

# Wpływ tlenku grafenu na właściwości zaczynów cementowych

## Effect of graphene oxide on properties of cement slurries

**Słowa kluczowe:** wiertnictwo, zaczyny cementowe, tlenek grafenu, nanomateriały

**Key words:** drilling, cement slurry, graphene oxide, nanomaterials

### 1. Wstęp

Zabieg uszczelniania kolumny rur okładzinowych jest jednym z najważniejszych etapów w procesie wiercenia otworów wiertniczych. Głównym celem cementowania otworu wiertniczego jest uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej pomiędzy ścianą otworu a rurami okładzinowymi oraz stref chłonnych w celu wykluczenia przepływów płynów w przestrzeni pierścieniowej otworu. Od właściwie wykonanego cementowania zależą dalsze prace wiertnicze, a co za tym idzie pomyślna eksploatacja odwiertu.

Zaczyny cementowe o prawidłowo dobranym składzie powinny odznaczać się dobrą przetłaczalnością przez określony czas trwania zabiegu cementowania, w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, małą filtracją oraz odpowiednim czasem twardnienia. Stwardniały zaczyn cementowy powinien mieć małą przepuszczalność dla mediów złożowych oraz wyróżniać się odpornością na działanie agresywnych wód złożowych (1-4).

Dynamiczny rozwój inżynierii materiałowej i chemicznej, a także konieczność prowadzenia prac wiertniczych w coraz trudniejszych warunkach geologiczno-technologicznych pociąga za sobą konieczność poszukiwania nowych materiałów jako składników zaczynów cementacyjnych. Obecnie prowadzone są badania modyfikacji zaczynów cementowych za pomocą nanomateriałów (5-15). Wśród nanomateriałów dużym zainteresowaniem cieszą się nanokrzemionka (5-13), nanotlenki glinu (5, 7), żelaza (5, 6) oraz tytanu (12), jak również nanometryczne ily (15). Prowadzone są także badania dotyczące stosowania alotropowych odmian węgla - nanorurek węglowych [NRW], w tym także wielościennych [WŚNRW], nanowłókien węglowych [NWW], fulerenów, a także grafenu, jako składników zaczynów uszczelniających (16, 17). Dodatki te wpływają głównie na zmniejszenie porowatości, poprawę wytrzymałości oraz mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych (16). Korzystny wpływ nanocząstek na zaczyn cementowy można wytłumaczyć następująco (18):

- dobrze zdyspergowane nanocząstki zwiększają lepkość fazy ciekłej i tym samym poprawiają trwałość dyspersji,

### 1. Introduction

The sealing of casing columns is one of the most important stages while drilling wellbores. The hydrocarbon or geothermal wells are cemented to seal the annular space between the wellbore wall and the casing, and to eliminate absorptive zones and thus eliminate fluid flows in the annulus. Further drilling jobs, and so successful exploitation of the well, strongly depend on the correctly performed cementing.

Cement slurries having a properly selected composition should be characterized by good pumpability over the whole cementing job in a vast range of pressure and temperature levels. Moreover, they should have low filtration and proper setting time. Hardened cement slurry should have low permeability to reservoir media and high resistance to aggressive reservoir water (1-4).

The search for new materials to be used as components of cement slurries is prompted by the dynamic development of material and chemical engineering and increasingly difficult geological and technological conditions in which wells are drilled. Recent analyses have focused on the modification of cement slurries with nanomaterials (5-15). Among most popular nanomaterials are nanosilica (5-13), nanometric oxides of aluminium (5, 7), iron (5, 6) and titanium (12), as well as nanometric clays (15). The applicability of allotropic forms of carbon, i.e. carbon nanotubes [CNTs], single and multi-walled carbon nanotubes [MWCNTs], carbon nanofibres [CNFs], fullerenes and also graphene as components of sealing slurries (16, 17) are analysed in the paper. These additives mainly lower the porosity, improve strength and microstructure of hardened cement slurries (16). The positive influence of nanoparticles on cement slurry can be explained in the following ways (18):

- well dispersed nanoparticles increase the viscosity of the liquid phase, and so the stability of the dispersion of cement particles;
- well dispersed nanoparticles act as crystallization sites for hydrates, thus accelerating hydration of cement slurries;
- nanoparticles in the hardening cement slurry are filling the nanopores of cement matrix;

- dobrze rozproszone nanocząstki działają jako centra krystalizacji hydratów przyspieszając tym samym proces hydratacji zaczynów cementowych,
- nanocząstki w twardniejącym zaczynie cementowym wypełniają nanopory w matrycy cementowej,
- nanocząsteczki  $\text{SiO}_2$  biorą udział w reakcji puzolanowej, powodując zmniejszenie zawartości  $\text{Ca(OH)}_2$  i zwiększenie udziału fazy C-S-H.

