).

Ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων – X αποτελείται από τις παρακάτω βασικές μονάδες (βλ. **εικόνα 7.2.2 (β)**) (Κωστάκης, 2005) :

- τη μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως
- τη λυχνία των ακτίνων – X
- το γωνιόμετρο
- τον απαριθμητή των ακτίνων – X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- τη μονάδα του μικροϋπολογιστή, μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος



**Εικόνα 7.2.2 (β):** Σχηματική απεικόνιση του συστήματος αυτομάτου περιθλασιμέτρου ακτίνων - X (Κωστάκης, 2005)

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ

Σκοπός του συγκεκριμένου πειραματικού μέρους είναι η εύρεση του -από μηχανικής άποψης- βέλτιστου τύπου τσιμέντου μέσω πειραμάτων αντοχής σε θλίψη, που πραγματοποιήθηκαν σε δύο δοκίμια τσιμέντου διαφορετικής σύστασης (Sample 1 και Sample 2). Πιο αναλυτικά, πρόκειται για σύγκριση ενός τυπικού τσιμέντου γεωτρήσεων υδρογονανθράκων (Sample 1) με ένα τσιμέντο με πρόσθετα πολυμερή (Sample 2), το οποίο αναμένεται να εμφανίσει βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά.

Επιπλέον στόχο αποτελεί η παρατήρηση του τρόπου εξέλιξης της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των δοκιμίων με το πέρας του χρόνου. Συγκεκριμένα, μέσω των πειραμάτων μπορεί να εντοπιστεί η εξέλιξη της αντοχής συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για κάθε σύσταση (Sample 1 και Sample 2), ώστε να αποσαφηνιστεί ο τρόπος εξέλιξης της διαδικασίας ενυδάτωσης για την εκάστοτε σύσταση. Έτσι, δύναται να προκύψει πότε ακριβώς (μέσα σε διάστημα 28 ημερών) καθένα από τα δείγματα θα φτάσει τη μέγιστη δυνατή αντοχή του σε μονοαξονική θλίψη.

## 8.1 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

### 8.1.1 ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα δοκίμια αποτελούνται από τσιμέντο G με διάφορα πρόσθετα υλικά και αποτελούνται κυρίως από δύο διαφορετικές συστάσεις, όπως αυτές παρουσιάζονται στους **πίνακες 8.1.1 (α), 8.1.1 (β), 8.1.1 (γ) και 8.1.1 (δ)**.

#### Sample 1

Τσιμέντο 700g + νερό 307g + Πρόσθετα

**Πίνακας 8.1.1 (α):** Πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του Sample 1

Cementing Additives	Conc.	Units	Labmixing
HALAD-344	0,45	% bwoc (PH)	3,15 g
HR-4	0,20	% bwoc (PH)	1,40 g
GFR-3	0,10	% bwoc (PH)	0,70 g
D-AIR 3000 L	0,02	gal/sk	1,16 g

**Πίνακας 8.1.1 (β):** Αναλογίες τσιμέντου και νερού για την παρασκευή του Sample 1

Cement and Mixing Water	
SlurryType:	SwiftCemTM cement
Mix Water Source:	Drill
Slurry Density:	15,80 lbs/gal
SlurryYield:	1,15 cft/sk
Mixing Water Required:	4,95 gal/sk
Total Mixing Fluid Required:	4,96 gal/sk

## Sample 2

Τσιμέντο 500g + νερό 156,6g + Πρόσθετα

*Πίνακας 8.1.1 (γ): Πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του Sample 2*

CementingAdditives	Conc.	Units	Labmixing
D-AIR 3000 L	0,05	gal/sk	2,06 g
STABILIZER 434D	0,12	gal/sk	5,70 g
LATEX 2000	1,00	gal/sk	44,21 g
CFR-3	0,90	bwoc (PH)	4,50 g
HALAD-344	0,20	bwoc (PH)	1,00 g
HR-5	0,50	bwoc (PH)	2,50 g
MICROBLOCK	1,00	gal/sk	62,15 gm

*Πίνακας 8.1.1 (δ): Αναλογίες τσιμέντου και νερού για την παρασκευή του Sample 2*

Cement and Mixing Water	
Cement Type:	ElastiCem cement
Mix Water Source:	Drill
Slurry Density:	15,8 lbs/gal
SlurryYield:	1,28 cft/sk
Mixing Water Required:	3,53 gal/sk
Total Mixing Fluid Required:	5,70 gal/sk

### Λαδιακασία ακλήρυνσης του τσιμεντοπολτού με χρήση ειδικού θαλάμου:

Στόχος: Να προσδιοριστεί πόσος χρόνος απαιτείται για να αναπτύξει το τσιμέντο την απαιτούμενη αντοχή σε θλίψη κάτω από τυπικές θερμοκρασίες και πιέσεις υπεδάφους.

Διαδικασία:

- Το τσιμέντο αναμιγνύεται σύμφωνα με το API Spec 10.
- Κατόπιν, το τσιμέντο χύνεται μέσα σε ένα ειδικό καλούπι που παράγει δείγματα διαστάσεων 2" \* 2" \* 2 ".

- Έπειτα, το καλούπι τοποθετείται εντός του θαλάμου δοκιμής και η πίεση αυξάνεται μέσω μιας υδραυλικής αντλίας οδηγούμενης από αέρα.
- Η θερμοκρασία δοκιμής ρυθμίζεται από έναν ελεγκτή θερμοκρασίας PID, ο οποίος ενεργοποιεί το θερμαντήρα. Μετά από ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα, τα δείγματα απομακρύνονται και προσδιορίζεται η αντοχή σε θλίψη.

### 8.1.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Όλα τα δοκίμια παρασκευάστηκαν στο Texas A&M University στο Κατάρ. Κατά τη παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκε ειδικός θάλαμος προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του υπεδάφους.

Το Chandler Consistometer χρησιμοποιήθηκε για να προσδιορίσει το χρόνο πάχυνσης των τσιμέντων γεωτρήσεων κάτω από πιέσεις και θερμοκρασίες που προσομοιάζουν εκείνες του υπεδάφους.

Τα δοκίμια, στα οποία έγιναν οι δοκιμές, ήταν κυβικά με διαστάσεις:  $H=B_1=B_2 \sim 5\text{cm}$ .

- Οι βάσεις του κύβου ενδείκνυται να βρίσκονται σε πλήρη παραλληλία μεταξύ τους και να είναι ορθογώνιες ως προς τον άξονα συμμετρίας του δοκιμίου (Αγιουτάντης, 2010).
- Ιδανικά, οι πλευρές του δοκιμίου πρέπει να είναι λείες και χωρίς ανωμαλίες σε όλο το μήκος του δοκιμίου (Αγιουτάντης, 2010).
- Hydration Stopping: Οι μετρήσεις αντοχής πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερα δοκίμια (12, 24, 48 και 72 ωρών) για το Sample 1 και σε άλλα τέσσερα για το Sample 2, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από ειδικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ( $126^\circ\text{F}$  &  $5.200\text{psi}$ ). Οι συνθήκες αυτές προσομοίωναν τις αντίστοιχες επικρατούσες συνθήκες σε γεωτρήσεις πετρελαίου. Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε από ειδικούς επιστήμονες στο Texas A&M University στο Κατάρ, οι οποίοι ακολούθησαν μία καθορισμένη διαδικασία (Kelessidis et al., 2014). Ειδικότερα, παρασκευάστηκαν δύο όμοια σετ των οκτώ δοκιμίων το καθένα με στόχο να σταλεί το ένα από αυτά στο Πολυτεχνείο Κρήτης και να ληφθούν μετρήσεις αντοχής, οι οποίες εν συνεχεία θα συγκρίνονταν με τις αντίστοιχες μετρήσεις αντοχής που θα πραγματοποιούνταν στο Texas A&M University στο Κατάρ.

Για να γίνει αυτό εφικτό έπρεπε να βρεθεί μία μέθοδος, ώστε να σταματήσει τη διαδικασία της ενυδάτωσης στα δοκίμια που θα στέλνονταν στο Πολυτεχνείο Κρήτης

και να σταθεροποιηθεί η μηχανική αντοχή των δοκιμίων στις 12, 24, 48 και 72 ώρες αντίστοιχα για το διάστημα που θα μεσολαβούσε μέχρι να παραλειφθούν. Συνεπώς, στα παρασκευασθέντα δοκίμια εφαρμόστηκε η τεχνική **hydration stopping** (Maruyama & Igarashi 2010, Παπαβασιλείου 2014), με σκοπό να μη μεταβληθούν οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων από τη στιγμή της παρασκευής τους μέχρι να πραγματοποιηθούν σε αυτά οι απαραίτητες δοκιμές στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Πιο αναλυτικά, η τεχνική ήταν η ακόλουθη: Αρχικά, το δείγμα τοποθετήθηκε για 30 λεπτά σε ακετόνη και στη συνέχεια αποστραγγίστηκε σε απορροφητήρα. Τέλος, για να εξασφαλισθεί η πλήρης αφαίρεση του ελεύθερου νερού, το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο και θερμάνθηκε στους 60°C (όχι σε υψηλότερη θερμοκρασία, γιατί μπορεί να επηρεάζονταν τα προϊόντα ενυδάτωσης) για αρκετές ώρες (περίπου 24).

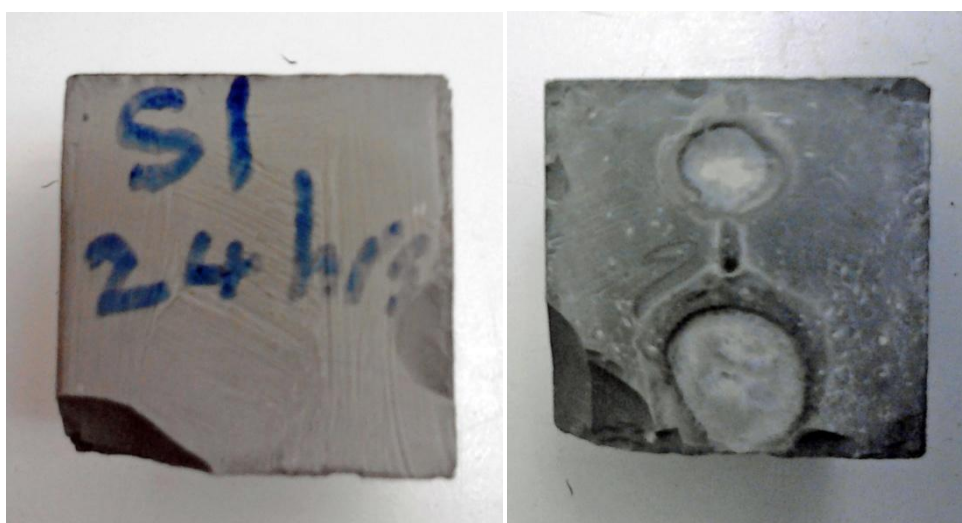
### 8.1.3 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Θα πρέπει να τονιστούν δύο παρατηρήσεις που αφορούν τα δοκίμια. Αφενός κατά την παρασκευή – χύτευσή τους ο σχηματισμός κάποιων πλευρών ήταν ατελής κι αφετέρου τα δοκίμια υπέστησαν κάποιες αλλοιώσεις κατά την ταχυδρομική μεταφορά τους από την Αθήνα στην Κρήτη. Πιο αναλυτικά, αποκολλήθηκαν από κάποια από αυτά μικρά κομμάτια, όπως φαίνεται στις εικόνες 8.1.3 (α), 8.1.3 (β), 8.1.3 (γ), 8.1.3 (δ), 8.1.3 (ε), 8.1.3 (στ), 8.1.3 (ζ), 8.1.3 (η).



*Εικόνα 8.1.3 (α): Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 1-12 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης*

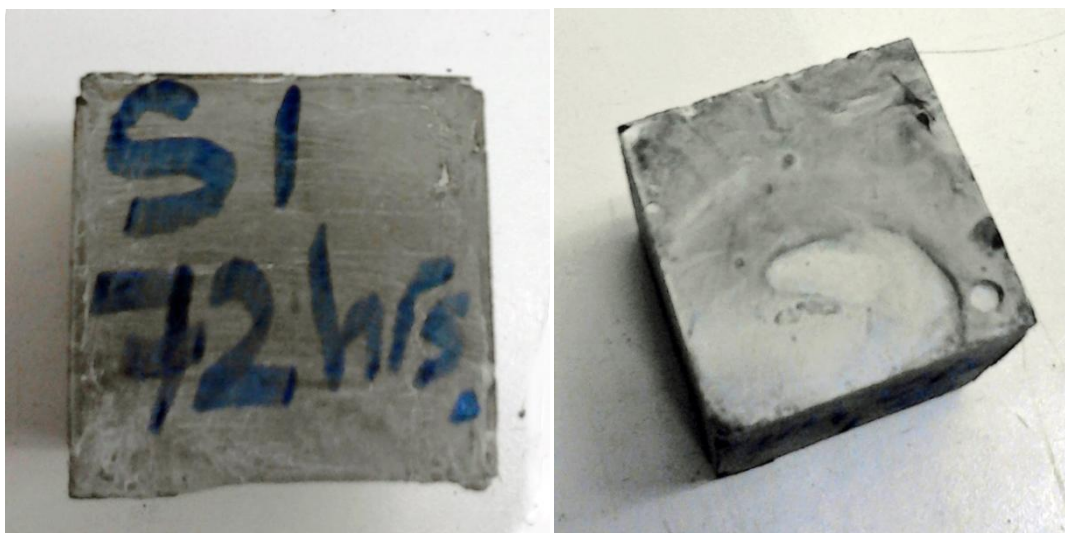




*Εικόνα 8.1.3 (β): Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 1-24 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης*



*Εικόνα 8.1.3 (γ): Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 1-48 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης*



*Εικόνα 8.1.3 (δ): Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 1-72 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης*



*Εικόνα 8.1.3 (ε): Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 2-12 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης*



*Εικόνα 8.1.3 (στ): Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 2-24 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης*



*Εικόνα 8.1.3 (ζ): Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 2-48 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης*





**Εικόνα 8.1.3 (η):** Κυβικό δοκίμιο τσιμέντου του Sample 2-72 ώρες από την έναρξη της ενυδάτωσης

Συγκεκριμένα, για κάθε δοκίμιο εξήχθησαν παρατηρήσεις του **πίνακα 8.1.3:**

**Πίνακας 8.1.3 :** Μακροσκοπικές παρατηρήσεις για τη κατάσταση των δοκιμίων

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ
sample 1-12 ώρες	Λείπει μια φλούδα στην παράπλευρη επιφάνεια κι ένα κομματάκι μικρό σε μία γωνία.
sample 2-12 ώρες	Παρατηρείται έλλειμμα φλούδας στην επιφάνεια χύτευσης κι έχουν σπάσει (ελάχιστα) κάποιες γωνίες.
sample 1-24 ώρες	Υπάρχουν ίχνη από φουσκάλες στην επιφάνεια χύτευσης και έχουν σπάσει 3 γωνίες.
sample 2-24 ώρες	Υπάρχει έλλειμμα (φλούδα) στην επιφάνεια χύτευσης κι έχουν σπάσει λίγο 2 γωνίες.
sample 1-48 ώρες	Λείπει μια φλούδα στην παράπλευρη επιφάνεια κι ένα κομματάκι μικρό σε μία γωνία.
sample 2-48 ώρες	Είναι σχετικά καλή η κατάστασή του, αλλά στην επιφάνεια χύτευσης υπάρχει ένα μικρό έλλειμμα.
sample 1-72 ώρες	Υπάρχει ίχνος φουσκάλας μεγάλης επιφανείας στην επιφάνεια χύτευσης κι έχουν φαγωθεί λίγο 5 ακμές.
sample 2-72 ώρες	Υπάρχει έλλειμμα (φλούδα) στην επιφάνεια χύτευσης κι έχουν φαγωθεί λίγο 6 ακμές.

#### 8.1.4 ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Πριν πραγματοποιηθούν οι δοκιμές αντοχής, μετρήθηκαν με ακρίβεια 0,01mm οι διαστάσεις των δοκιμίων (**πίνακας 8.1.4 (α)**).

**Πίνακας 8.1.4 (α): Διαστάσεις δοκιμίων**

A/A δοκιμίου	Ύψος H (cm)	Μήκος B1 (cm)	Πλάτος B2 (cm)
sample 1-12 ώρες	5,065	5,075	4,855
sample 2-12 ώρες	5,090	5,085	4,700
sample 1-24 ώρες	5,075	5,095	5,070
sample 2-24 ώρες	5,090	5,080	4,805
sample 1-48 ώρες	5,075	5,085	4,910
sample 2-48 ώρες	5,075	5,075	4,855
sample 1-72 ώρες	5,085	5,075	5,025
sample 2-72 ώρες	5,085	5,075	4,710

Έπειτα, υπολογίστηκε η μέση διατομή (**πίνακας 8.1.4 (β)**), καθώς είναι απαραίτητη για τους μετέπειτα υπολογισμούς.

**Πίνακας 8.1.4 (β): Μέση διατομή των δοκιμίων**

A/A δοκιμίου	Μέση διατομή A (cm <sup>2</sup> )
sample 1-12 ώρες	24,639
sample 2-12 ώρες	23,900
sample 1-24 ώρες	25,832
sample 2-24 ώρες	24,409
sample 1-48 ώρες	24,967
sample 2-48 ώρες	24,639
sample 1-72 ώρες	25,502
sample 2-72 ώρες	23,903

\*Η μέση διατομή βάσεων δοκιμίου υπολογίζεται από τον τύπο:  $A=B1 \times B2$  *σχέση 8.1.4*

## 8.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Οι μετρήσεις υπερήχων από το Texas A&M University στο Κατάρ, πραγματοποιήθηκαν με τον αναλυτή υπερήχων MPro (Mechanical Properties Analyzer), ο οποίος επιτρέπει την παρουσίαση των θλιπτικών και διατμητικών ταχυτήτων, της θερμοκρασίας και της πίεσης ως συνάρτηση του χρόνου ενυδάτωσης (Karakosta et al., 2014).

Ο MPro είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη δοκιμή τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου, καθώς από τις ταχύτητες διάδοσης των υπερήχων μπορούν να εκτιμηθούν οι μηχανικές ελαστικές ιδιότητες του API τσιμέντου (λόγος Poisson, μέτρο του Young, συντελεστής όγκου) και η θλιπτική του αντοχή. Οι μετρήσεις μπορεί να γίνονται συνεχόμενα και σε πραγματικό χρόνο καθώς το σκυρόδεμα σκληρύνεται κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Αυτές οι μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτιστοποίηση του τσιμέντου (CHAN, 2014).

Οι υπερηχητικοί αναλυτές τσιμέντων (Ultrasonic cement analyzers - UCA) χρησιμοποιούνται ευρέως για να εκτιμήσουν τη θλιπτική αντοχή κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Οι διάφορες ακουστικές μετρήσεις (ταχύτητα διάδοσης των υπερήχων) διαβάζονται από ένα εσωτερικό υπολογιστή, ο οποίος αυτόματα πραγματοποιεί τους απαιτούμενους πολυάριθμους υπολογισμούς. Όλα τα δεδομένα των μετρήσεων στη συνέχεια μεταφέρονται σε έναν υπολογιστή, ο οποίος έχει το κατάλληλο λογισμικό επεξεργασίας των δεδομένων. Αυτό το λογισμικό παράγει διαγράμματα -σε πραγματικό χρόνο- των παραμέτρων των δοκιμών και των μετρηθέντων μηχανικών ιδιοτήτων (CHAN, 2014).

Για τα πειράματα αντοχής σε θλίψη, που διεξήχθησαν στο εργαστήριο του Πολυτεχνείου Κρήτης και για την επεξεργασία των μετρήσεων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Οι σφαιρικές κεφαλές έδρασης στο σημείο επαφής τους με το δοκίμιο λιπάνθηκαν με βαζελίνη.
- Κατά τη διάρκεια της δοκιμής, το φορτίο επιβλήθηκε με σταθερό ρυθμό φόρτισης, που ήταν της τάξεως του 0,5-1MPa/s και χωρίς διακοπές.
- Από το πείραμα ελήφθησαν μετρήσεις δύναμης και μήκους ανά δευτερόλεπτο επιβολής του φορτίου. Από αυτές τις μετρήσεις υπολογίστηκε αρχικά η απόλυτη μετατόπιση, έπειτα η παραμόρφωση και τέλος η αξονική τάση σε MPa η οποία μετατράπηκε σε psi. Πιο αναλυτικά, η διαδικασία έχει ως εξής:
  - Η αντοχή του ακέρατου πετρώματος σε μονοαξονική θλίψη  $C_o$  υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$C_o = \frac{F_{MAX}}{A} \quad \text{σχέση 8.2 (α)}$$

Όπου  $F_{MAX}$  = μέγιστο φορτίο

\*\*\* Το  $C_o$  μπορεί να ευρεθεί και απευθείας από την κατασκευή της καμπύλης τάσης - ανηγμένης παραμόρφωσης. Πιο συγκεκριμένα το  $C_o$  είναι το πρώτο μέγιστο σημείο της καμπύλης (Αγιουτάντης, 2010).