Synergizm działania tych czynników powoduje w konsekwencji, że zaczyny cementowe z dodatkiem nanocząstek mają mikrostrukturę o mniejszej porowatości i przepuszczalności oraz większej wytrzymałości na ściskanie (16, 18). W pracy Ershadiego i in. (19) podano, że dodatek nano- $\text{SiO}_2$  nie przekraczającego 3% do zaczynu z cementu wiertniczego klasy G powoduje zmniejszenie porowatości o 33%, przepuszczalności nawet o 99%, a wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu zwiększa się z 10,3 MPa do 26,2 MPa. Z kolei dodatek nanorurek węglowych [0,03% - 0,10% WŚNRW] może powodować zwiększenie wytrzymałości na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego nawet o 70 % (6).

Stosunkowo nowym nanomateriałem, coraz częściej badanym w ostatnich latach jest grafen. Dopiero w 2004 roku udało się uzyskać próbki grafenu pozwalające na zbadanie ich podstawowych własności fizycznych. Grafen jest dwuwymiarową monowarstwą atomów węgla o hybrydyzacji  $\text{sp}^2$  łączących się ze sobą w płaską sieć przestrzenną o charakterystycznej sześciokątnej symetrii. Grafen stanowi podstawową jednostkę strukturalną wszystkich innych nanostruktur węglowych. Grafen ma bardzo duże przewodnictwo cieplne, około 5000 W/mK i elektryczne, a także specyficzną absorpcję światła. Kolejną ważną cechą grafenu są jego bardzo dobre właściwości mechaniczne. Moduł sprężystości Younga wolnego od wad grafenu wynosi  $1,0 \pm 0,1$  TPa zaś jego wytrzymałość na rozciąganie  $130 \pm 10$  GPa (20).

Hydrofobowe właściwości grafenu powodują, że w rozpuszczalnikach polarnych zmienia on swoją konformację, a dodatkowo występujące siły van der Waalsa pomiędzy cząstkami grafenu powodują jego znaczną aglomerację w środowisku wodnym (21), co utrudnia jego rozproszenie w zaczynach cementowych. Z tego powodu uzasadnione jest utlenianie grafenu, w wyniku czego otrzymuje się jego tlenek. Tlenek grafenu [TG] zbudowany jest z atomów węgla o hybrydyzacji  $\text{sp}^2$  i  $\text{sp}^3$  w przypadku wiązania z tlenem (22-25). Schemat struktury tlenku grafenu przedstawiono na rysunku 1.

Tlenek grafenu ma w strukturze wiele grup funkcyjnych zawierających tlen co decyduje o jego hydrofilowych właściwościach. TG łatwo tworzy trwałe zawiesiny w wodzie i jest półprzewodnikiem organicznym o przerwie wzbronionej od 2 do 3 eV w zależności od stopnia jego utlenienia (23), w przeciwieństwie do czystego grafenu, który ma zerową przerwę wzbronioną.

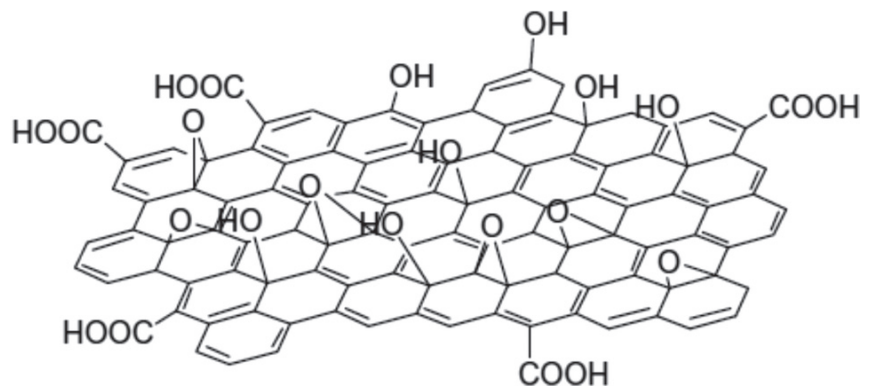
- nano- $\text{SiO}_2$  participates in the pozzolanic reaction, resulting in the consumption of  $\text{Ca(OH)}_2$  and increasing the content of C-S-H formed.

Synergism of these mechanisms causes that the cement slurries with nanomaterials have a microstructure of lower porosity and permeability, and higher compressive strength (16, 18). Ershadi et al. (19) have found that after adding up to 3% of nano- $\text{SiO}_2$  to a slurry made of G-class oilwell cement, the porosity was decreased by 33%, permeability even by 99%; compressive strength of hardened slurry increased from 10.3 MPa to 26.2 MPa. After adding carbon nanotubes [0.03% - 0.10% MWCNTs] the compressive strength of hardened cement slurry might change even by 70% (6).

Graphene is a relatively new nanomaterial which has been analysed more frequently over the last years. Only in 2004 the basic physical properties of graphene were described. Graphene is the carbon atoms monolayers with  $\text{sp}^2$  hybridization which form hexagonal crystal lattice. Graphene is a basic unit in other carbon nanostructures. It has high thermal conductivity of around 5000  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  as well as excellent electrical conductivity and unique light absorption. Another important property of graphene is its excellent mechanical properties. Defect free graphene has Young's modulus of  $1.0 \pm 0.1$  TPa and tension strength of  $130 \pm 10$  GPa (120).

The hydrophobic properties of graphene causes that it changes its conformation in polar solvents and additionally van der Waals attraction forces between graphene particles result in their considerable agglomeration in water environment (21), hindering dispersion in cement slurry. For this reason it seems reasonable to chemically oxidize graphene, as a result of which graphene oxide is obtained. Graphene oxide [GO] is composed of carbon atoms with  $\text{sp}^2$  and  $\text{sp}^3$  hybridization, in the case of the bonds with oxygen atoms (22-25). The graphene oxide structure is presented schematically in Fig. 1.

Graphene oxide has many functional groups containing oxygen in its structure, therefore it has a hydrophilic properties. GO easily forms stable suspensions in water and is an organic semiconductor of a band gap from 2 to 3 eV, depending on the oxidation degree (23), unlike pure graphene, which has a zero band gap.



Rys. 1. Schemat struktury tlenku grafenu (20)

Fig. 1. Structure of grafen oxide (20)

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dodatku zawiesiny tlenku grafenu w płatkach jednowarstwowych na własności zaczynów z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R.

## 2. Materiały

Do sporządzenia zaczynów stosowano cement portlandzki CEM I 42,5 R. Właściwości chemiczne i fizyczne tego cementu przedstawiono w tablicach 1 i 2.

Jako cieczy zarobowej użyto wody wodociągowej. W badaniach zastosowano komercyjną zawiesinę tlenku grafenu w płatkach jednowarstwowych [Graphen Supermarket Inc.]. Dyspersja wodna TG o zawartości 79 % węgla i 20 % tlenu, ma następujące właściwości:

- ciecz koloru brązowego o dużej lepkości,
- udział grafenu - 6,2 g/dm<sup>3</sup>,
- udział płatków jednowarstwowych > 80%,
- wielkość pojedynczego płatka grafenu 0,5-5 μm.

Tlenek grafenu otrzymano utleniając kryształy grafitu mieszaniną kwasu siarkowego, azotanu sodu i nadmanganianu potasu [metoda Hummersa]. Następnie w celu uzyskania zawiesiny tlenku grafenu o dużym udziale TG i występującego w dużych płatkach zastosowano metodę wirowania.

## 3. Metody

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu ocenę wpływu zawiesiny TG na właściwości technologiczne świeżych zaczynów cementowych. Składy zaczynów cementowych przedstawiono w tablicy 3. Temperatura cementu i wody wynosiła 20°C ±2°C. Do zaczynów dodawano odpowiednio 0%, 0,05%, 0,10% oraz 0,15% zawiesiny TG w stosunku do masy cementu.