- ο Ακόμη, για την κατασκευή της καμπύλης τάσης - ανηγμένης παραμόρφωσης απαιτείται ο υπολογισμός (Αγιουτάντης, 2010):

-Της αξονικής τάσης από τη σχέση (Αγιουτάντης, 2010):

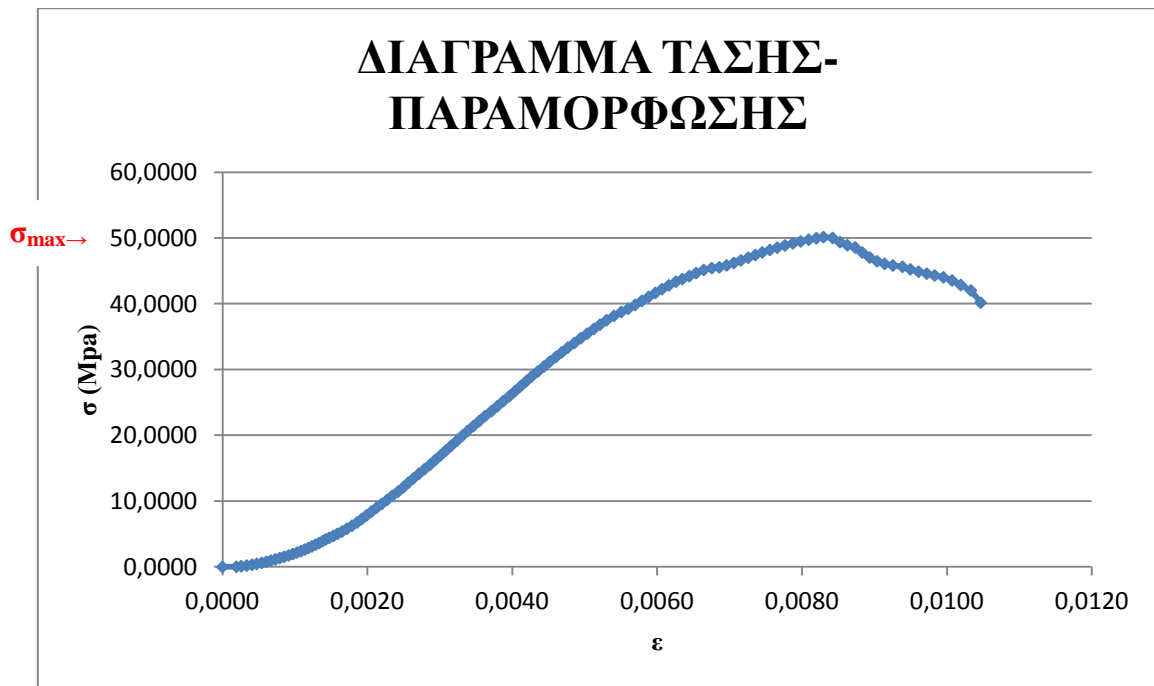
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{σχέση 8.2 (β)}$$

-Της αξονικής παραμόρφωσης από τη σχέση:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_o} \quad \text{σχέση 8.2 (γ)}$$

όπου  $\Delta l$  είναι η απόλυτη μετατόπιση και  $l_o$  το ύψος του εκάστοτε δοκιμίου (Αγιουτάντης, 2010).

Στην **εικόνα 8.2** παρουσιάζεται μία ενδεικτική καμπύλη τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης, όπως αυτή προέκυψε από τις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης, όπου αναπαρίσταται πώς προέκυψε η μέγιστη αντοχή.



**Εικόνα 8.2:** ενδεικτική καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης του *Sample 2* (ελαστικό τσιμέντο) για 12 ώρες ενυδάτωσης



### 8.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΝΤΟΧΗΣ– ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Εν συνεχεία, παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις στο Texas A&M University στο Κατάρ (πίνακες 8.3(α) και 8.3(γ)) και από τις μετρήσεις στο Πολυτεχνείο Κρήτης (πίνακες 8.3(β) και 8.3(δ)). Οι μετρήσεις αντοχής που πραγματοποιήθηκαν στο Κατάρ έγιναν με το MPro (Mechanical Properties Analyzer) (βλ. κεφάλαιο 8.2) και οι μετρήσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης πάρθηκαν με πρέσα. Ακόμη, παρατίθενται ο χρόνος πάχυνσης, που προσδιορίστηκε από το Texas A&M University στο Κατάρ, μέσω του test χρόνου πάχυνσης του τσιμέντου (με χρήση του HPHT Consistometer – βλ. κεφάλαιο 3.4). Στους πίνακες διαφαίνεται και ο χρόνος ενυδάτωσης (σε ώρες) κάθε δοκιμίου.

Sample 1 (με σκλήρυνση στους 126 °F (52,2°C) και στα 5.200 psi (35,85MPa)):

*Πίνακας 8.3 (α): Μετρήσεις αντοχής για Sample 1 από το Texas A&M University στο Κατάρ οι οποίες συμπεριλήφθηκαν στο άρθρο (Karakosta et al., 2014)*

Sample 1				
Thickening Time	-	2:25 h:min (40 Bc <sup>1</sup> )	2:44 h:min (70 Bc)	2:55 h:min (100 Bc)
Hydration Time (h)	12	24	48	72
Εκτίμηση αντοχής σε θλίψη (psi)	-	3.270	3.710	4.423

*Πίνακας 8.3 (β): Μετρήσεις αντοχής για Sample 1 από Πολυτεχνείο Κρήτης*

Sample 1				
Thickening Time	-	2:25 h:min (40 Bc)	2:44 h:min (70 Bc)	2:55 h:min (100 Bc)
Hydration Time (h)	12	24	48	72
Αντοχή σε θλίψη (psi)	6.091	5.720	5.923	6.463

<sup>1</sup> Το Bc είναι μια αυθαίρετη σχετική μονάδα μέτρησης με βάση τυποποιημένη δοκιμή κατά API και δίνει τις μονάδες ροπής όταν περιστρέφεται φτερωτή στο δείγμα. Με την πάροδο του χρόνου και την σκλήρυνση του τσιμέντου, η ροπή αυξάνεται - και ως Χρόνος Πήξης αναφέρεται ο χρόνος όταν η τιμή φθάνει το 100 Bc.

Sample 2 (με σκλήρυνση στους 126 °F (52,2°C) και στα 5.200 Psi (35,85MPa)):

***Πίνακας 8.3 (γ):** Μετρήσεις αντοχής για Sample 2 από το Texas A&M University στο Κατάρ οι οποίες συμπεριλήφθηκαν στο άρθρο (Karakosta et al., 2014)*

Sample 2				
Thickening Time	-	3:07 h:min (40 Bc)	3:48 h:min (70 Bc)	4:05 h:min (100 Bc)
Hydration Time (h)	12	24	48	72
Εκτίμηση αντοχής σε θλίψη (psi)	-	3.944	4.825	5.718

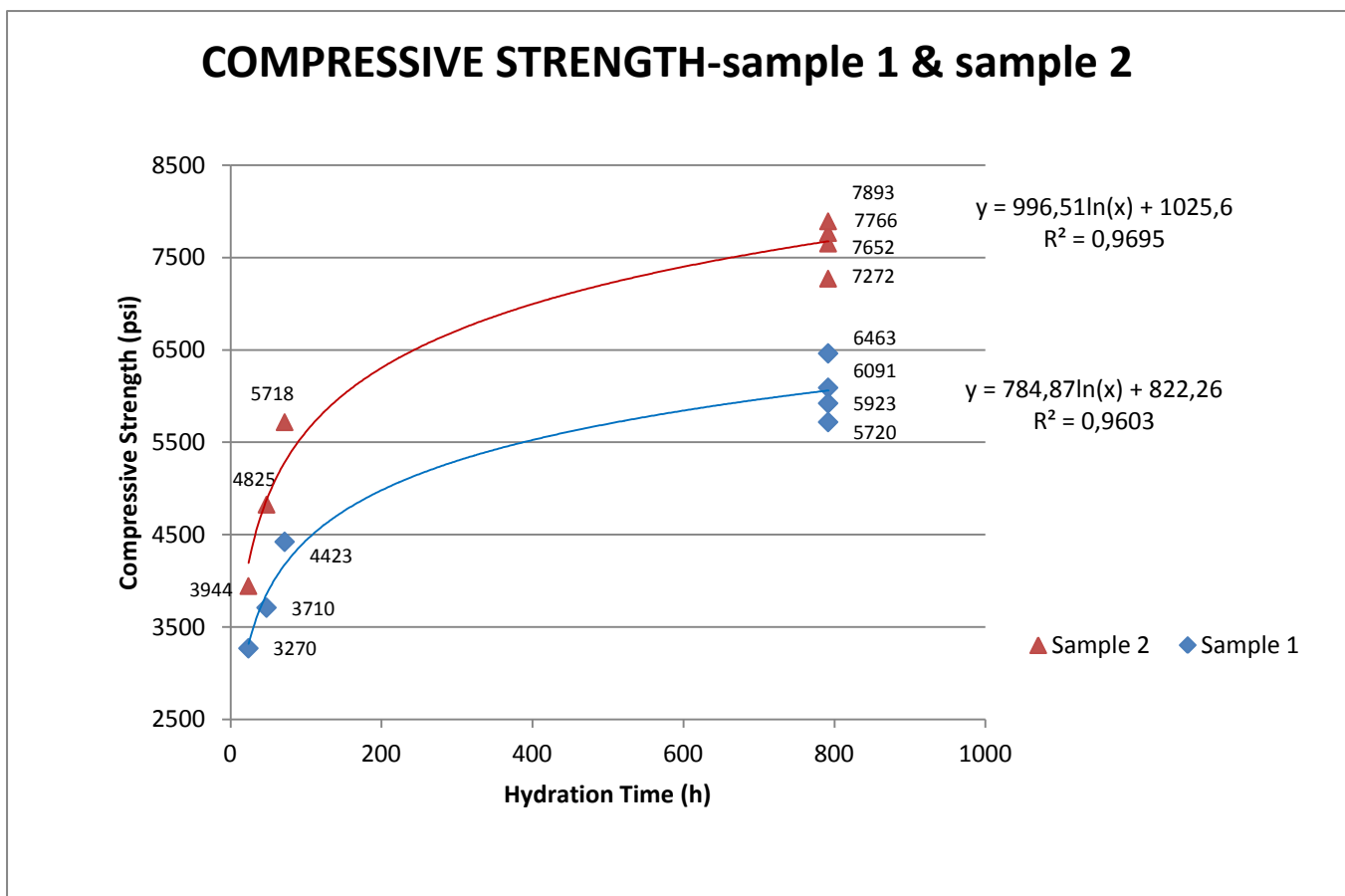
***Πίνακας 8.3 (δ):** Μετρήσεις αντοχής για Sample 2 από Πολυτεχνείο Κρήτης*

Sample 2				
Thickening Time	-	3:07 h:min (40 Bc)	3:48 h:min (70 Bc)	4:05 h:min (100 Bc)
Hydration Time (h)	12	24	48	72
Αντοχή σε θλίψη (psi)	7.272	7.652	7.766	7.893

Παρατηρώντας τις μετρήσεις αντοχής από το Texas A&M University στο Κατάρ (**πίνακες 8.3(α)** και **8.3(γ)**) (πάρθηκαν σε πραγματικό χρόνο) και από το Πολυτεχνείο Κρήτης (**πίνακες 8.3(β)** και **8.3(δ)**) προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι τιμές αποκλίνουν κατά πολύ μεταξύ τους. Παρόλο που αναμενόταν οι τιμές να διαφέρουν ελάχιστα, αυτές του Πολυτεχνείου Κρήτης ήταν πολύ υψηλότερες. Συνεπώς, θεωρώντας ότι η πειραματική διεργασία που ακολουθήθηκε και στα δύο ιδρύματα ήταν αξιόπιστη, το μόνο ασφαλές συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι ενδεχομένως να μην πέτυχε η διαδικασία του Hydration Stopping. Πιθανόν είχε ως αποτέλεσμα ο πολτός τσιμέντου να συνεχίσει να ενυδατώνεται από τις 13/11/2013, που ξεκίνησε η ενυδάτωση, μέχρι τις 16/12/13, που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

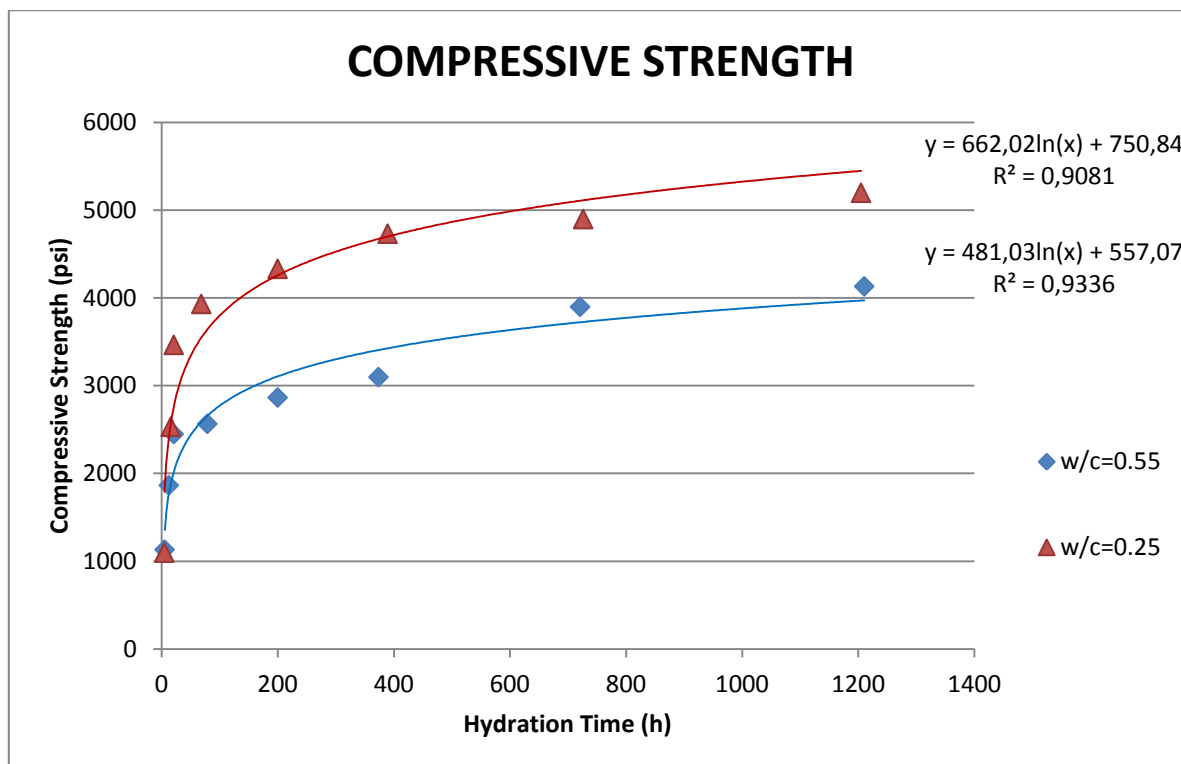
Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη ότι στην ουσία τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης ήταν 33 ημερών και όχι 12, 24, 48 και 72 ωρών, όπως αναμενόταν, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της **εικόνας 8.3 (α)** το οποίο περιέχει τις μετρήσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης

(πίνακες 8.3(β) και 8.3(δ)) αλλά και του Texas A&M University (πίνακες 8.3(α) και 8.3(γ)) (Karakosta et al., 2014):



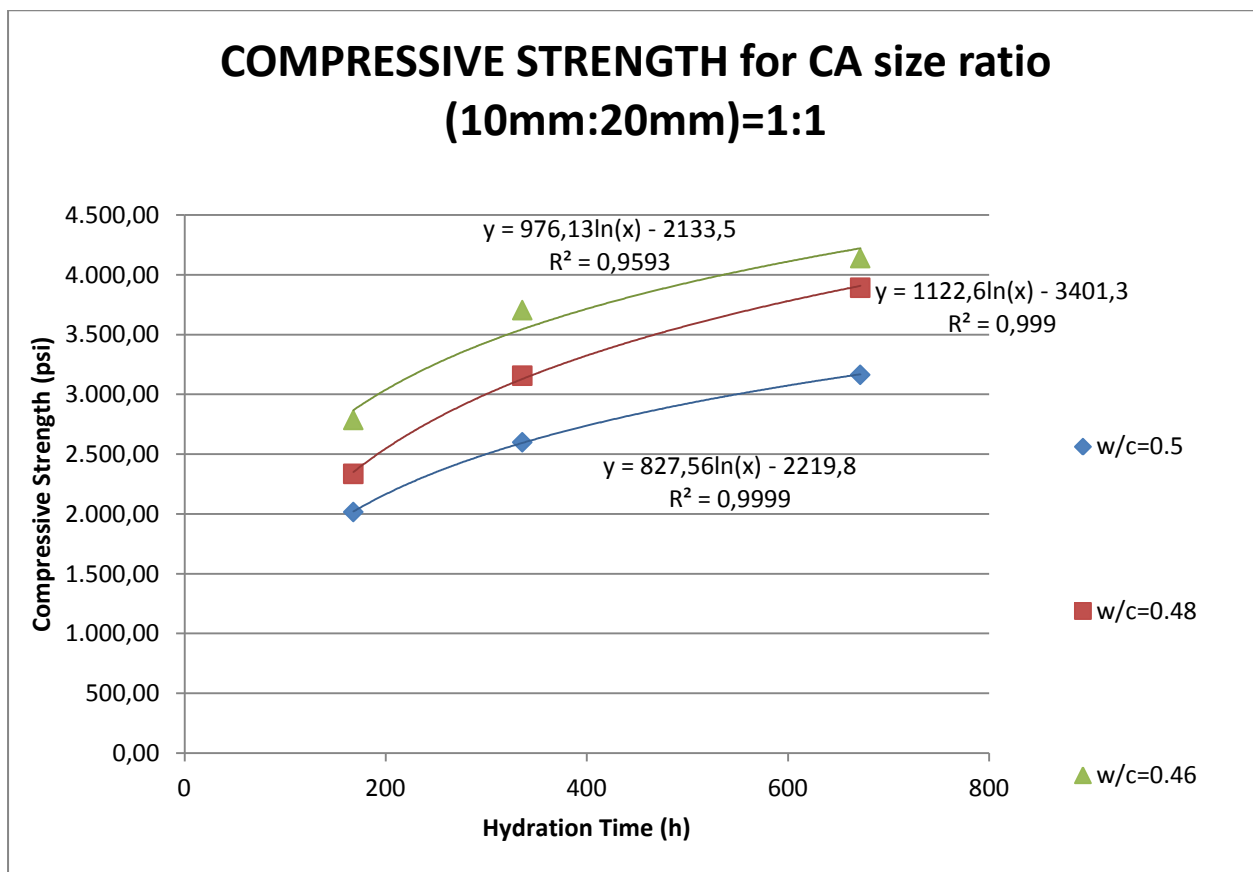
**Εικόνα 8.3 (α):** Η θλιπτική αντοχή των Sample 1 και Sample 2 συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης

Παρατηρώντας την **εικόνα 8.3 (α)** φαίνεται ότι τα δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια ( $R^2=0,969$  &  $R^2=0,960$ ) από μία λογαριθμική παρεμβολή. Το ίδιο έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες. Πιο συγκεκριμένα στην **εικόνα 8.3 (β)** παρατηρείται ότι τα δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια ( $R^2=0.908$  και  $R^2=0.933$ ) από μία λογαριθμική παρεμβολή.



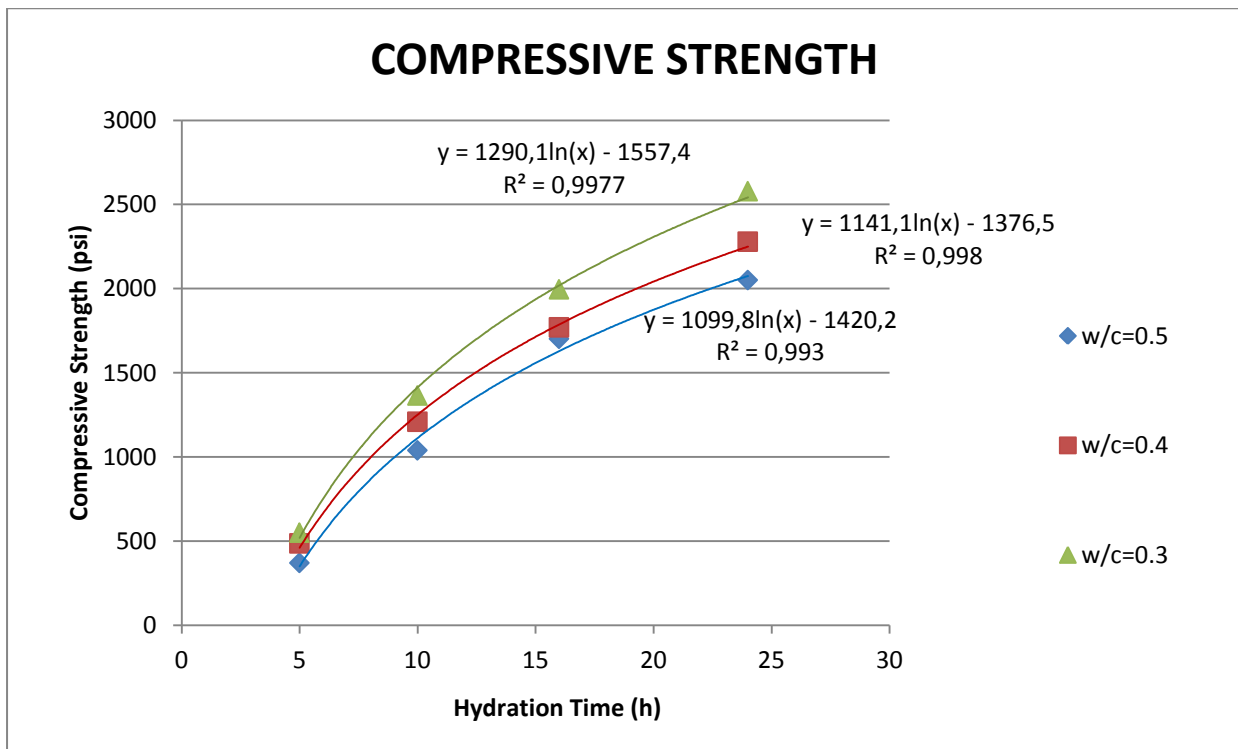
**Εικόνα 8.3 (β):** Θλιπτική αντοχή από πειράματα των Syahrir Ridha, Sonny Irawan, Bambang Ariwahjoedi, (Ridha et al., 2013). Αυτά τα πειράματα αφορούσαν σε σκυρόδεμα με απλό τσιμέντο G και νερό (χωρίς πρόσθετα) στους 70 °C και στα 3000psi

Αντίστοιχη συσχέτιση εξάγεται και από τα δεδομένα που παρουσιάζουν οι Hasan & Kabir (2011). Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στην **εικόνα 8.3 (γ)**, πραγματοποίησαν πειράματα αντοχής σε δοκίμια τσιμέντου διαφορετικής αναλογίας w/c 7, 14 και 28 ημερών, ενώ διαφαίνεται ότι τα δεδομένα τα οποία ελήφθησαν, περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια ( $R^2=0,959$ ,  $R^2=0,999$  και  $R^2=0,999$ ) από μία λογαριθμική παρεμβολή, όπως και στη δική μας περίπτωση.

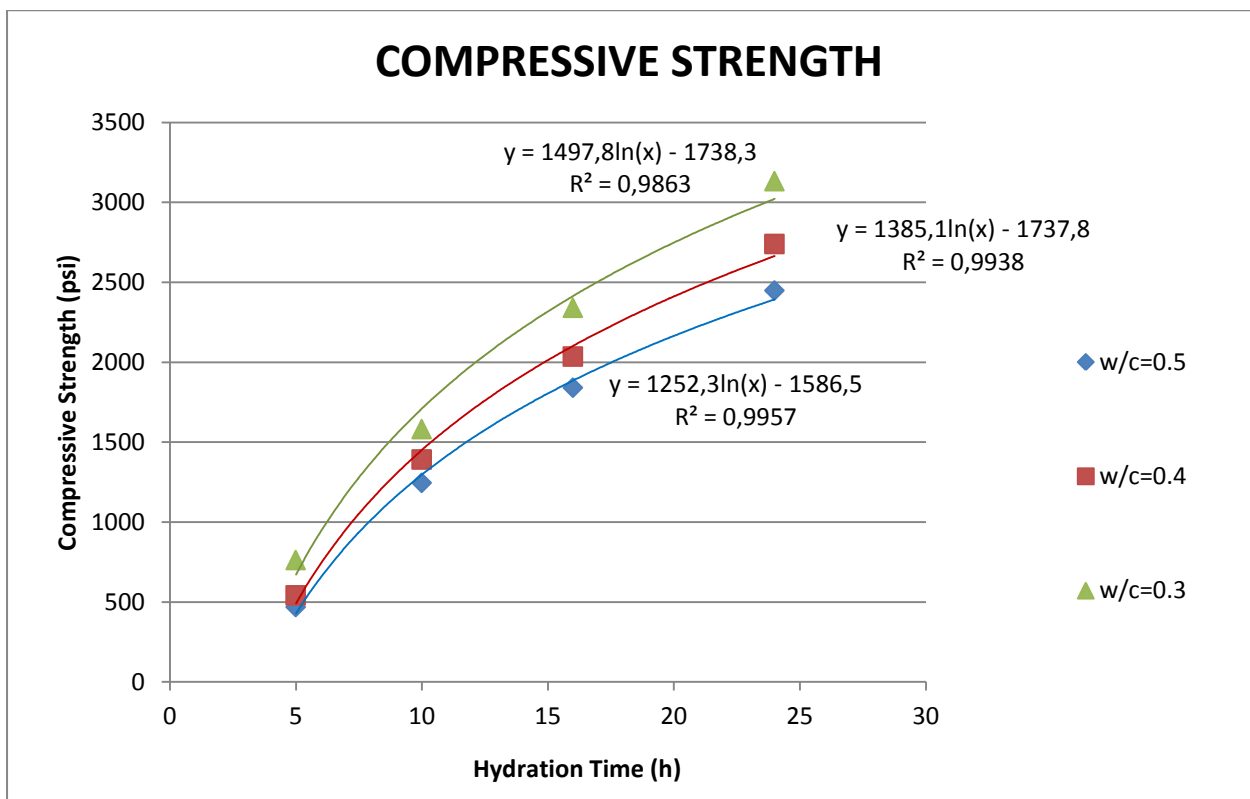


**Εικόνα 8.3 (γ):** Θλιπτική αντοχή σκυροδέματος με αναλογίες 0,5, 0,48 και 0,46 για CA size ratio (10mm:20mm)  
(Hasan & Kabir, 2011)

Τέλος, τα παρακάτω διαγράμματα (βλ. **εικόνα 8.3 (δ)** και **εικόνα 8.3 (ε)**) παρουσιάζουν τη συμπεριφορά της αντοχής του σκυροδέματος για μικρότερους χρόνους ενυδάτωσης (μέχρι 24 ώρες):



**Εικόνα 8.3 (δ):** Μετρήσεις θλιπτικής αντοχής συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης με σκλήρυνση στους 40°C και στα 1500 psi (Ridha et al., 2013)



**Εικόνα 8.3 (ε):** Μετρήσεις θλιπτικής αντοχής συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης με σκλήρυνση στους 65°C και στα 3000 psi (Ridha et al., 2013)

## 8.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΤΟΧΗΣ

Όπως προαναφέρθηκε, παρατηρήθηκε ότι το hydration stopping δεν είχε το επιθυμητό αποτέλεσμα, καθώς οι τιμές που ελήφθησαν από τις μετρήσεις στο Πολυτεχνείο Κρήτης ήταν σχεδόν οι διπλάσιες από τις αντίστοιχες του Texas A&M University στο Κατάρ. Συνεπώς με μία πρώτη προσέγγιση διαφαίνεται ότι το hydration stopping δεν επηρέασε την εξέλιξη της ενυδάτωσης, οπότε τα δοκίμια συνέχισαν να ενυδατώνονται από τη στιγμή της παρασκευής τους έως τη στιγμή που πάρθηκαν οι μετρήσεις αντοχής.

Ακόμη, πρέπει να παρατηρηθεί ότι το Sample 1 παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη από ότι το Sample 2 τόσο στις μετρήσεις στο Texas A&M University όσο και στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Αυτό υποδηλώνει τη βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά του ελαστικού τσιμέντου (Sample 2) σε σχέση με το συμβατικό (Sample 1).

Συγκεντρωτικά, από τα αποτελέσματα των δοκιμών θλίψης που πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης και στο Texas A&M (με δεδομένο ότι τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης ήταν 33 ημερών) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ανάπτυξη της μηχανικής αντοχής των δοκιμών ακολουθεί μια λογαριθμική συμπεριφορά, η οποία - σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία - είναι κοινώς αποδεκτή και θεμιτή. Ειδικότερα, μπορεί να παρατηρηθεί και από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω ότι η μηχανική αντοχή των εξεταζόμενων δοκιμών εξελίσσεται με τρόπο όμοιο με αυτόν που ίσχυσε για άλλα δοκίμια, που έχουν εξεταστεί από ποικίλους ερευνητές στο παρελθόν. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι μετρήσεις, που ελήφθησαν στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας, ήταν έγκυρες και αξιόπιστες.

Παράλληλα, όμως, διαφαίνεται ότι οι τέσσερις μετρήσεις που ελήφθησαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης δεν συμπίπτουν, αλλά αντίθετα "ακολουθούν" μία ευθεία παράλληλη με τον άξονα της αντοχής σε θλίψη. Αυτό υποδεικνύει ότι η παραπάνω ληφθείσα υπόθεση, ότι δηλαδή οι μετρήσεις αντοχής, που πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης, έγιναν σε δοκίμια 33 ημερών, δεν ευσταθεί απόλυτα. Ειδικότερα, το ότι οι μετρήσεις δεν συμπίπτουν πλήρως υποδεικνύει ότι ενδεχομένως τα δοκίμια να μην έμειναν τελείως ανεπηρέαστα από το hydration stopping. Πιθανολογείται, λοιπόν, ότι η εξέλιξη της ενυδάτωσης επηρεάστηκε σε κάποιο βαθμό, αλλά αυτός δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια με τα παρόντα δεδομένα. Συνεπώς, το αν και κατά πόσο επηρεάστηκαν τα δοκίμια από το hydration stopping προτείνεται να μελετηθεί εκτενώς σε μεταγενέστερο στάδιο με πειραματικές διαδικασίες.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», όπου παρασκευάστηκαν και τα δοκίμια Sample 1, Sample 2, Sample 3, Sample 4. Για την παρασκευή των δειγμάτων Sample 1 και Sample 2 χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο για το οποίο είχε πραγματοποιηθεί πρόμιξη υγρών πρόσθετων, ενώ το Sample 3 είναι γνωστό και ως 'heat cement', δηλαδή μόνο νερό και τσιμέντο χωρίς πρόσθετα.

### 9.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Για τη διερεύνηση του μεγέθους του πορώδους και της κατανομής του μεγέθους των πόρων, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε δείγματα με διαφορετικό πορώδες. Εξετάστηκαν δύο διαφορετικοί πολτοί τσιμέντου, ένα συμβατικό τσιμέντο G-τύπου, που παρείχε η Halliburton, (Sample 1) και ένα ελαστικό τσιμέντο, που συντέθηκε με την ανάμιξη του ίδιου τσιμέντου με το πρόσθετο Well Life 734 της Haliburton, που περιέχει latex (Sample 2). Ειδικότερα, παρασκευάστηκαν και διερευνήθηκαν τέσσερα δείγματα:

- απλό τσιμέντο G και fluid 1 (Sample 1)
- τσιμέντο G με πρόσθετα ελαστομερή και fluid 2 (Sample 2)
- απλό τσιμέντο G και νερό (Sample 3)
- τσιμέντο G με πρόσθετα ελαστομερή και νερό (Sample 4)

Πιο αναλυτικά, παρατίθεται ο **πίνακας 9.1** με τις συστάσεις κάθε δείγματος.

***Πίνακας 9.1:** Σύσταση δειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα NMR*

Sample 1		Sample 2	
Cement 1	Fluid 1	Cement 2	Fluid 2
Class G Cement	Water	Class G Cement	Water
-	Halad-344	Well Life 734	D-AIR 3000L
-	HR-4	Microbond -m	Stabilizer 434D
-	CFR-3	-	Latex 2000
-	D-AIR 3000L	-	CFR-3
-	-	-	Halad-344
-	-	-	HR-5
-	-	-	MICROBLOCK

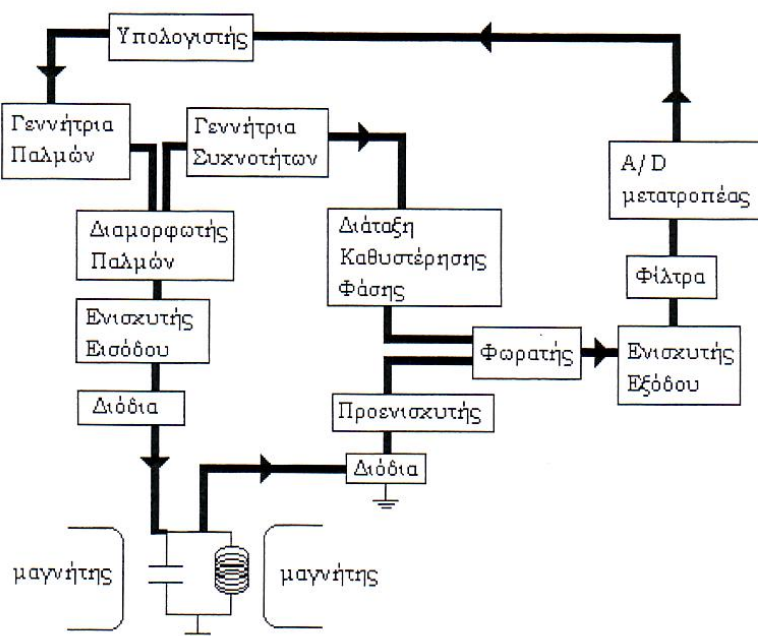


Η παρασκευή των δειγμάτων έγινε ακολουθώντας τις διαδικασίες API (API Spec 10), οι οποίες απαιτούν υψηλή ταχύτητα αναμίξεως. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε μίγμα νερού και προσθέτων συμβατικών (fluid 1) και μίγμα νερού και προσθέτων δημιουργίας ελαστικού τσιμέντου (fluid 2) (βλ. **πίνακα 9.1**). Αναλυτικότερα, ζυγίστηκαν 40g τσιμέντου, τα οποία αναμίχθηκαν σε πλανητικό μίξερ με 17,6g υγρού (είτε fluid 1 είτε fluid 2 είτε νερού). Αρχικά, τοποθετήθηκε το υγρό το οποίο αναδεύτηκε στις 4000RPM για 15s. Στη συνέχεια, προστέθηκε το τσιμέντο στο υγρό και αναδεύτηκε η πάστα για 35s στις 12000RPM. Κατόπιν, οι πολτοί τσιμέντου σκληρύνθηκαν σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

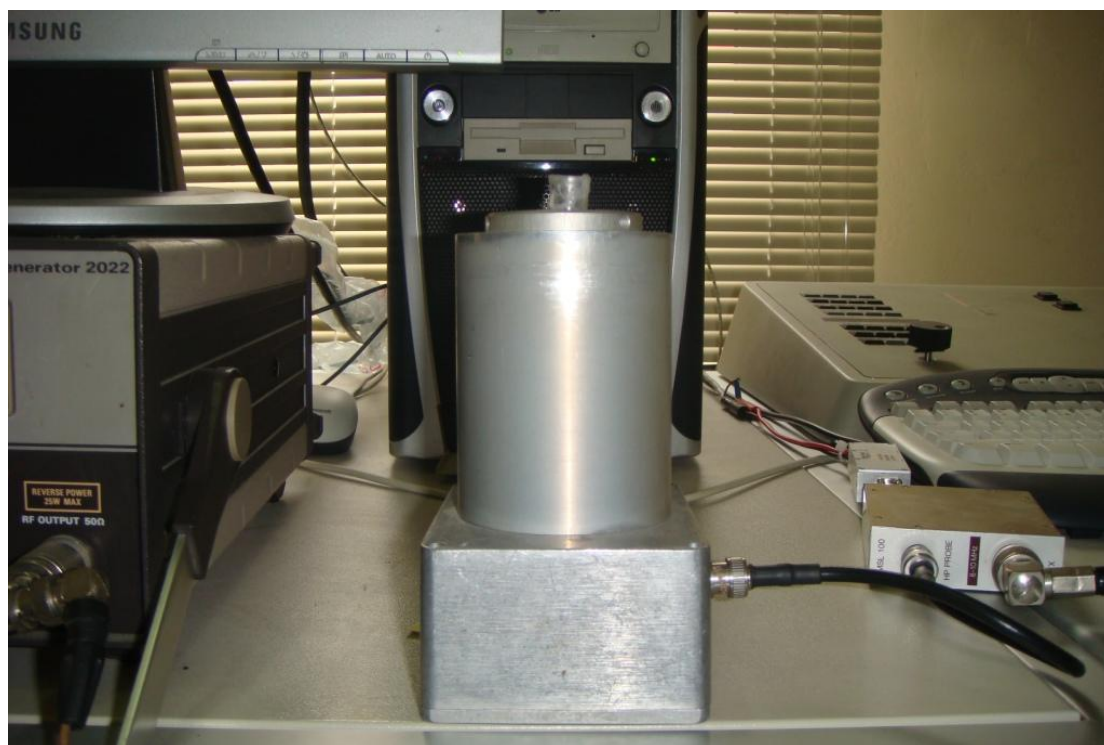
## **9.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το δείγμα τοποθετείται εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου (βλ. **εικόνα 9.2(β)**) και ακτινοβολείται με υψηλής έντασης ραδιοφωνικούς (Radio Frequency – RF) παλμούς διάρκειας 1 – 50μs σε εύρος συχνοτήτων τέτοιο, ώστε οι πυρήνες των ατόμων να διεγερθούν από μία χαμηλή ενεργειακή στάθμη σε μία υψηλή. Όταν σταματήσει η εκπομπή των RF παλμών, οι πυρήνες επιστρέφουν στην αρχική κατάσταση τους, δηλαδή υφίστανται εφησυχασμό, και ο δέκτης δέχεται ένα ασθενές RF σήμα, καθώς το δείγμα εκπέμπει ενέργεια. Το σήμα ενισχύεται με κατάλληλο ηλεκτρονικό εξοπλισμό και αναλύεται, ώστε να παρέχει πληροφορίες για τη δομή και τη σύνθεση του δείγματος (Κατσιώτης, 2009).

Η φορητή μονάδα NMR, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τα εν λόγω πειράματα, περιλαμβάνει ένα σύγχρονο state-of-the-art φασματόμετρο. Επιλέχθηκαν οι πλέον κατάλληλες ηλεκτρονικές μονάδες, οι οποίες καλύπτουν το φάσμα συχνοτήτων 5-800MHz και πληρούν τις προδιαγραφές ενός σύγχρονου φασματόμετρου NMR στερεής κατάστασης. Οι επιμέρους μονάδες συνδέονται με το βέλτιστο τρόπο με στόχο τη φορητότητα της τελικής συσκευής. Ο σχεδιασμός βασίστηκε στην **εικόνα 9.2 (α)**:



*Εικόνα 9.2 (α): Σχηματική Αναπαράσταση του πειραματικού φασματομέτρου NMR (Φαρδής, 2013)*

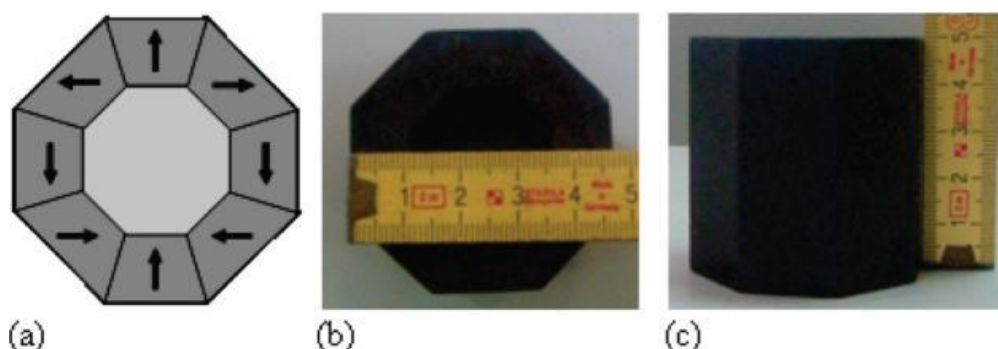


*Εικόνα 9.2(β) : Μαγνήτης φασματομέτρου*

Πιο αναλυτικά, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορείς NMR χρησιμοποιώντας Parafilm, ώστε να αποτραπεί η απώλεια υγρασίας και η ξήρανση. Η παρασκευή των δειγμάτων του τσιμέντου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τον λόγο υγρού προς τσιμέντο (w/c) ίσο με 0,44

κατά βάρος. Οι διαστάσεις των δειγμάτων ήταν 9mm σε διάμετρο και 30mm σε ύψος. Η τοποθέτηση των δειγμάτων στο φασματομέτρο έγινε σχεδόν αμέσως μετά την ανάμιξη.