Właściwości technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych badano zgodnie z następującymi normami:

1. PN-EN ISO 10426-2. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych [gęstość zaczynu, filtracja],

Tablica 3 / Tablica 3

SKŁADY ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

COPOSITION OF CEMENT PASTES

Składniki/Components	w/c
CEM I 42,5 R	0,6
CEM I 42,5 R + 0,05 % TG	0,6
CEM I 42,5 R + 0,10 % TG	0,6
CEM I 42,5 R + 0,15 % TG	0,6
CEM I 42,5 R	0,7
CEM I 42,5 R + 0,05 % TG	0,7
CEM I 42,5 R + 0,10 % TG	0,7
CEM I 42,5 R + 0,15 % TG	0,7

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEM I 42,5 R, WYBRANE SKŁADNIKI

CHEMICAL COMPOSITION OF CEM I 42.5 R, SELECTED COMPONENTS

Straty prażenia/Loss on ignition, %	3,11
Pozostałość nierozpuszczalna / Insoluble residue, %	0,69
SO <sub>3</sub> , %	2,81
Cl <sup>-</sup> , %	0,08
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> , %	0,70

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEM I 42,5 R

PHYSICAL PROPERTIES OF CEM I 42.5 R

Początek czasu wiązania/Initial setting time, min	198
Zawartość wody dla konsystencji normowej Water at standard consistency, %	28,3
Stalność objętości/Soudness, mm	0,4
Powierzchnia właściwa/Specific surface area, cm <sup>2</sup> /g	3800

Taking into account these properties of graphene oxide, the influence of a highly concentrated suspension of single-layer graphene oxide flakes on the properties of cement slurries made of Portland cement CEM I 42.5 R was analysed and the results are presented in this paper.

## 2. Materials

Portland cement CEM I 42.5 R was used in the slurries. The chemical composition and physical properties of cement are presented in Tables 1 and 2.

Tap water was used as mixing fluid. A commercial suspension of highly concentrated graphene oxide in single-layer flakes was used in the experiments [Graphene Supermarket Inc.]. Water dispersion of GO containing 79% carbon and 20% oxygen had the following properties:

- highly viscous brown fluid,
- graphene content – 6.2 g/dm<sup>3</sup>,
- single-layer flakes content > 80%,
- size of a single graphene flake 0.5-5 μm.

Graphene oxide was obtained by the oxidation of graphite crystals with a mixture of sulfuric acid, sodium nitrate and potassium permanganate [Hummers method]. Then the centrifugal method was used to obtain a suspension with a high concentration of graphene oxide in the form of large flakes.

## 3. Methods

During laboratory experiments the effect of GO suspension on technological parameters of fresh cement slurries was analysed.

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNÓW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM TG

PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES WITH GO ADDITION

Skład zaczynu Slurry composition	w/c	Gęstość Density, kg/m <sup>3</sup>	Filtracja Filtration, cm <sup>3</sup> /s	Czas wiązania Setting time, h:min	Początek wiązania Initial setting time, h:min	Koniec wiązania Final setting time, h:min
CEM I 42,5 R	0,6	1,72	83/32	3:10	6:50	9:40
CEM I 42,5 R + 0,05%. TG	0,6	1,72	77/25	2:00	6:50	8:50
CEM I 42,5 R + 0,10%. TG	0,6	1,72	63/22	1:40	6:50	8:30
CEM I 42,5 R + 0,15%. TG	0,6	1,72	52/15	1:30	6:30	8:00
CEM I 42,5 R	0,7	1,65	108/35	4:55	10:30	15:25
CEM I 42,5 R + 0,05%. TG	0,7	1,65	92/27	4:30	10:05	14:35
CEM I 42,5 R + 0,10%. TG	0,7	1,65	88/25	2:20	9:30	11:50
CEM I 42,5 R + 0,15%. TG	0,7	1,64	84/23	2:05	7:15	9:20