Τα πειράματα  $^1\text{H}$  NMR του χρόνου αποκατάστασης σπιν -πλέγματος  $T_1$  πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα μόνιμο κυλινδρικό μαγνήτη Halbach, με τη βοήθεια του οποίου μετρήθηκε το πορώδες. Πιο συγκεκριμένα, ο μαγνήτης Halbach είναι ένας κύλινδρος που αποτελείται από μια διάταξη σιδηρομαγνητικών υλικών και παράγει ένα μαγνητικό πεδίο, το οποίο περιορίζεται εξ ολοκλήρου μέσα στον κύλινδρο. Επιπλέον, ο μαγνήτης Halbach αποτελείται από οκτώ μόνιμους μαγνήτες (όπως φαίνεται στην **εικόνα 9.2 (γ)**), οι οποίοι συνδυάζονται κατάλληλα προκειμένου να δημιουργήσουν ένα μαγνήτη ύψους 50mm με εσωτερική διάμετρο 26mm και εξωτερική 47mm. Το πεδίο στο κέντρο του μαγνήτη είναι ίσο με 0,29 T και αντιστοιχεί σε συχνότητα συντονισμού πρωτονίων ίση με 12,17MHz. Τέλος, ο μαγνήτης παρουσιάζει βαθμίδα μαγνητικού πεδίου ίση με  $G=1,03 \text{ T m}^{-1}$  και μεταφέρεται εύκολα λόγω του μικρού μεγέθους και βάρους του.



**Εικόνα 9.2 (γ) :** (α) Διάγραμμα του μόνιμου μαγνήτη Halbach με τα βέλη που δείχνουν την κατεύθυνση της μαγνήτισης. (b,c) φωτογραφίες του μόνιμου μαγνήτη (Karakosta et al., 2010)

Ο χρόνος αποκατάστασης σπιν -πλέγματος  $T_1$  μετρήθηκε με την τυπική παλμοσειρά  $[(\pi/2)-t-(\pi/2)-\tau-(\pi)]$  και με τον ενδιάμεσο χρόνο καθυστέρησης  $t$ , να κυμαίνεται από 50μs μέχρι 3s. Στην αρχή της ενυδάτωσης ο μηχανισμός αποκατάστασης σπιν- πλέγματος είναι μονοεκθετικός, όμως με την πάροδο του χρόνου η διαδικασία της ενυδάτωσης αποκτά πολύεκθετική συμπεριφορά, η οποία αναλύεται με αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace.

Η αριθμητική επίλυση του αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace για τις καμπύλες αποκατάστασης  $^1\text{H}$  NMR πραγματοποιήθηκε με τον αλγόριθμο Contin, που θεσπίστηκε από τον Provencher (Provencher, 1982), και ο οποίος προσαρμόστηκε σε εφαρμογή Matlab (Karakosta et

al., 2010). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και η διαδικασία της ενυδάτωσης καταγράφηκε για 28 ημέρες, με τα χρονικά διαστήματα μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων να κυμαίνονται από λεπτά έως και πολλές ώρες.

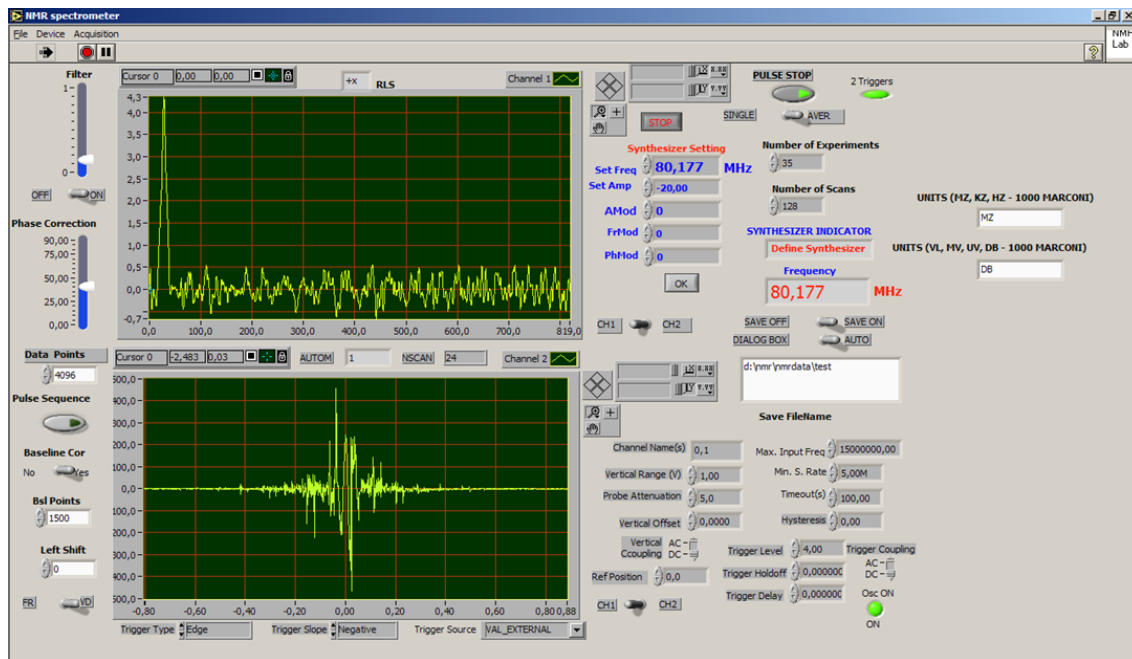
Για τις ανάγκες του NMR χρησιμοποιείται λογισμικό σε περιβάλλον LABVIEW 10 με τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά:

1. Το λογισμικό είναι φιλικό προς το χρήστη και επιτρέπει την εύκολη προσαρμογή όλων των παραμέτρων που σχετίζονται με τη διαδικασία μέτρησης.
2. Το λογισμικό παρέχει ένα πρόγραμμα επεξεργασίας των ακολουθιών παλμών που χρησιμοποιούνται στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό.
3. Το λογισμικό έχει τη δυνατότητα εφαρμογής ψηφιακών φίλτρων και μετατόπισης της φάσης των σημάτων NMR.
4. Παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής και αποθήκευσης του σήματος. Εφαρμογή γρήγορου μετασχηματισμού Fourier (FFT) και βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο (signal to noise ratio) με αυτοματοποιημένη άθροιση σημάτων.

### **Αναλυτική περιγραφή του Λογισμικού NMR**

Στην **εικόνα 9.2 (δ)** δίνεται η αρχική οθόνη του λογισμικού NMR. Το γραφικό αυτό περιβάλλον αποτελείται από:

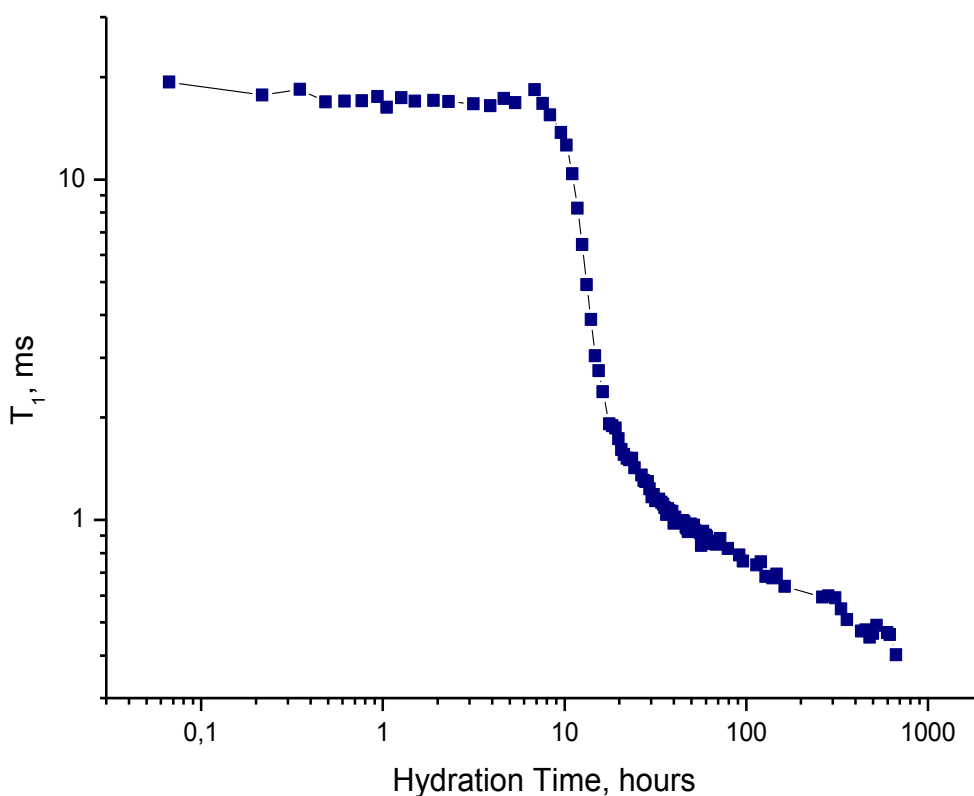
1. μια γραμμή εργασιών με τρεις επιλογές (FILE, DEVICE, ACQUISITION)
2. δύο παράθυρα γραφημάτων, το πάνω για την παρουσίαση του σήματος και το κάτω για την εμφάνιση του μετασχηματισμού Fourier
3. ένα σύνολο από κομβία ελέγχου των πειραματικών παραμέτρων



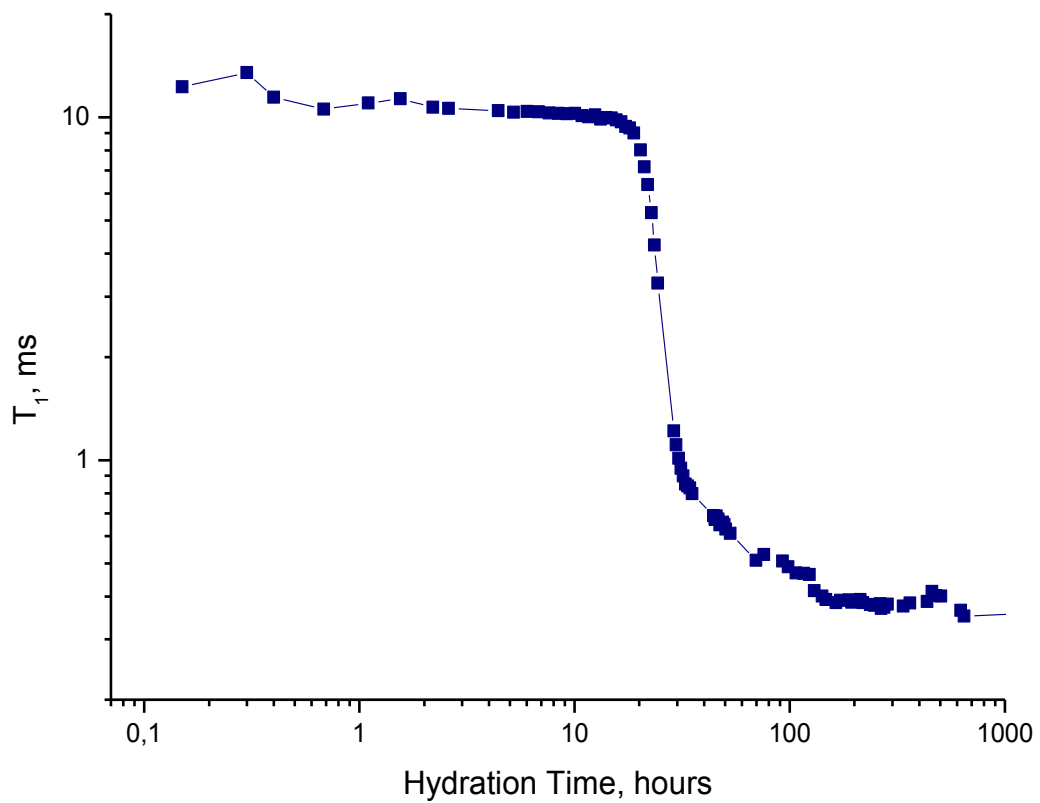
*Εικόνα 9.2 (δ) : Η αρχική οθόνη του προγράμματος NMR. Φαίνεται η γραμμή εργασιών, τα δύο παράθυρα γραφήματος και όλα τα εργαλεία ελέγχου των πειραματικών παραμέτρων*

### 9.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

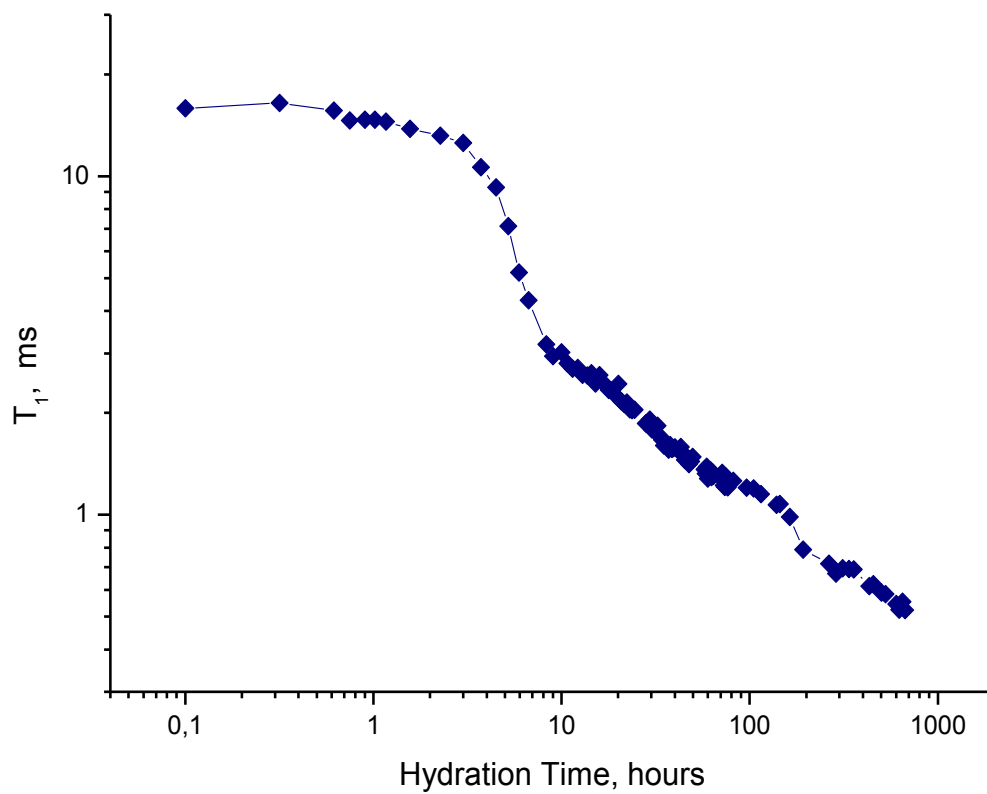
Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεων NMR που ελήφθησαν (εικόνα 9.3 (α), εικόνα 9.3 (β), εικόνα 9.3 (γ), εικόνα 9.3 (δ), εικόνα 9.3 (ε), εικόνα 9.3 (στ)).



**Εικόνα 9.3 (α):** Μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$  συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για το Sample 1-συμβατικό τσιμέντο (έως και 28 μέρες από την ενυδάτωση). Παρατηρείται περίοδος αδράνειας έως και 10 ώρες από την ενυδάτωση, περίοδος επιτάχυνσης από τις 10 ώρες έως και μία μέρα μετά την ενυδάτωση και η περίοδος διάχυσης ή επιβράδυνσης η οποία ξεκινάει από τη μία μέρα περίπου.

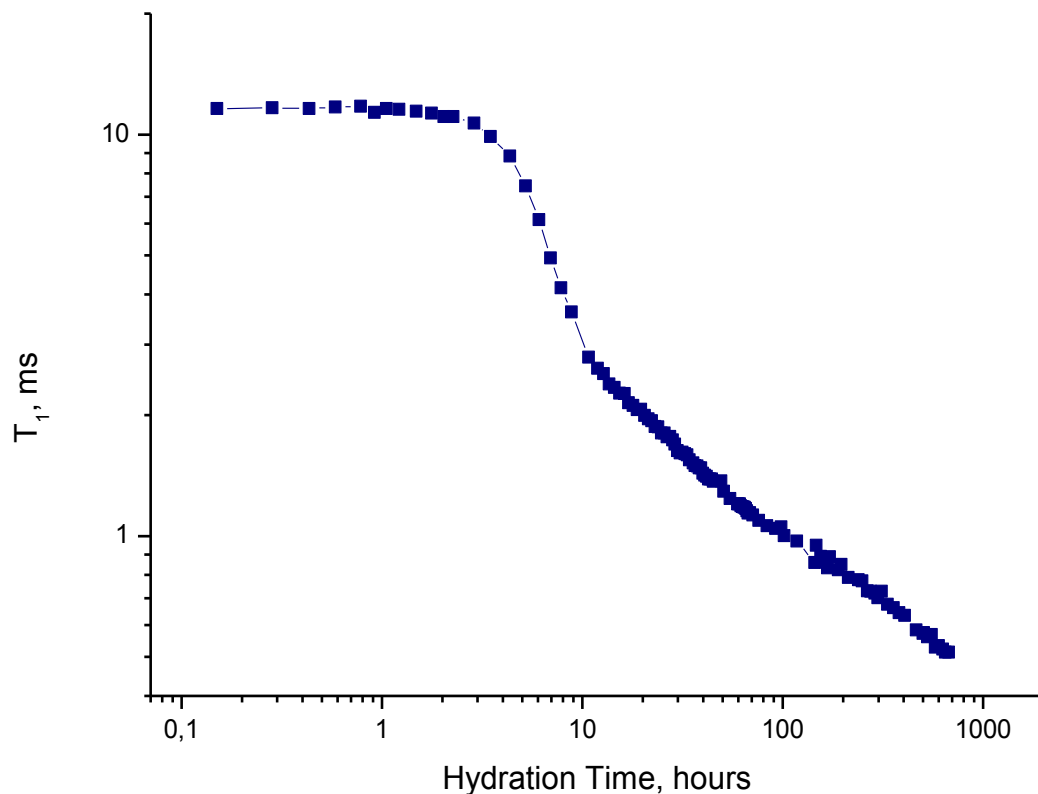


**Εικόνα 9.3 (β):** Μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$  συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για το Sample 2 - ελαστικό τσιμέντο (έως και 28 μέρες από την ενυδάτωση). Παρατηρείται σχετικά μεγάλη περίοδος αδράνειας έως και 20 ώρες από την ενυδάτωση, περίοδος επιτάχυνσης από τις 20 ώρες έως και 2,5 ημέρες μετά την ενυδάτωση και η περίοδος διάχυσης ή επιβράδυνσης η οποία ξεκινάει από τις 2,5 ημέρες περίπου.



**Εικόνα 9.3 (γ):** Μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$  συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για το Sample 3 (απλό τσιμέντο G και νερό - έως και 28 μέρες από την ενυδάτωση). Παρατηρείται περίοδος αδράνειας έως και 7 ώρες από την ενυδάτωση, περίοδος επιτάχυνσης από τις 7 ώρες έως και 10 ώρες περίπου μετά την ενυδάτωση και η περίοδος διάχυσης ή επιβράδυνσης η οποία ξεκινάει από τις 10 ώρες περίπου.



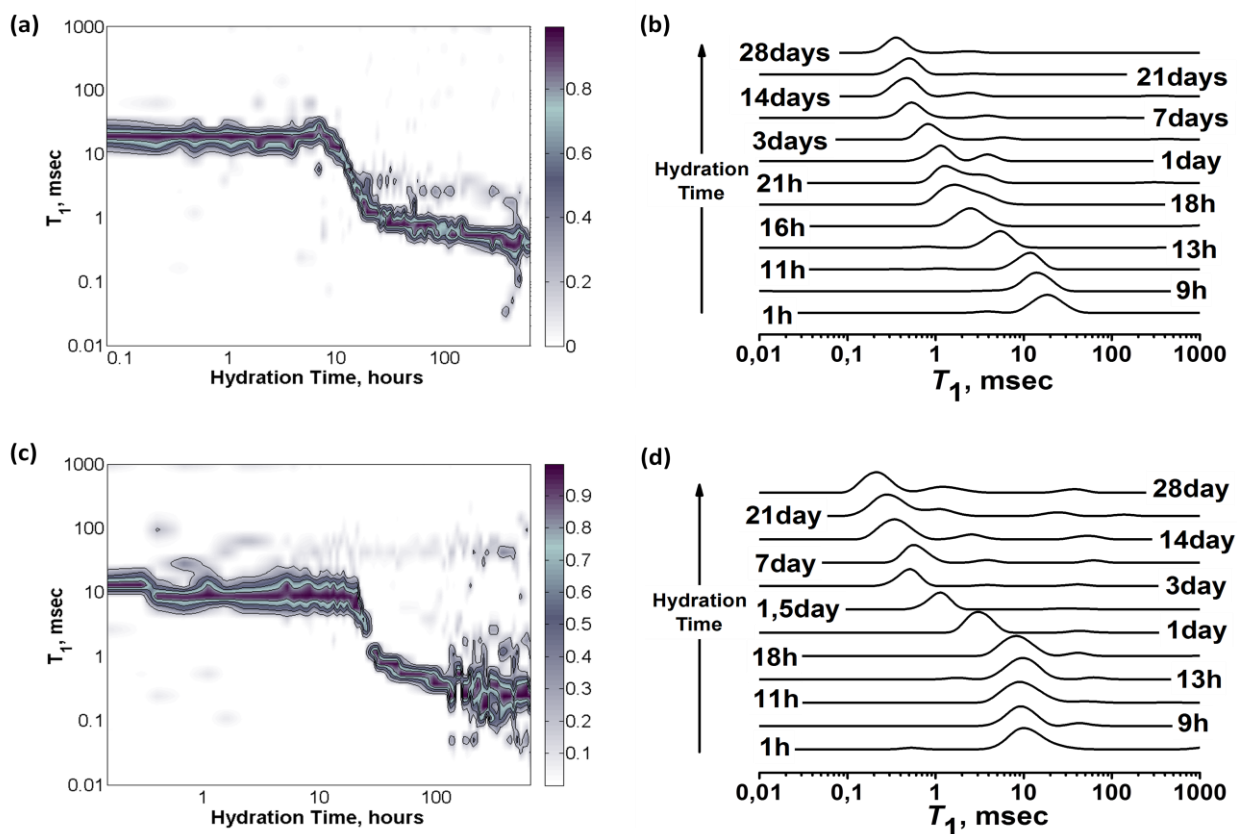


**Εικόνα 9.3 (δ):** Μεταβολή του χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$  συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για το δείγμα 4 (απλό τσιμέντο G με ελαστομερή και νερό -έως και 28 μέρες από την ενυδάτωση). Παρατηρείται περίοδος αδράνειας έως και 8 ώρες από την ενυδάτωση, περίοδος επιτάχυνσης από τις 8 ώρες έως και 11 ώρες περίπου μετά την ενυδάτωση και η περίοδος διάχυσης ή επιβράδυνσης η οποία ξεκινάει από τις 11 ώρες περίπου.

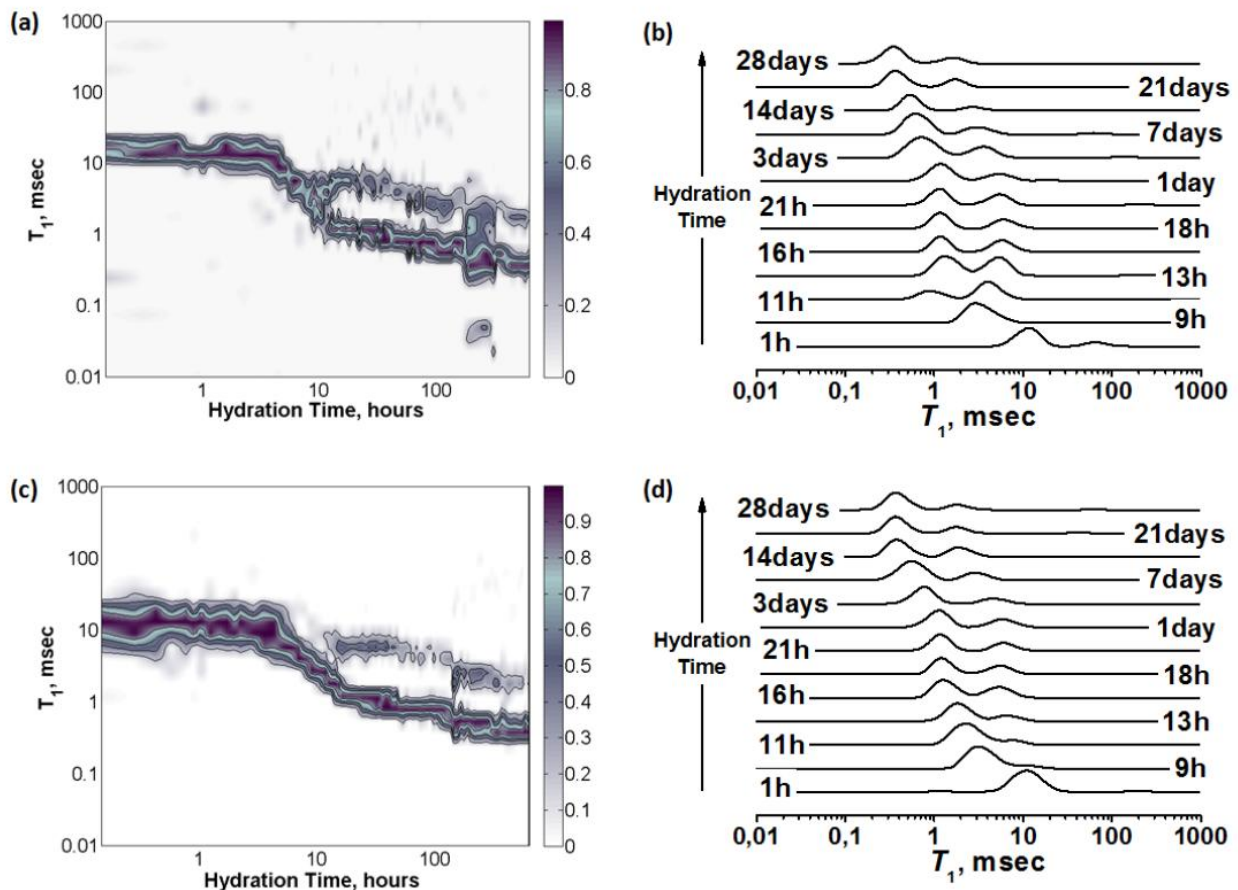
Παρακάτω, παρατίθενται οι επεξεργασμένες μετρήσεις, οι οποίες προέκυψαν από την εξής διαδικασία:

- Τα δεδομένα εισάγονται στη Matlab, η οποία τα επεξεργάζεται με χρήση του αλγορίθμου Contin και επιστρέφει τις στήλες x,y της κατανομής.
- Έπειτα, τα δεδομένα που επέστρεψε η Matlab τοποθετούνται σε διάγραμμα χρησιμοποιώντας το λογισμικό origin, όπως φαίνεται στις εικόνες 9.3 (ε)-(b,d) και 9.3 (στ)-(b,d).
- Στη συνέχεια, έχοντας πλέον τα δεδομένα x,y και την κατανομή, χρησιμοποιείται εκ νέου η Matlab προκειμένου να επιστρέψει διάγραμμα με τη χρονική εξέλιξη του  $T_1$  χρησιμοποιώντας inverse Laplace (βλ. εικόνες 9.3 (ε)-(a,c) και 9.3 (στ)-(a,c)).

Συγκεντρωτικά, ο μηχανισμός αποκατάστασης  $T_{1,2}$  αναλύεται με τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace για να προκύψουν οι  $T_{1,2}$  κατανομές, οι οποίες αντιστοιχούν στις κατανομές των πόρων των υλικών. Η αριθμητική επίλυση του αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace για τις καμπύλες αποκατάστασης  $^1\text{H}$  NMR μπορεί να πραγματοποιηθεί με τον αλγόριθμο CONTIN, ο οποίος για την συσκευή ΣΥΝ-ΦΟΡ - όπου γίνεται η καταγραφή του σήματος του NMR - έχει προσαρμοστεί σε εφαρμογή Matlab.



**Εικόνα 9.3 (ε):** Χρονική εξέλιξη  $T_1$  και  $T_2$  κατανομές συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για Sample 1 (a,b) και Sample 2 (c, d)



**Εικόνα 9.3 (στ):** Χρονική εξέλιξη  $T_1$  και  $T_2$  κατανομές συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για Sample 3 (a,b) και Sample 4 (c, d)

## 9.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ NMR - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 9.4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΙΚΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ (SAMPLE 1 & SAMPLE 2):

Η **εικόνα 9.3 (ε)** δείχνει τη χρονική εξέλιξη του χρόνου αποκατάστασης  $T_1$  για τα δύο δείγματα (συμβατικό και ελαστικό τσιμέντο) συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace.

Παρατηρώντας την εικόνα, διακρίνονται καθαρά οι διαφορετικές χρονικές περίοδοι της διαδικασίας της ενυδάτωσης του τσιμέντου στα δύο δείγματα:

- Η περίοδος αδράνειας, που αφορά μέχρι τις 9-10 ώρες μετά την ανάμιξη για το Sample 1 (συμβατικό τσιμέντο) και περίπου τις 18-20 ώρες για το Sample 2 (ελαστικό τσιμέντο) και όπου ο χρόνος αποκατάστασης  $T_1$  παραμένει σταθερός και στα δύο

δείγματα. Σε αυτήν την περίοδο, ο μηχανισμός αποκατάστασης σπιν- πλέγματος ( $T_1$ ) είναι μονοεκθετικός, όπως φαίνεται και από την **εικόνα 9.3 (ε) - (b,d)**, και αντιστοιχεί σε απλή κατανομή μεγέθους πόρων. Για το συμβατικό τσιμέντο ο χρόνος αποκατάστασης  $T_1$  ξεκινάει από τα 11ms, ενώ για το ελαστικό ξεκινάει από τα 10ms.

- Η περίοδος επιτάχυνσης, κατά την οποία σχηματίζονται τα περισσότερα προϊόντα της ενυδάτωσης. Στο αρχικό στάδιο της περιόδου της επιτάχυνσης, όπου δημιουργείται πήγμα C-S-H, ο μηχανισμός αποκατάστασης σπιν-πλέγματος ( $T_1$ ) είναι επίσης μονοεκθετικός και αντιστοιχεί σε απλή κατανομή μεγέθους πόρων. Στο συμβατικό τσιμέντο η περίοδος επιτάχυνσης ξεκινάει περίπου στις 9 ώρες (**εικόνα 9.3 (ε) - (a)**), ενώ στο ελαστικό περίπου στις 20 ώρες (**εικόνα 9.3 (ε) - (c)**).
- Τέλος, παρατηρείται η περίοδος επιβράδυνσης, η οποία για το συμβατικό τσιμέντο ξεκινάει περίπου από τη μία μέρα (**εικόνα 9.3 (ε) - (a)**), ενώ για το ελαστικό ξεκινάει από τις 2,5 μέρες περίπου (**εικόνα 9.3 (ε) - (c)**).

Όπως φαίνεται στην **εικόνα 9.3 (ε) - (b)**, για το συμβατικό τσιμέντο από τις 18 ώρες μέχρι και τη μία μέρα μετά την ενυδάτωση παρατηρείται ανάπτυξη μιας δεύτερης κορυφής. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη κορυφή έχει μικρό  $T_1 \sim 2\text{ms}$  και θεωρείται ότι οφείλεται στο νερό που βρίσκεται στους πόρους του πηγματος, ενώ η άλλη έχει μεγαλύτερο  $T_1 \sim 6\text{ms}$  και θεωρείται ότι οφείλεται στους μικρούς τριχοειδείς πόρους. Καθώς η ενυδάτωση εξελίσσεται, η πάστα του τσιμέντου αρχίζει να σκληραίνει και παρατηρείται σημαντική πτώση του  $T_1$ , η οποία ενδέχεται να οφείλεται στη μεγάλη αύξηση της επιφάνειας του **πήγματος** σύμφωνα και με τη *σχέση 7.1.5 (γ)*. Ωστόσο, η περίοδος αυτή συνεχίζει να παρουσιάζει μονοεκθετική κατανομή και για τα δύο δείγματα (**εικόνα 9.3 (ε) - (b, d)**).

Ακόμη, στο ελαστικό τσιμέντο παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ένα μικρό peak γύρω στα 45 ms, το οποίο ενδέχεται να οφείλεται στο γεγονός ότι το fluid 2 έχει πολυμερή, ενώ εμφανίζεται μία δεύτερη κορυφή στις 7 ημέρες περίπου. Θα πρέπει ακόμα να αναφερθεί ότι και στο συμβατικό και στο ελαστικό τσιμέντο το  $T_1$  φτάνει σε πολύ χαμηλές τιμές (0,4ms για το συμβατικό και 0,2ms για το ελαστικό τσιμέντο).

#### 9.4.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΜΕ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΜΕ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ (SAMPLE 3 & SAMPLE 4):

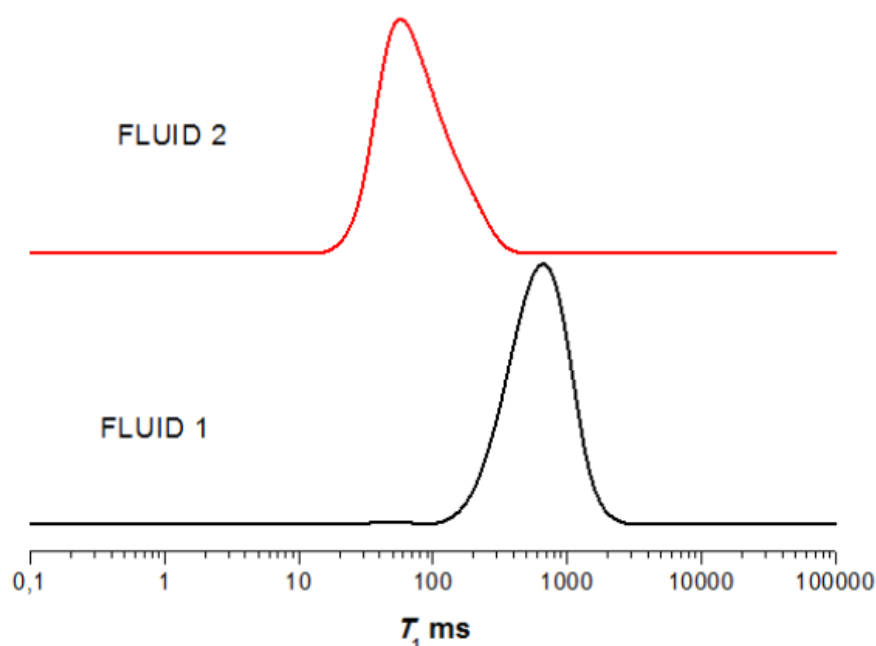
Η **εικόνα 9.3 (στ)** δείχνει τη χρονική εξέλιξη του χρόνου αποκατάστασης  $T_1$  για το δείγμα με νερό (Sample 3) και για το δείγμα με νερό και ελαστομερές (Sample 4) συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης.

Σε αυτήν την εικόνα, διακρίνεται μία εντελώς διαφορετική συμπεριφορά της κατανομής από ότι στις προηγούμενες. Πιο συγκεκριμένα, σχεδόν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος μπορούν να διακριθούν 2 κορυφές (διεκθετική συμπεριφορά). Ακόμη, το  $T_1$  φτάνει σε πολύ χαμηλές τιμές της τάξεως των 0,4-0,5ms και για το sample 3 και για το sample 4. Οι διαφορετικές χρονικές περίοδοι της διαδικασίας της ενυδάτωσης του τσιμέντου, που διακρίνονται σε αυτά τα δείγματα, είναι:

- Η περίοδος αδράνειας, που αφορά μέχρι τις 6-7 ώρες μετά την ανάμιξη για το δείγμα με νερό (Sample 3) και περίπου μέχρι τις 7-8 ώρες για το δείγμα με νερό και ελαστομερές (Sample 4), και όπου ο χρόνος αποκατάστασης  $T_1$  παραμένει σταθερός και στα δυο δείγματα. Για το Sample 3 ο χρόνος αποκατάστασης  $T_1$  ξεκινάει από τα 10,5ms, ενώ για το Sample 4 ξεκινάει από τα 10ms (**εικόνα 9.3 (στ) - (b,d)**).
- Η περίοδος επιτάχυνσης, κατά την οποία σχηματίζονται τα περισσότερα προϊόντα της ενυδάτωσης. Στο δείγμα με νερό η περίοδος επιτάχυνσης ξεκινάει περίπου στις 7 ώρες και διαρκεί μέχρι 10 ώρες (**εικόνα 9.3 (στ) - (a)**), ενώ στο δείγμα με νερό & ελαστομερές ξεκινάει περίπου στις 8 ώρες και διαρκεί μέχρι 11 ώρες περίπου (**εικόνα 9.3 (στ) - (c)**).
- Τέλος, παρατηρείται η περίοδος επιβράδυνσης, η οποία για το δείγμα με νερό ξεκινάει περίπου από τις 10 ώρες (**εικόνα 9.3 (στ) - (a)**), ενώ για το δείγμα με νερό και ελαστομερές ξεκινάει από τις 11 ώρες περίπου (**εικόνα 9.3 (στ) - (c)**). Ακόμη, όπως φαίνεται στην **εικόνα 9.3 (στ) - (b)** και στην **εικόνα 9.3 (στ) - (c)**, το split των κορυφών γίνεται και για το Sample 3 και για το Sample 4 στις 11 ώρες.

Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δειγμάτων του συμβατικού και του ελαστικού τσιμέντου (Sample 1 & Sample 2) και των δειγμάτων με νερό και με νερό & ελαστομερή (Sample 3 & Sample 4) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα ρευστά που χρησιμοποιήθηκαν προφανώς και παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στο σχηματισμό του πορώδους, καθώς πληρώνουν τους πόρους της πάστας του τσιμέντου. Πιο αναλυτικά, όταν χρησιμοποιείται νερό και νερό με

ελαστομερή αντί για ρευστά με πρόσθετα, εμφανίζονται δύο κορυφές στη κατανομή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη νερού δεύτερου τύπου, ο οποίος χαρακτηρίζεται από κινητά μόρια νερού ενσωματωμένα στη φάση C-S-H. Ακόμη, οι δύο κορυφές στην κατανομή υποδεικνύουν την ύπαρξη δεύτερου πορώδους. Συνεπώς, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το βέλτιστο αποτέλεσμα όσον αφορά το "κλείσιμο" του πορώδους επιτυγχάνεται στο ελαστικό τσιμέντο (Sample 2), καθώς το fluid 2 εμποδίζει σε μεγάλο βαθμό την εμφάνιση δεύτερης κορυφής διατηρώντας τον μονοεκθετικό χαρακτήρα του μηχανισμού αποκατάστασης σπιν-πλέγματος ( $T_1$ ).



**Εικόνα 9.4:** Σύγκριση υγρών που χρησιμοποιήθηκαν στο Sample 1 και στο Sample 2 (distribution για fluids)

Τέλος, από την **εικόνα 9.4** καθώς και τα προαναφερθέντα συμπεράσματα μπορεί να παρατηρηθεί αφενός ότι το fluid 1 έχει πολύ μεγάλο  $T_1$  και αφετέρου ότι δεν επηρεάζει σημαντικά τις μετρήσεις πορώδους, σε αντίθεση με το fluid 2, που με  $T_1 \sim 45\text{ms}$  επιδρά καθοριστικά στη διαμόρφωσή του.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ XRD

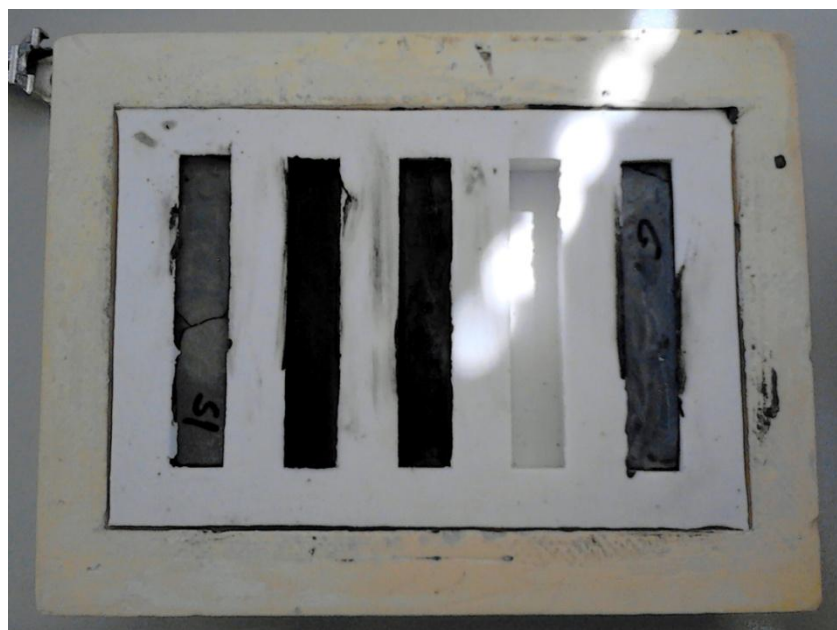
### 10.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Στον **πίνακα 10.1** παρατίθεται η σύσταση των δειγμάτων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα XRD.