Tablica 5 / Table 5

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM TG

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES WITH GO ADDITION

Rheological properties	Dodatek zawiesiny TG, % masy cementu GO suspension addition, % by the mass of cement							
	w/c = 0,6				w/c = 0,7			
	0	0,05	0,10	0,15	0	0,05	0,10	0,15
Granica płynięcia / Yield stress, Pa	0,39	3,48	2,90	2,57	1,46	1,56	0,70	0,37
Współczynnik konsystencji Consistency index, Pa*s <sup>nHB</sup>	2,94	1,90	1,29	0,83	1,39	1,43	1,78	1,96
Współczynnik kształtu / Flow index [n <sub>HB</sub> ], -	0,48	0,56	0,64	0,74	0,45	0,46	0,44	0,43
Lepkość pozorna przy 1022 s <sup>-1</sup> Apparent viscosity at 1022 s <sup>-1</sup> , mPa·s	80	98	113	140	34	35	36	37

2. PN-EN 196-3+A1:2011. Metody badania cementu. Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości” [czas wiązania],

3. PN-EN 196-1: 2006 „Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości” [wytrzymałość].

W celu analizy wpływu TG na właściwości reologiczne zaczynów, zmierzono krzywe płynięcia zaczynów w zakresie szybkości ścinania 1,7 – 1022 s<sup>-1</sup> w temp. 20°C±2°C przy użyciu lepkościanicy obrotowego OFITE model 900. W celu doboru modelu reologicznego dla zaczynów cementowych, zastosowano program komputerowy Rheosolution 3.02 (26).

#### 4. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań wpływu różnych dodatków TG na właściwości świeżych zaczynów cementowych z cementu CEM I 42,5 R przedstawiono w tablicach 4 i 5, natomiast w tablicy 6 podano wyniki badań wpływu TG na wytrzymałość stwardniałych zaczynów po 14 i 28 dniach hydratacji próbek w wodzie. Na rysunku 1 przedstawiono krzywe płynięcia zaczynów o stosunku w/c = 0,6 z różnymi dodatkami TG.

Dodatek TG do zaczynów cementowych powoduje zmniejszenie szybkości filtracji w stosunku do zaczynów wzorcowych [tablica

Tablica 6 / Table 6

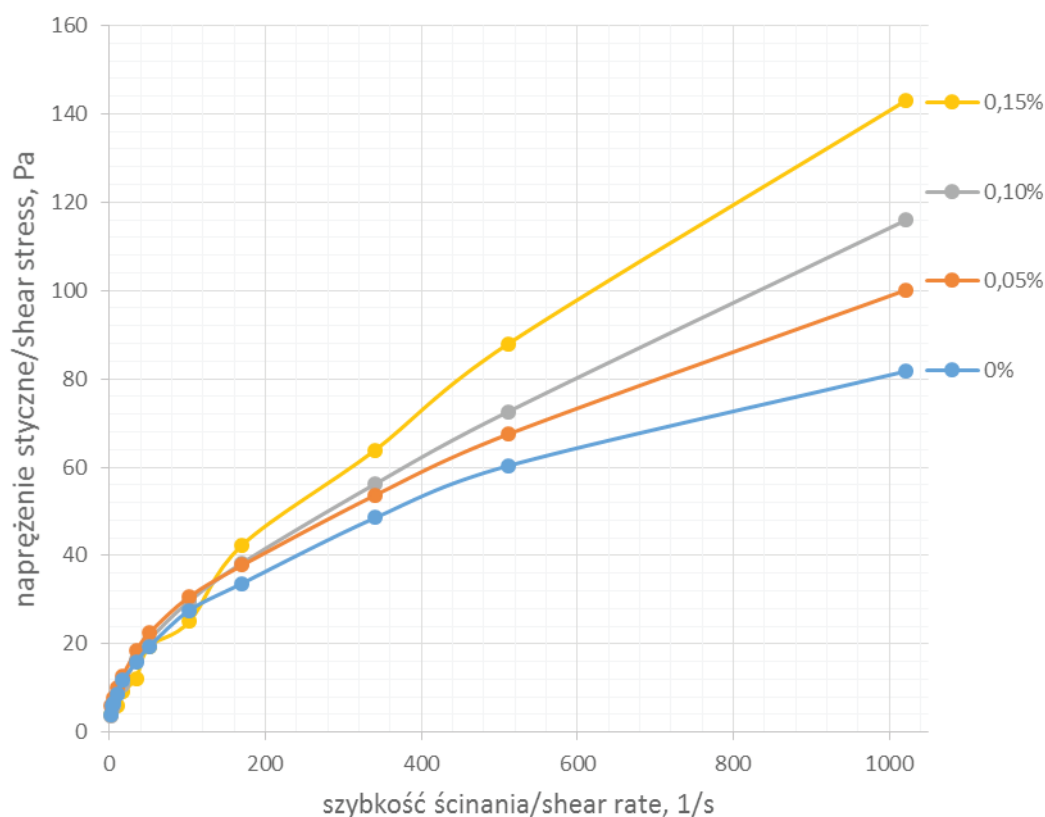
WYTRZYMAŁOŚĆ STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM TG