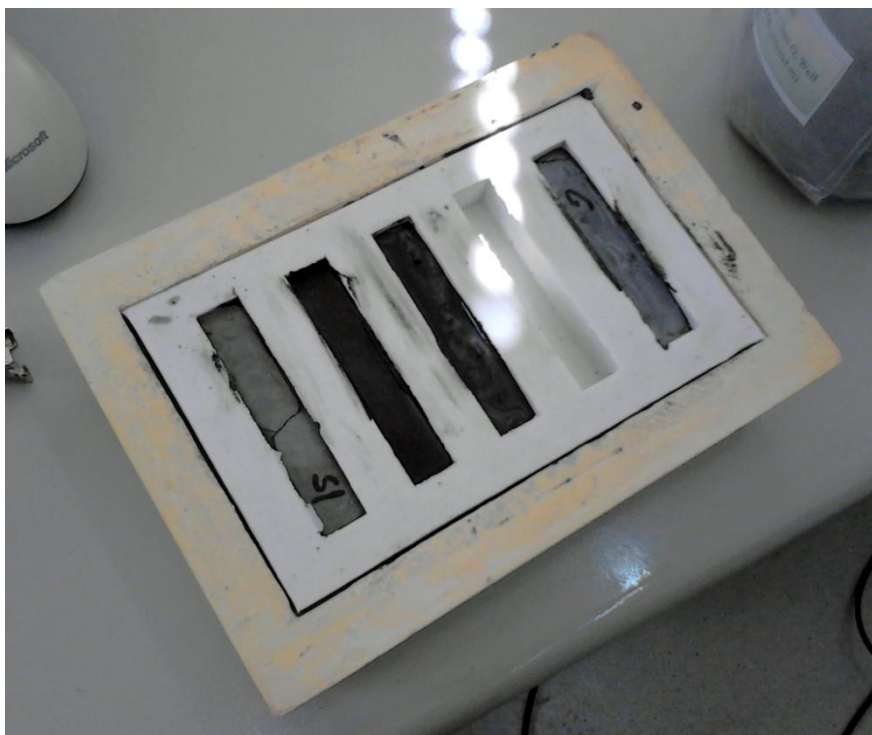
*Πίνακας 10.1: Σύσταση δειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα XRD*

Sample 1		Sample 2	
Cement 1	Fluid 1	Cement 2	Fluid 2
Class G Cement	Water	Class G Cement	Water
-	Halad-344	Well Life 734	D-AIR 3000L
-	HR-4	Microbond -m	Stabilizer 434D
-	CFR-3	-	Latex 2000
-	D-AIR 3000L	-	CFR-3
-	-	-	Halad-344
-	-	-	HR-5
-	-	-	MICROBLOCK

**Παρασκευή δειγμάτων:** Αρχικά, μετρώνται 17,6g υγρού κι έπειτα αυτό τοποθετείται μόνο του στο μίξερ για 15s. Στη συνέχεια, προστίθενται 40g τσιμέντου στο υγρό και συνεχίζεται η ανάμιξη για άλλα 35s. Τέλος, ο πολτός τοποθετείται σε ειδικό καλούπι (βλ. **εικόνες 10.1(α), (β)**) και τα δοκίμια, αφού επικαλυφθούν με μία μεμβράνη, αφήνονται να σκληρύνουν φυσικά.



*Εικόνα 10.1(α): Δοκίμια τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις XRD*



*Εικόνα 10.1(β): Δοκίμια τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις XRD*

Αφού περάσει το απαιτούμενο διάστημα για κάθε δοκίμιο (24, 28, 72 ώρες και μία εβδομάδα αντίστοιχα), αυτό τεμαχίζεται και μέρος του τοποθετείται σε σκεύος από αχάτη προκειμένου να κονιοποιηθεί τόσο, ώστε μετά από κοσκίνισμα να λαμβάνεται υπόλειμμα  $R_{56\mu m} = 0\%$  (Τσουμελέας, 2000). Ακολούθως, η σκόνη που παρήχθη τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα με εφαρμογή πίεσης μέσω ειδικού ύαλου. Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο ειδικός δειγματοφορέας - κυλινδρική μήτρα αποτελείται από υλικό που είναι μη κρυσταλλικό, ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση και να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξης του 1g (Πανόπουλος, 2012).

## **10.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος". Για τα πειράματα περίθλασης ακτίνων - X χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο XRD (X- Ray Diffractometer) γεωμετρίας παρεστίασης Bragg- Brentano. Πιο αναλυτικά, το περιθλασίμετρο αυτό αποτελείται από μία πηγή ακτίνων - X με ακτινοβολία που συνήθως προέρχεται από μία λυχνία Cu, το δειγματοφορέα και τον ανιχνευτή στερεάς κατάστασης (Πανόπουλος, 2012).



Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της μεθόδου κόνεως περιθλασιμέτρου ακτίνων-X, για την οποία απαιτείται κονιοποίηση του δείγματος. Αυτή η κονιοποίηση αποσκοπεί στον προσανατολισμό των μονοκρυσταλλιτών του δείγματος προς όλες τις δυνατές κατευθύνσεις. Έτσι, εξασφαλίζεται η ανάκλαση της δέσμης κατά Bragg για κάθε κρυσταλλογραφικό επίπεδο από μεγάλο αριθμό μονοκρυσταλλιτών (Πανόπουλος, 2012).

Η κρυσταλλογραφική δομή των δειγμάτων του συμβατικού (Sample 1) και του ελαστικού τσιμέντου (Sample 2) προσδιορίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου με τη βοήθεια του περιθλασιμέτρου ακτίνων X Siemens D500 (βλ. **εικόνα 10.2**).

Πιο αναλυτικά, οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασιμέτρου Siemens D500 για όλες τις μετρήσεις είναι οι εξής:

- **Λυχνία:** Χαλκού (Cu)
- **Τάση λυχνίας:** 40kV
- **Ένταση λυχνίας:** 35mA
- **Ταχύτητα γωνιομέτρου:**  $0,03^{\circ} / 2s$
- **Εύρος γωνιών (για το τσιμέντο):**  $2\theta = 5-95^{\circ}$
- **Μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε:** Μέθοδος περιθλασιμέτρου ακτίνων X
- **Περιστροφή:** Ναι



*Εικόνα 10.2: Περιθλασίμετρο Siemens D500 του εργαστηρίου κρυσταλλογραφίας του Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"*

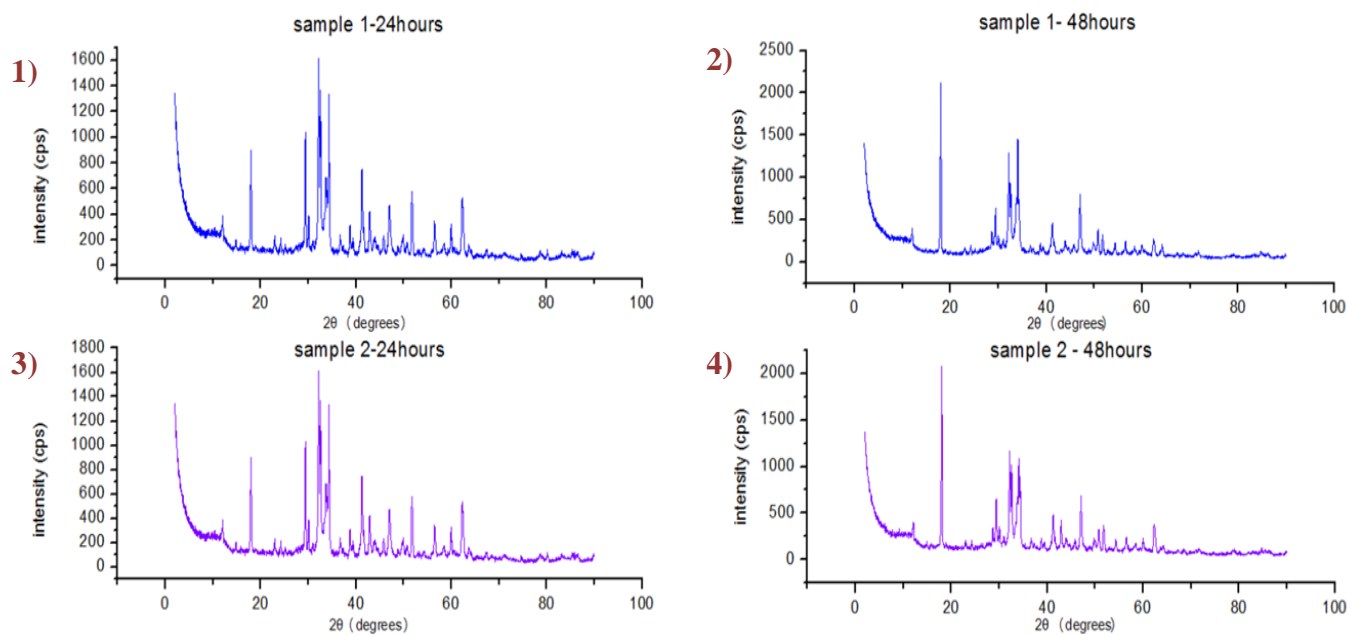
### 10.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Ο δειγματοφορέας, βάθους περίπου 1mm και έκτασης μερικών  $\text{cm}^2$ , τοποθετήθηκε στον ειδικό θάλαμο του περιθλασιμέτρου, όπου ξεκίνησε να περιστρέφεται με σταθερό ρυθμό. Αυτή η περιστροφή του δείγματος στο περιθλασίμετρο αποσκοπεί στο να δημιουργούνται συνεχώς νέες γωνίες πρόσπτωσης των ακτίνων X. Από τις περιθλώμενες ακτίνες, που συλλέγονται από τον ανιχνευτή, παρασκευάζεται το διάγραμμα περίθλασης (Πανόπουλος, 2012). Πρέπει να τονιστεί ότι ο δειγματοφορέας του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου βρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων - X και μάλιστα έτσι, ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου (Κωστάκης, 2005).

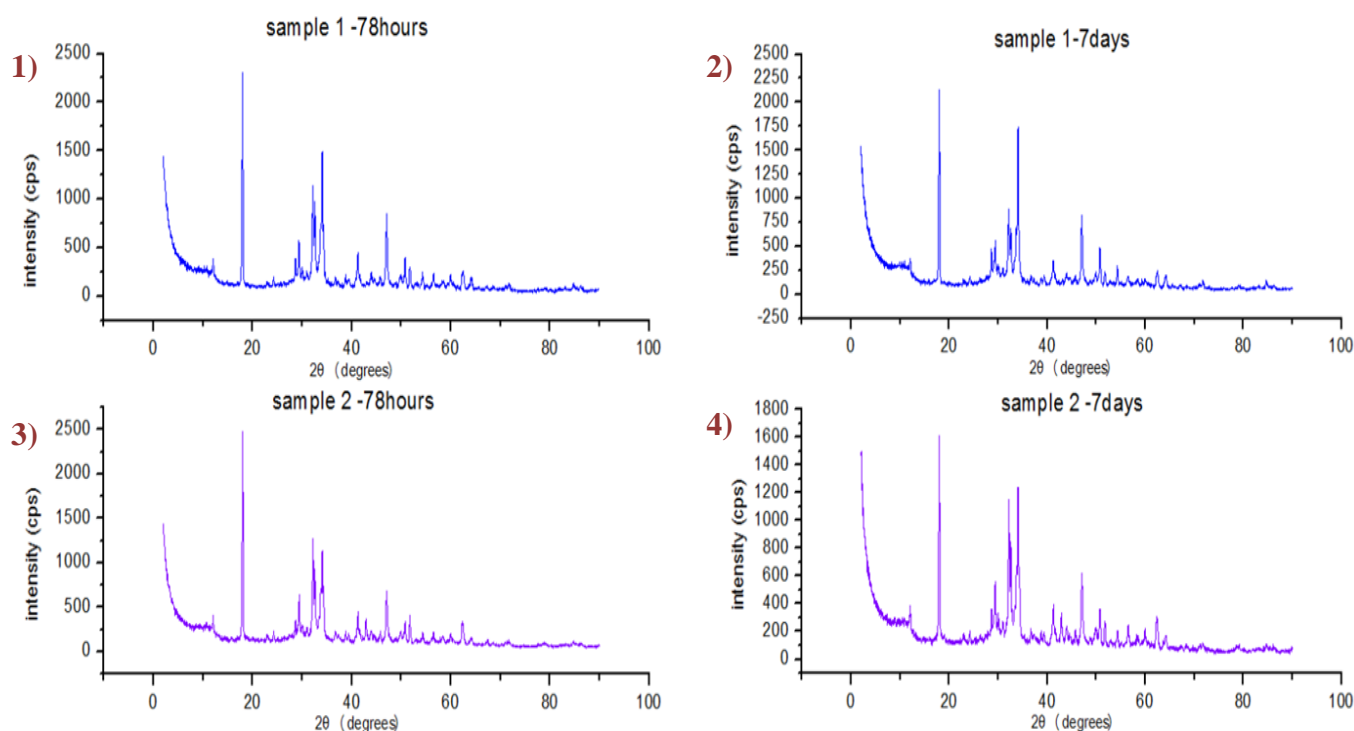
Το κύριο εργαλείο εξαγωγής συμπερασμάτων για την περίθλαση ακτίνων X από κρυστάλλους είναι τα διαγράμματα περίθλασης. Αυτά τα διαγράμματα εμφανίζουν μέγιστα περίθλασης σε θέσεις που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της ακτίνας X και τις μεσοατομικές αποστάσεις. Όσον αφορά την ένταση των μεγίστων, πρέπει να τονιστεί ότι αυτή μεταβάλλεται ανάλογα με το σχήμα της μοναδιαίας κυψελίδας και τα άτομα που την αποτελούν. Επιπρόσθετα, οι θέσεις των ατόμων στους κρυστάλλους προσδιορίζονται από τη χωρική κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, ενώ η θέση και η μορφή των κορυφών σε ένα τέτοιο διάγραμμα αποκαλύπτει την κρυσταλλική δομή (Πανόπουλος, 2012).

### 10.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι κορυφές διαγραμμάτων περίθλασης των πολυκρυσταλλικών ενώσεων διαφοροποιούνται μεταξύ τους από τη μορφή, τη θέση, το εύρος και την έντασή τους. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτά τα στοιχεία εντοπίζονται οι χημικές ενώσεις που περιέχονται στα υλικά. Οι κορυφές που εμφανίζονται στις **εικόνες 10.4 (α) - (1), (2)** και **10.4 (β) - (1), (2)** αντιστοιχούν στο δείγμα συμβατικού τσιμέντου (Sample 1) και χαρακτηρίζονται από οξύτητα και απουσία διαπλάτυνσης, ενώ βρέθηκε ότι αντιστοιχούν σε τρεις ενώσεις. Από την άλλη, οι κορυφές στις **εικόνες 10.4 (α) - (3), (4)** και **10.4 (β) - (3), (4)**, που αφορούν το δείγμα ελαστικού τσιμέντου (Sample 2) και χαρακτηρίζονται επίσης από οξύτητα και απουσία διαπλάτυνσης, βρέθηκαν να αντιστοιχούν σε τέσσερις ενώσεις (Πανόπουλος, 2012).

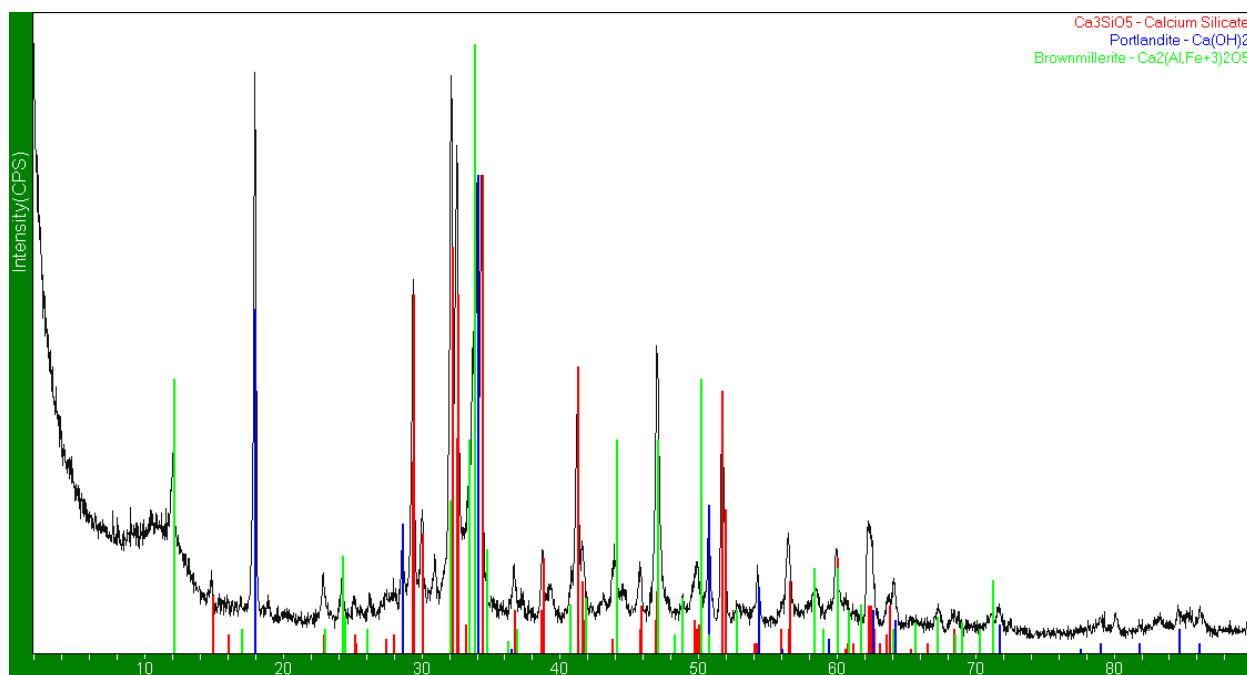


**Εικόνα 10.4 (α):** Διαγράμματα περίθλασης για δείγματα με ενυδάτωση 24 ωρών και διαγράμματα περίθλασης για δείγματα με ενυδάτωση 48 ωρών



**Εικόνα 10.4 (β):** Διαγράμματα περίθλασης για δείγματα με ενυδάτωση 78 ωρών και διαγράμματα περίθλασης για δείγματα με ενυδάτωση 7 ημερών

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται με χρωματική κλίμακα η ταυτοποίηση των ενώσεων που εντοπίστηκαν σε καθένα από τα δύο δείγματα, όπως προέκυψε από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων στο Microsoft Office (βλ. **εικόνα 10.4 (γ)** και **εικόνα 10.4 (δ)**).



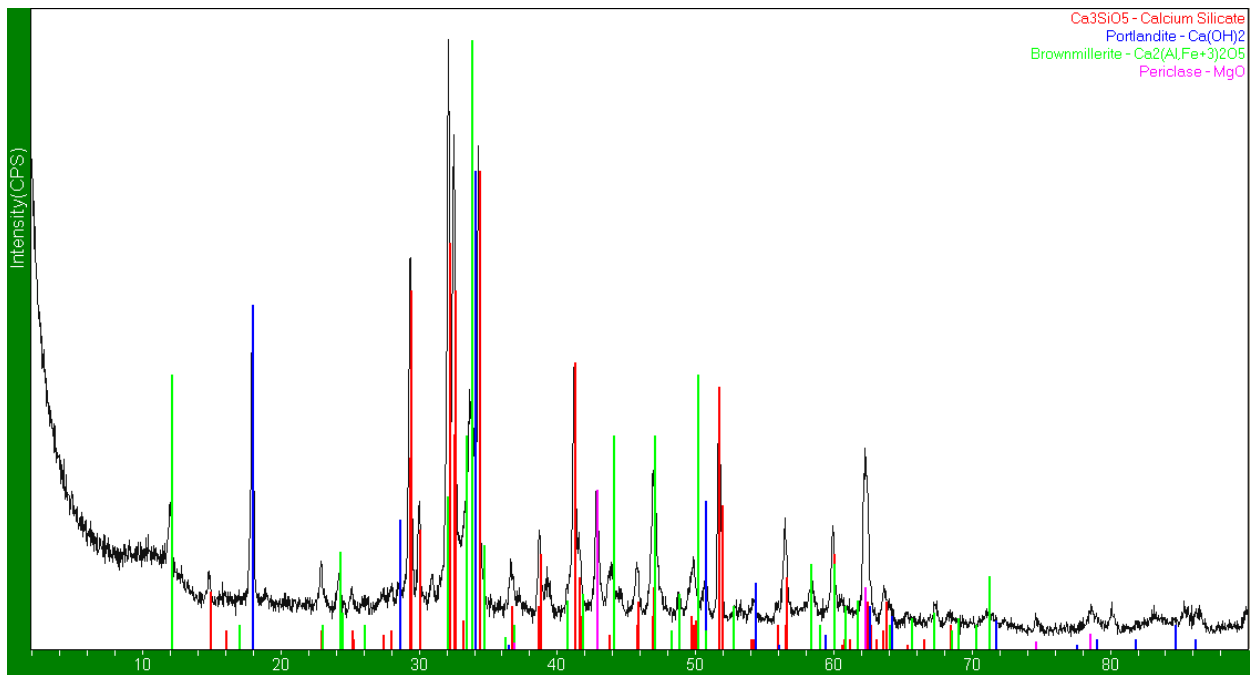
*Εικόνα 10.4 (γ): Διάγραμμα περίθλασης με ταυτοποιημένα συστατικά- Sample-1 (24 ώρες)*

Το Sample-1 περιέχει τις ενώσεις:

**42-0551**   **Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>→Calcium Silicate**

**44-1481**   **Ca(OH)<sub>2</sub>→Portlandite**

**30-0226**   **Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub> O<sub>5</sub>→Brownmillerite**



*Εικόνα 10.4 (δ): Διάγραμμα περίθλασης με ταυτοποιημένα συστατικά- Sample-2 (24 ώρες)*

Το Sample-2 περιέχει τις ενώσεις:

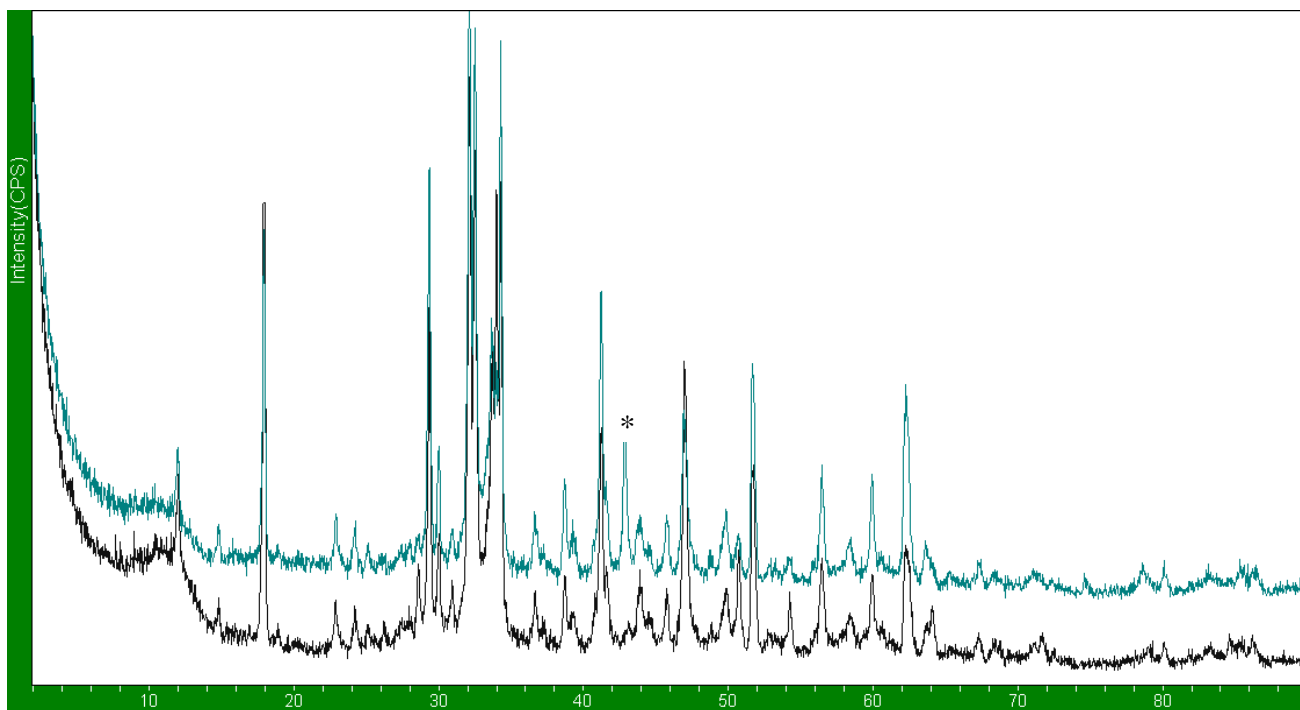
**42-0551**  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \rightarrow \text{Calcium Silicate}$

**44-1481**  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Portlandite}$

**30-0226**  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Brownmillerite}$

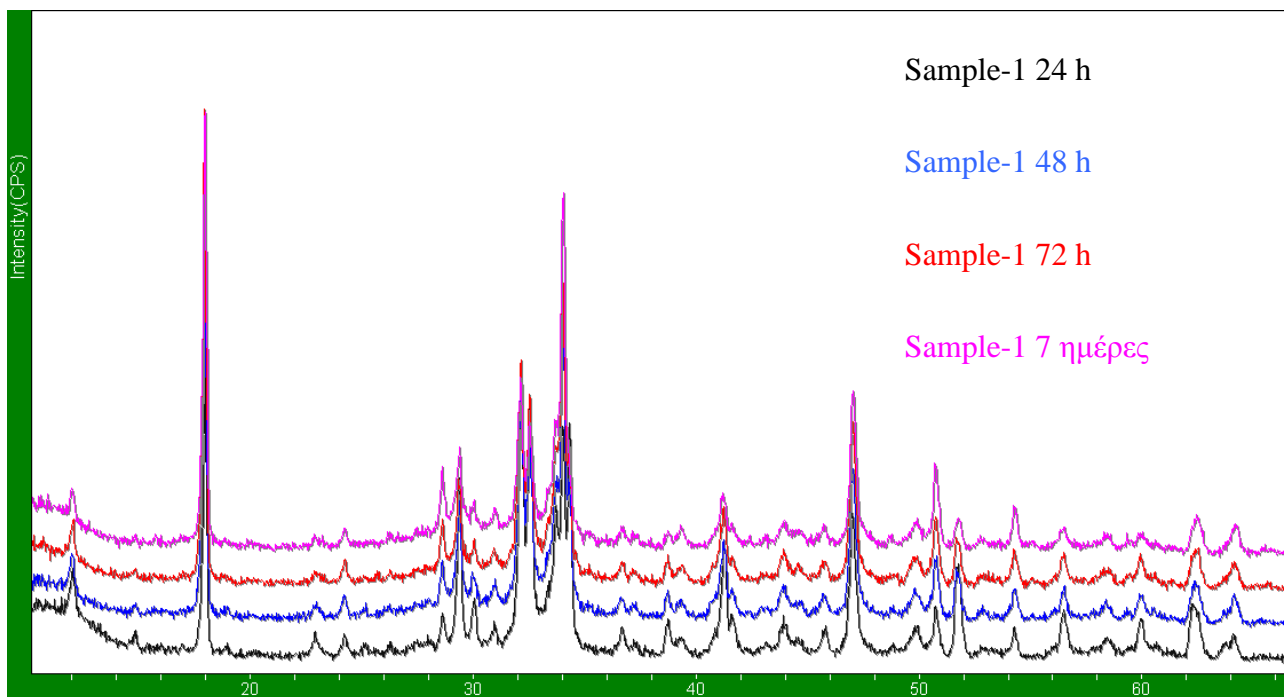
**45-0946**  $\text{MgO} \rightarrow \text{Περίκλαστο} \rightarrow \text{Periclase}$

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων, προκειμένου να αποκτηθεί μία πλήρης εικόνα των μετρήσεων που πάρθηκαν, για το δείγμα συμβατικού και το δείγμα ελαστικού τσιμέντου. Όπως διαφαίνεται στην **εικόνα 10.4 (ε)**, το διάγραμμα περίθλασης του δείγματος ελαστικού τσιμέντου παρουσιάζει μία επιπρόσθετη κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στον περίκλαστο.

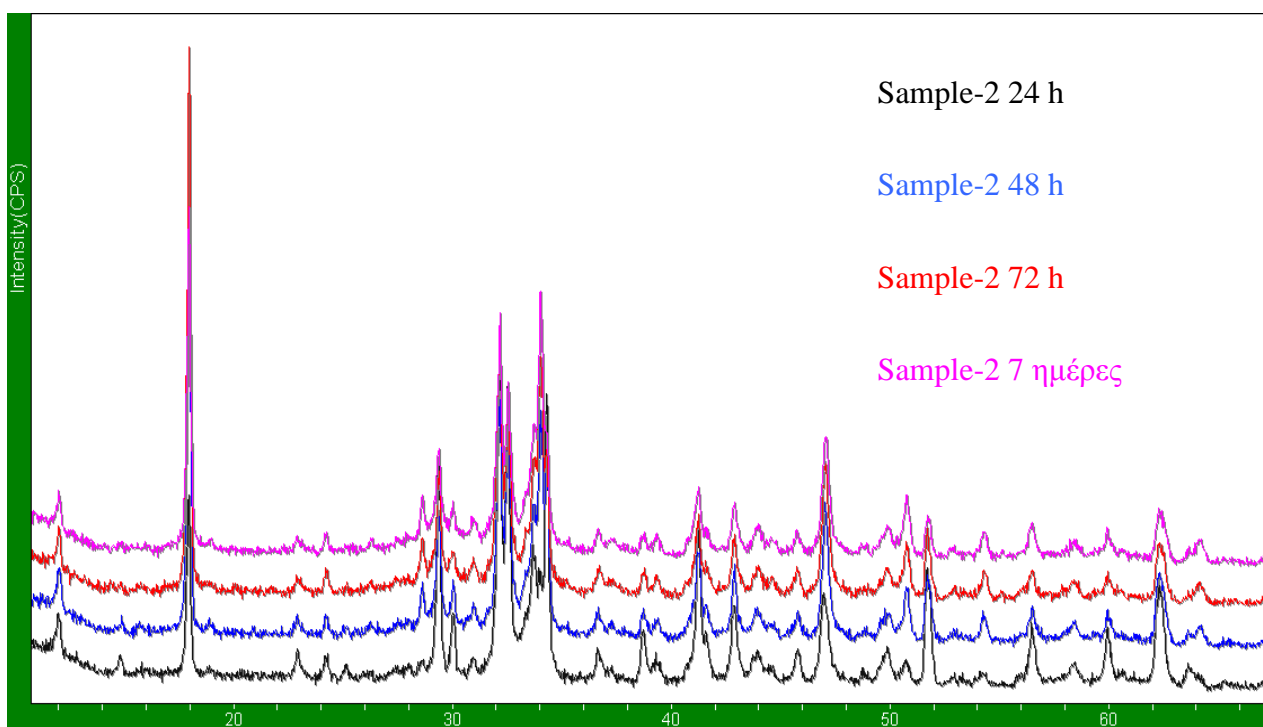


**Εικόνα 10.4 (ε):** Στο Σχήμα το διάγραμμα με τη μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο Sample-1 (24 ώρες) ενώ το διάγραμμα με τη σκούρα πράσινη γραμμή στο Sample-2 (24ώρες). Με αστερίσκο σημειώνεται η κορυφή που προέρχεται από την επιπλέον ένωση του  $MgO$  που υπάρχει στο Sample-2.

Τέλος, στις εικόνες 10.4 (στ) και 10.4 (ζ) αντιπαραβάλλονται οι μετρήσεις που πάρθηκαν από τέσσερα δείγματα του Sample 1 και τέσσερα δείγματα του Sample 2 (για χρόνους ενυδάτωσης 24, 48, 72 ωρών και 7 ημερών). Παρατηρώντας τις δύο εικόνες μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η βασική σύσταση κάθε δείγματος παραμένει αναλλοίωτη στο πέρασμα του χρόνου, καθώς οι κορυφές ταυτίζονται.



**Εικόνα 10.4 (στ):** Διαγράμματα περίθλασης του δείγματος συμβατικού τσιμέντου (Sample 1) για χρόνους ενυδάτωσης 24, 48, 72 ωρών και 7 ημερών. Παρατηρείται ταύτιση των κορυφών



**Εικόνα 10.4 (ζ):** Διαγράμματα περίθλασης του δείγματος ελαστικού τσιμέντου (Sample 2) για χρόνους ενυδάτωσης 24, 48, 72 ωρών και 7 ημερών. Παρατηρείται ταύτιση των κορυφών



## 10.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ XRD

Αρχικά, σύμφωνα με τις μετρήσεις του XRD που ελήφθησαν, επικυρώνεται ότι και τα οκτώ δείγματα είναι από τσιμέντο, καθώς περιέχουν τα τρία βασικά συστατικά του τσιμέντου, το  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και το  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ . Παρατηρείται, όμως, ότι το ελαστικό τσιμέντο (Sample 2) περιείχε και  $\text{MgO}$ , συστατικό το οποίο το διαφοροποιεί από τα τυπικά τσιμέντα και ενδεχομένως να οφείλεται για τη βελτιωμένη μηχανική αντοχή που παρουσίασε το Sample 2.

Έπειτα, αντιπαραβάλλοντας τα διαγράμματα που προκύπτουν από τα δείγματα 24, 48, 72 ωρών και 7 ημερών, μπορεί να παρακολουθηθεί η εξέλιξη της διαδικασίας ενυδάτωσης και να επικυρωθεί πως η κύρια σύσταση παραμένει αναλλοίωτη με τη πάροδο του χρόνου τόσο για το συμβατικό (Sample 1) όσο και για το ελαστικό τσιμέντο (Sample 2).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

## 11.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας τα κύρια σημεία αφενός του θεωρητικού και αφετέρου του πειραματικού μέρους της παρούσης διπλωματικής εργασίας, παρακάτω παρατίθενται τα κυριότερα συμπεράσματα για τα θέματα που μελετήθηκαν.

- ✓ Δεδομένου του κρίσιμου ρόλου που παίζει το στάδιο της τσιμέντωσης σε μία γεώτρηση πετρελαίου, κρίθηκε απαραίτητη η εύρεση ενός βέλτιστου - από μηχανικής άποψης - τύπου τσιμέντου με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Στο πλαίσιο αυτό, κρίθηκε άξιος διερεύνησης ο τύπος του ελαστικού τσιμέντου.
- ✓ Σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ελαστικά τσιμέντα, εξήχθη το συμπέρασμα ότι αυτά εμφανίζουν βελτιωμένη θλιπτική αντοχή σε σχέση με τσιμέντα που περιέχουν μικρότερο ποσοστό πολυμερών. Ακόμη, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία, με αντίστοιχα που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε ότι όλα εμφανίζουν μια αντίστοιχη λογαριθμική συμπεριφορά αύξησης της αντοχής με τον χρόνο, η οποία αποτελεί ένδειξη της αξιοπιστίας τους.
- ✓ Υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ του πορώδους του σκυροδέματος και της αντοχής του. Για αυτό μελετήθηκε λεπτομερώς η ανάπτυξη του πορώδους διαφορετικών δειγμάτων με πειράματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, τα οποία μάλιστα αποτελούν από τις πρώτες μετρήσεις  $^1\text{H}$  NMR σε τσιμέντα γεωτρήσεων υδρογονανθράκων.
- ✓ Με το NMR παρατηρήθηκε ότι το δείγμα με τα περισσότερα πολυμερή (τόσο στο τσιμέντο όσο και στο ρευστό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη) - δείγμα ελαστικού τσιμέντου - εμφάνισε σε μεταγενέστερο χρόνο τις διάφορες χρονικές περιόδους της διαδικασίας ενυδάτωσης του τσιμέντου (περίοδος αδράνειας, περίοδος επιτάχυνσης, περίοδος επιβράδυνσης) σε σχέση με το δείγμα το οποίο είχε λιγότερα πολυμερή. Συνεπώς, παρατηρήθηκε επιβράδυνση της διαδικασίας ενυδάτωσης για την περίπτωση του δείγματος με τα περισσότερα πολυμερή.
- ✓ Με το NMR φάνηκε ότι δεν υπήρχε μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με νερό ως προς την εξέλιξη της διαδικασίας της ενυδάτωσης,

γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η χρήση ρευστών με πολυμερή αντί του νερού κατά την παρασκευή του σκυροδέματος επιδρά σημαντικά στις ιδιότητές του. Αυτό διαφαίνεται και από το ότι τα ρευστά που χρησιμοποιήθηκαν επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στο σχηματισμό του πορώδους πληρώνοντας τους πόρους της πάστας του τσιμέντου. Εν αντιθέσει, όταν χρησιμοποιείται νερό ως ρευστό ανάμιξης παρατηρείται ύπαρξη δεύτερου πορώδους.

- ✓ Ακόμη, από το NMR μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το βέλτιστο αποτέλεσμα για την πλήρωση του πορώδους επιτυγχάνεται στο δείγμα ελαστικού τσιμέντου, ενώ ταυτόχρονα φάνηκε ότι το fluid 2 με τα περισσότερα πολυμερή επηρέασε σε μεγαλύτερο βαθμό τη διαμόρφωση του πορώδους σε σχέση με το fluid 1.
- ✓ Από τα πειράματα XRD προέκυψε ότι στο ελαστικό δείγμα τσιμέντου (Sample 2) υπήρχε εκτός από  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$  και  $\text{MgO}$  στο οποίο μπορεί να θεωρηθεί - πέραν του latex polymer - ότι αποδίδονται οι προαναφερθείσες ξεχωριστές ιδιότητές του.
- ✓ Τέλος, με το XRD επικυρώθηκε πως η κύρια σύσταση παραμένει αναλλοίωτη με το πέρασ του χρόνου, τόσο για το συμβατικό (Sample 1) όσο και για το ελαστικό τσιμέντο (Sample 2).

## 11.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- ✓ Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δοκίμια μόνο δύο διαφορετικών συστάσεων. Προκειμένου, όμως, να βρεθεί ένα μίγμα ελαστικού τσιμέντου με την καλύτερη δυνατή σύσταση, θα πρέπει σε επόμενη έρευνα να παρασκευαστεί μεγαλύτερη ποικιλία δειγμάτων όσον αφορά τη σύσταση τους. Έτσι, με τη διεξαγωγή των κατάλληλων πειραμάτων σε δοκίμια πολλών διαφορετικών συστάσεων, θα μπορέσει να βρεθεί η ιδανική περιεκτικότητα του τσιμέντου σε πολυμερή, ώστε να προκύπτει το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα με το ελάχιστο κόστος, το οποίο είναι και το ζητούμενο για τις πετρελαϊκές εταιρίες.
- ✓ Προκειμένου να υπάρξει μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των δειγμάτων, προτείνεται η εκ νέου λήψη μετρήσεων μονοαξονικής αντοχής με μεγαλύτερο αριθμό δοκιμίων για την κάθε περίπτωση, ώστε να προκύψει κατά αυτόν τον

τρόπο μια στατιστική κατανομή. Από αυτήν την κατανομή θα μπορέσει να εξαχθεί μία μέση τιμή αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων συμβατικού (Sample 1) και ελαστικού (Sample 2) τσιμέντου, η οποία θα είναι πιο ολοκληρωμένη και αξιόπιστη από αυτή που βρέθηκε στην εν λόγω εργασία. Ακόμη, με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσει να μελετηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η εξέλιξη της συμπεριφοράς των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου, πράγμα το οποίο μπορεί να αποτελέσει σημείο αναφοράς για μελλοντικές διεργασίες τσιμέντωσης σε γεωτρήσεις πετρελαίου.

- ✓ Όσον αφορά τις δοκιμές αντοχής σε θλίψη, θα πρέπει να τονιστεί ότι για να υπάρξει πλήρης αποσαφήνιση και κατανόηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου, θα πρέπει να γίνουν δοκιμές σε πολλά δείγματα σε βάθος χρόνου. Σε ένα πρώτο στάδιο, θα πρέπει να γίνουν δοκιμές σε τουλάχιστον 28 δείγματα ίδιας σύστασης (ελαστικού ή συμβατικού τσιμέντου), καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε μία μέρα ενυδάτωσης, ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί με λεπτομέρεια η εξέλιξη της μηχανικής τους συμπεριφοράς. Σε ένα δεύτερο στάδιο, θα πρέπει να ληφθούν μετρήσεις και σε δείγματα ενός και δύο μηνών ενυδάτωσης, ώστε πλέον να υπάρξει μία πλήρης εικόνα της μηχανικής συμπεριφοράς του εκάστοτε δοκιμίου και να μπορέσει να γίνει η ολοκληρωμένη σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων τους.
- ✓ Από τις μετρήσεις των δοκιμών αντοχής σε θλίψη, που πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης, παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε hydration stopping παρουσίασαν ιδιαίτερη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος του hydration stopping ήταν να σταματήσει πλήρως τη διαδικασία της ενυδάτωσης, πράγμα που δεν επετεύχθη βάσει των μετρήσεων. Συνεπώς, τα δοκίμια συνέχισαν μεν να ενυδατώνονται έως έναν βαθμό, δεν έμειναν δε τελείως ανεπηρέαστα από το hydration stopping. Προτείνεται, λοιπόν, περαιτέρω διερεύνηση (μέσω κατάλληλων πειραματικών δοκιμών) της αντίδρασης των δοκιμίων τσιμέντου κατόπιν υποβολής τους σε hydration stopping.
- ✓ Οι μετρήσεις NMR πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερα δείγματα (συμβατικό τσιμέντο (Sample 1), ελαστικό τσιμέντο (Sample 2), τσιμέντο με νερό (Sample 3) και τσιμέντο με ελαστομερή και νερό (Sample 4)). Προτείνεται για μετέπειτα έρευνα, η πραγματοποίηση μετρήσεων NMR για δείγματα ελαστικού τσιμέντου με μεγάλο εύρος περιεκτικότητας σε πολυμερή. Έτσι, θα παρατηρηθεί με λεπτομέρεια ο τρόπος μεταβολής του πορώδους του τσιμέντου με την προσθήκη των πολυμερών και αντιστοίχως θα εντοπιστεί η βέλτιστη

περιεκτικότητα σε πολυμερή, η οποία θα παρέχει οικονομικά την ιδανική μείωση του πορώδους του τσιμέντου.

- ✓ Από τα πειράματα XRD προέκυψαν ορισμένα διαγράμματα που περιγράφουν ποιοτικά - με χρωματική κλίμακα- ποιες ενώσεις περιείχαν τα δείγματα συμβατικού (Sample 1) και ελαστικού (Sample 2) τσιμέντου, τα οποία εξετάστηκαν με χρήση οργάνων NMR και με δοκιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη. Σε ιδανική περίπτωση, οι μετρήσεις XRD θα παρείχαν τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά δεδομένα, πράγμα που δεν έγινε στην εν λόγω εργασία, καθώς τα δείγματα παρασκευάστηκαν χωρίς προσθήκη προτύπου. Δεν μπορούν να προκύψουν, λοιπόν, τα ποσοστά των φάσεων του τσιμέντου με τον τρόπο που ακτινοσκοπήθηκαν τα δείγματα. Προτείνεται, επομένως, σε μεταγενέστερο στάδιο να παρασκευαστούν εκ νέου δείγματα με προσθήκη προτύπου και να ακτινοσκοπηθούν έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει ένας αξιόπιστος ποσοτικός προσδιορισμός και έλεγχος της ορθότητας των ποιοτικών αποτελεσμάτων που ελήφθησαν.
- ✓ Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι ο χαρακτηρισμός ενός τσιμέντου ως ιδανικού για γεωτρήσεις υδρογονανθράκων προκύπτει από την αλληλεπίδραση πολλών διαφορετικών ιδιοτήτων του τσιμέντου, όπως των ρεολογικών, των μηχανικών κ.λ.π. Οπότε, για να εξαχθεί ένα πιο εμπεριστατωμένο συμπέρασμα σχετικά με το εάν τα ελαστικά τσιμέντα αποτελούν την ιδανική λύση για τις γεωτρήσεις υδρογονανθράκων, θα πρέπει πρώτα να πραγματοποιηθούν δοκιμές που να ποσοτικοποιούν αναλυτικά τις ρεολογικές και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε αυτήν την κατεύθυνση, προτείνονται περαιτέρω μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων, όπως της αντοχής των ελαστικών τσιμέντων σε εφελκυσμό, του μέτρου ελαστικότητας, του λόγου Poisson, κ.ο.κ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### 12.1 ΑΓΓΛΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Alilou, V. K., Teshnehlal, M. (2010), "**Prediction of 28-day compressive strength of concrete on the third day using artificial neural networks**", CSC Journals, Kuala Lumpur, Malaysia, International Journal of Engineering (IJE), Vol.3, pp. 565-576.

Blinic, R., Dolinsek, J., Lahajnar, G., Sepe, A., Zupancic, I., Zumer, S., Milia, F., Pintar, M. M. (1988a), "**Spin-Lattice Relaxation of Water in Cement Gels**". Z. Naturforsch., 43a, 1026-1038.

Blinic, R., Lahajnar, G., Zumer, S., Pintar, M. M. (1988b), "**NMR Study of the Time Evolution of the Fractal Geometry of Cement Gels**". Phys. Rev. B, 38, 2873-2875.

Blumich, B., Perlo, J., Casanova, F. (2008), "**Mobile Single-Sided NMR**", Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.

Chougnet, A., Audibert-Hayet, A., Moan, M., Licolier, E., Guichard, B. (2009), "**Cement-Polymer Composites for Oilwell Cementing**", Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 64, pp. 583-595.

Curley, R. (2012), "**Energy: Past, Present and Future / Fossil Fuels**", Britannica Educational Publishing in association with Rosen Educational Services, New York, USA

Darbe, R., Gordon, C., Morgan, R. (2008), "**Slurry Design Considerations for Mechanically Enhanced Cement Systems**", paper presented at the 2008 AADE Fluids Conference and Exhibition held at the Wyndam Greenspoint Hotel, Houston, Texas, April 8-9.

Ficker, T. (2008), "**Fractal strength of cement gels and universal dimension of fracture surfaces**", Theoretical and Applied Fracture Mechanics, Vol.50, pp. 167–171

Gallegos, D. P., Munn, K., Smith, D. S., Stermer, D. L. (1987), "**A NMR Technique for the Analysis of Pore Structure: Application to Materials with Well-Defined Pore Structure**". Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 119, pp. 127–140.

Goins, W.C. Jr. (1952), "**How to Combat Circulation Loss**", Oil & Gas J. (June 9), pp 71-74.

Griffith, A.A, (1921), **"The phenomena of rupture and flow in solids"**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Vol. 221, pp. 163-198.

Hasan, M.M, Kabir, A. (2011), **"Prediction of compressive strength of concrete from early age test result"**, paper prepared for presentation at the 4th Annual Paper Meet and 1st Civil Engineering Congress, December 22-24, 2011, Dhaka, Bangladesh.

Iverson, B., Darbe, R., and McMechan, D., Halliburton, (2008), **"Evaluation of Mechanical Properties of Cements"**, paper prepared for presentation at the 42nd US Rock Mechanics Symposium (San Francisco, 2008) and 2nd U.S.-Canada Rock Mechanics Symposium (San Francisco, June 29-July 2, 2008), American Rock Mechanics Association

Jennings, H. M., Bullard, J. W., Thomas, J. J., Andrade, J. E., Chen, J. J., Scherer, G. W. (2008), **"Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste: Correlation to Processing and Properties."** Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.6, pp. 5-29.

Karakosta, E., Lagkaditi, L., ElHardalo, S., Biotaki, A., Kelessidis, V.C., Fardis, F., Papavassiliou, G., (2014), **"Pore Structure Evolution and Strength Development of G-type Elastic Oil Well Cement. A combined  $^1\text{H}$  NMR and Ultrasonic Study"**, submitted to Cement and Concrete Research.

Karakosta, E., Diamantopoulos, G. et al. (2010), **"In Situ Monitoring of Cement Gel Growth Dynamics. Use of a Miniaturized Permanent Halbach Magnet for Precise  $^1\text{H}$  NMR Studies"**, Industrial and Engineering Chemistry Research vol. 49, pp. 613–622.

Kelessidis, V. C., Fraim, M., Fardis, M., Karakosta, E., Diamantopoulos, G., Arkoudeas, P., ElHardalo, S., Lagkaditi, L., Papavassiliou, G. (2014), **"Comprehensive Assessment of Additive and Class G Cement Properties Affecting Rheology, Fluid Loss, Setting Time and Long Term Characteristics of Elastic Cements"**, paper SPE-167731-MS, prepared for SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition, 25-27 February, Vienna, Austria

Laganas, E., Papavassiliou, G., Fardis, M., Leventis, A., Milia, F., Chaniotakis, E., Meletiou, C. (1995), **"Analysis of Complex  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Measurements in Developing Porous Structures: A Study in Hydrating Cement."** Journal of Applied Physics, Vol.77, pp. 3343 -3349.

- Liniers, A. D. (1987), "**Microcracking of concrete under compression and its influence on tensile strength**", Materials and Structures, Vol. 20, pp.111-116.
- Maruyama, I., Igarashi, G. (2010), "**Hydration Model of Portland Cement for Structural Integrity Analysis**", International Symposium on the Ageing Management & Maintenance of Nuclear Power Plants, pp.123-144
- McDonald, P. J., Korb, J.-P., Mitchell, J., Monteilhet, L. (2005), "**Surface Relaxation and Chemical Exchange in Hydrating Cement Pastes: A Two-Dimensional NMR Relaxation Study**". Physical Review E, Vol. 72.
- Milia F., Papavassiliou G., Fardis M., Laganas E., Chaniotakis E., Fragoulis D., and Meletiou C (1994), "**NMR and MRI Studies in Cementitious Materials**", Molecular Physics Reports 6, (1994), p.(97-107)
- Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. (2002), "**Concrete**", 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Nelson, E.B. (1990), "**Well cementing**", Schlumberger Educational Services, Texas
- Nygaard, R. (2010), "**Well Design and Well Integrity**", Institute for Sustainable Energy, Environment and Economy (ISEEE)
- Papavassiliou, G., Milia, F., Fardis, M., Rumm, R., Laganas, E. (1993), "**<sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Imaging of Water Diffusion in Hardened Cement Pastes.**" Journal of the American Ceramic Society. Volume 76, pp. 2109–2111.
- Parcevaux, P. A., Sault, P. H. (1984), "**Cement Shrinkage and Elasticity: A New Approach for a Good Zonal Isolation**", SPE paper 13176.
- Powers, T.C. (1949), "**The non-evaporable water content of hardened portland cement paste: its significance for concrete research and its method of determination**", ASTM Bull. No.158, pp. 68-76.
- Powers, T.C. (1958), "**Structure and physical properties of hardened portland cement paste**", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 41, pp. 1–6.



Provencher, S.W.A (1982), **"Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations."** Computer Physics Communications, Vol.27, pp. 213-227.

Rahman, M.K., Kim, J.J., Al-Majed, A.A., Reda Taha, M.M. (2012), **"Effect of Nanosilica on Cement Hydration under High Temperature and Pressure"**, prepared for 4th International Symposium on Nanotechnology in Construction (Agios Nikolaos, Greece).

Ridha, S., Irawan, S., Ariwahjoedi, B. (2013), **"Strength prediction of Class G oilwell cement during early ages by electrical conductivity"**, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, Vol. 3, pp. 303-311.

Samsuri, A., Subbiah, S.K. (1997), **"Improvement of Blended Cement Characteristics as Possible Alternative for Oil Well Cement"**, Malaysian Science & Technology Congress' 97.

Sayers, C.M., Grenfell, R.L. (1992), **"Ultrasonic propagation through hydrating cements"**, Schlumberger Cambridge Research

Schlumberger, Piot, B. (2009), **"Cement and Cementing : An Old Technique With a Future ?"**, SPE Distinguished Lecturer Program

Schreiner, L. J., Mactavish, J. C., Miljkovic, L., Pintar, M. M., Blinc, R., Lahajnar, G., Lasic, D., Reeves, L. (1985), **"NMR Line Shape-Spin-Lattice Relaxation Correlation Study of Portland Cement Hydration."** Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68, pp. 10–16.

Shahriar, A. (2011), **"Investigation on Rheology of Oil Well Cement Slurries"**, School of Graduate and Postdoctoral Studies, The University Of Western Ontario, PhD thesis.

Shah, S.P., Winter G., (1968), **"Inelastic Behavior and Fracture of Concrete"**, Special Publication, Vol. 20, pp. 5-28.

Vidick, B. (1989), **"Critical Mixing Parameters for Good Control of Cement Slurry Quality,"** paper SPE 18895.

Wang, P. S., Ferguson, M. M., Eng, G., Bentz, D. P., Ferraris, F., Clifton, J. R. (1998), **"<sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Portland Cement: Molecular Diffusion of Water Studied by Spin Relaxation and Relaxation Time-Weighted Imaging."** Journal of Material Science, Vol. 33, pp. 3065-3071.

Wray, B., Bedford D., Leotaud L., Hunter B. (2009a), **"The Application of High-Density Elastic Cements to Solve HPHT Challenges in South Texas: The Success Story"**, paper SPE-122762-MS, presented at the 2009 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, La., 4–7 October.

Wray, B., Bedford, D., Leotaud, L., and Hunter B. (2009b), **"Case studies: High-density elastic cements applied to solve HPHT challenges in South Texas "**, Drilling Contractor 2009.

Zheng, M., Zheng, X., Luo, Z.J. (1992), **"Fracture strength of brittle porous materials"**, International Journal of Fracture, Vol.58, pp. R.51-R55.

## **12.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Αγιουτάντης, Ζ. (2010), **"Στοιχεία Γεωμηχανικής- Μηχανική Πετρωμάτων"** Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα.

Βαρότσης, Ν. (2012), **"Μηχανική Ταμιευτήρων"**, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Βαρότσης, Ν. (2013), **"Εκμετάλλευση Ταμιευτήρων"**, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Γαγάνης, Β. (2013), **"Τεχνική γεωτρήσεων"**, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Κατσιώτης, Μ. Σ. (2009), **"Μελέτη του πορώδους νανοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν Τιτανία με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων"**, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα

Κελεσίδης, Β. Χ. (2009), **"Τεχνική Γεωτρήσεων"**, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Κοκκίνη, Μ. (2011), **"Αξιοποίηση του βιομηχανικού παραπροϊόντος (CBPD) στην παραγωγική διαδικασία δομικών στοιχείων – σύνθεση, μηχανικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα"**, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα

Κυριακόπουλος, Β. (2012), **"Σχέση αντοχής σκυροδέματος σε θλίψη και κάμψη για ασβεστολιθικά αδρανή Αττικής"**, Διπλωματική Εργασία (μεταπτυχιακού), Ε.Μ.Π., Αθήνα

Κωστάκης, Ν. (2005), σημειώσεις για το μάθημα **"Γενική Ορυκτολογία"**, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μερτίκας, Σ. (2012), σημειώσεις για το μάθημα **"Τεχνική Γεωδαισία"**, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Πανόπουλος, Ν. (2012), **"Φασματοσκοπικές μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε συστήματα περοβσκιτών μαγγανίου κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης"**, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα

Παπαβασιλείου, Γ. (2014), Διευθυντής του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών Φυσικοχημικών Διεργασιών Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων (ΠΠΥΦΔΝΜ) του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Επικεφαλής του εργαστηρίου Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Τομέα Υλικών, **Προσωπική επικοινωνία**

Πασαδάκης, Ν., (2010), **"Ορυκτά καύσιμα"**, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Τσακαλάκης, Κ., **"Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος"**, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα 2010

Τσίμας, Σ., Τσιβιλής, Σ. (1999), **"Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου"**, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Τσουμελέας, Χ. (2000), **"Διερεύνηση της Δυνατότητας Αυξημένης Χρήσης Pet-coke ως Καυσίμου σε Περιστροφικές Καμίνους Παραγωγής Κλίνκερ"**, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα

ΠΕΝΕΔ (2013), **"Κινητική ενυδάτωσης και μορφολογία μικροδομής συνήθους και εμπλουτισμένου με προσθετικά (σύνθετου) τσιμέντου"**, Τελική έκθεση προόδου υποέργου, Υπεύθυνος Φορέας: ΕΚΕΦΕ 'ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ', Τομέας: 3.2

Φαρδής, Μ. (2013), **"Εισαγωγή στον παλμικό πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR)"**  
Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών Φυσικοχημικών Διεργασιών Νανοτεχνολογίας &  
Μικροσυστημάτων

### 12.3 ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΩΝ

BBC (2013), **"Generating electricity"**,  
[http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/aqa\\_pre\\_2011/energy/mainselectricityrev7.shtml](http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/aqa_pre_2011/energy/mainselectricityrev7.shtml), τελευταία πρόσβαση στις 21/07/2013

ENERGY (2013), **"Energy Challenges: Why There Isn't an Easy Solution"**,  
<http://www.energy4me.org/energy-facts/energy-challenges/4/>, τελευταία πρόσβαση στις 21/07/2013

PETROLEUM (2013), **"Petroleum – Oil and Natural Gas"**, <http://www.energy4me.org/energy-facts/energy-sources/petroleum/2/>, τελευταία πρόσβαση στις 21/07/2013

ACCESS (2013), Bensted, J. (1992), **"Class G and H basic oilwell cements"**,  
<http://www.accessmylibrary.com/article-1G1-12420301/class-g-and-h.html>, τελευταία πρόσβαση στις 21/07/2013

PAVE (2013), Portland Cement Association (PCA) (1988), **"Design and Control of Concrete Mixtures"**, <http://www.pavementinteractive.org/article/portland-cement-loss-on-ignition/>, τελευταία πρόσβαση στις 21/07/2013

HALLI (2014), ElastiCem® Cement Data sheet (2008), **"ElastiCem™ Resilient Slurry Systems"**, Halliburton homepage,  
[http://www.halliburton.com/public/cem/contents/Data\\_Sheets/web/H/H04504.pdf](http://www.halliburton.com/public/cem/contents/Data_Sheets/web/H/H04504.pdf), τελευταία πρόσβαση στις 02/05/2014

NTUA (2014), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΓΕΩΔΑΙΣΙΑΣ Δείγματα και Παραδείγματα, **"Ο συμβατικός ρόλος της δορυφορικής αλτιμετρίας"**  
[http://users.ntua.gr/ddeli/GSE/2\\_GSE\\_SatAlt.html](http://users.ntua.gr/ddeli/GSE/2_GSE_SatAlt.html), τελευταία πρόσβαση στις 04/05/2014

MAR (2014), Marine Offshore Teach, **"Rotary Drilling"** <http://www.marine-offshore-teach.com/2011/09/drilling-rig-equipment.html>, τελευταία πρόσβαση στις 04/05/2014

DRILL (2014), Anatomy of a Land Based Drilling Rig, "**Hoisting System**"

<http://www.drillingfunds.com/hoisting.html>, τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

WSWS (2014), International Committee of the Fourth International (ICFI), "**What caused the explosion on the Deepwater Horizon?**" <http://www.wsws.org/en/articles/2010/05/spill-m14.html>, τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

TELE (2014), The Telegraph, "**BP Gulf of Mexico oil spill: US judge gives preliminary approval to \$7.8bn settlement**"

<http://www.telegraph.co.uk/finance/newsbysector/energy/9242389/BP-Gulf-of-Mexico-oil-spill-US-judge-gives-preliminary-approval-to-7.8bn-settlement.html>, τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

SEC (2014),

<http://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1575828/000119312513214218/d527343ds1.htm>, τελευταία πρόσβαση στις 05/04/2014

PETROA (2014), Petroleum Support, "**Completion Design**"

<http://petroleumsupport.com/completion-design/>, τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

PETROB (2014), Petroleum Support, "**Single Stage Cementing Operation**"

<http://petroleumsupport.com/single-stage-cementing-operation/>, τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

STRA (2014), PetroStrategies, Inc., "**Natural Gas Hydrates**"

[http://www.petrostrategies.org/Learning\\_Center/BP\\_deepwater\\_horizon.htm](http://www.petrostrategies.org/Learning_Center/BP_deepwater_horizon.htm), τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

MORD (2014), "**Un modello non lineare per l'analisi tridimensionale di elementi in calcestruzzo armato**", [http://www.andreamordini.com/01\\_pages/50\\_f\\_education.htm](http://www.andreamordini.com/01_pages/50_f_education.htm) τελευταία πρόσβαση στις 06/03/2014

CHINA (2014), ChinaA - ogpe.com "**Well Cementing Tool**", [http://www.china-ogpe.com/buyingguide\\_content/Casing\\_centralizer\\_1572.html](http://www.china-ogpe.com/buyingguide_content/Casing_centralizer_1572.html), τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

BRIT (2014), Britannica kids, "**drilling: rotary drilling rig**"

<http://kids.britannica.com/comptons/art-130180/A-rotary-drilling-rig-uses-a-bit-on-the-bottom>,

τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

REC (2014), Luke Burgess, "**Enhanced Oil Recovery**"

<http://www.energyandcapital.com/articles/enhanced-oil+recovery-gas/148>, τελευταία πρόσβαση

στις 05/05/2014

SAP (2014), M. A. Hariri-Ardebili , H. Mirzabozorg "**Reservoir Fluctuation Effects on Seismic Response of High Concrete Arch Dams Considering Material Nonlinearity**"

<http://article.sapub.org/10.5923.j.jce.20110101.02.html>, τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

SPE (2014), SPE International, "**Drilling fluid types**"

[http://petrowiki.spe.org/Drilling\\_fluid\\_types](http://petrowiki.spe.org/Drilling_fluid_types), τελευταία πρόσβαση στις 05/05/2014

RHEO (2014), Thomas G. Mezger, "**The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers**",

[http://books.google.gr/books?id=N9Fdn0MEIDIC&pg=PA118&lpg=PA118&dq=what+is+shear+storage+modulus&source=bl&ots=pMAcTR\\_unX&sig=cFWEIHv-an-](http://books.google.gr/books?id=N9Fdn0MEIDIC&pg=PA118&lpg=PA118&dq=what+is+shear+storage+modulus&source=bl&ots=pMAcTR_unX&sig=cFWEIHv-an-CpRJdjvzNIQ_2ToA&hl=en&sa=X&ei=T7dgU4uCM8XmOYXzgLgJ&ved=0CFYQ6AEwBzgK#v=onepage&q=what%20is%20shear%20storage%20modulus&f=false)

[CpRJdjvzNIQ\\_2ToA&hl=en&sa=X&ei=T7dgU4uCM8XmOYXzgLgJ&ved=0CFYQ6AEwBzgK#v=onepage&q=what%20is%20shear%20storage%20modulus&f=false](http://books.google.gr/books?id=N9Fdn0MEIDIC&pg=PA118&lpg=PA118&dq=what+is+shear+storage+modulus&source=bl&ots=pMAcTR_unX&sig=cFWEIHv-an-CpRJdjvzNIQ_2ToA&hl=en&sa=X&ei=T7dgU4uCM8XmOYXzgLgJ&ved=0CFYQ6AEwBzgK#v=onepage&q=what%20is%20shear%20storage%20modulus&f=false), τελευταία πρόσβαση

στις 06/05/2014

CTE (2014), CTE Industries LTD, "**Cementing Plugs**" <http://cteltd.com/products/cementing-plugs/>, τελευταία πρόσβαση στις 11/05/2014

CHAN (2014), Chandler engineering "**Model 6265 Mechanical Properties Analyzer**"

<http://www.chandlerengineering.com/products/oilwellcementing/model6265.aspx>, τελευταία

πρόσβαση στις 15/05/2014