STRENGTH OF HARDENED CEMENT PASTES WITH GO ADDITION

Skład zaczynu / Slurry composition	w/c	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	
		14 dni/days	28 dni/days
CEM I 42,5 R	0,6	20,3	23,8
CEM I 42,5 R + 0,05%. TG	0,6	25,9	32,2
CEM I 42,5 R + 0,10%. TG	0,6	27,1	33,6
CEM I 42,5 R + 0,15%. TG	0,6	27,9	25,4
CEM I 42,5 R	0,7	16,5	17,8
CEM I 42,5 R + 0,05%. TG	0,7	19,4	23,7
CEM I 42,5 R + 0,10%. TG	0,7	20,2	24,4
CEM I 42,5 R + 0,15% TG	0,7	20,0	23,2

The compositions of cement slurries are presented in Table 3. The temperature of cement and water was 20°C ±2°C. The GO suspension was added to the slurries in the following proportions: 0%, 0.05%, 0.10% and 0.15% by mass of cement.





Rys. 1. Krzywe płynięcia zaczynów z cementu CEM I 42,5 R z różnymi dodatkami TG

Fig. 1. Flow curves of cement pastes from CEM I 42,5 R with different GO addition

4]. Najmniejszą szybkość filtracji miał zaczyn z dodatkiem 0,15 % TG. Przykładowo, filtracja zaczynu cementowego o współczynniku  $w/c = 0,6$  z dodatkiem 0,15 % TG wynosiła  $52 \text{ cm}^3$  w czasie 15 s i zmniejszyła się prawie o 40 % w stosunku do zaczynu wzorcowego, bez TG. Spadek szybkości filtracji tłumaczyć można wzrostem lepkości zaczynów oraz zwiększoną więźliwością wody, za którą odpowiada bardzo duża powierzchnia właściwa TG.

Wyniki badań czasu wiązania zaczynów, zestawione w tabelicy 4 wykazały, że dodatek TG wpływa na skrócenie czasu wiązania zaczynów cementowych, w porównaniu z zaczynami wzorcowymi. Dodatek 0,15 % TG skrócił czas wiązania o ponad dwie godziny w przypadku zaczynów o  $w/c = 0,6$  i o ponad trzy godziny zaczynów o  $w/c = 0,7$ . Jednocześnie dodatek TG w niewielkim stopniu wpływał na skrócenie czasu początku wiązania zaczynu cementowego. Ma to duże znaczenie w przypadku cementowania otworów gazowych, z uwagi na możliwość ograniczenia migracji gazu podczas wiązania zaczynu cementowego.

Dodatek zawieszony TG w ilości od 0,05 % do 0,15 % w stosunku do masy cementu, nie wpływa na zmianę gęstości zaczynów cementowych.

Na podstawie obliczonych wartości współczynników korelacji dla poszczególnych zaczynów cementowych, można stwierdzić, że zaczyny należą do cieczy nienewtonowskich, które można opisać modelem Herschela-Bulkleya [tabela 5]. Dodatek TG do tych zaczynów nie wpływa na zmianę ich przepływu.

For the determination of technological properties of fresh and hardened cement slurries the methods given in following standards were used:

1. PN – EN ISO 10426 - 2. Oil and gas industry. Cements and materials for cementing boreholes. Part 2: Analysis of drilling cements [density, filtration],
2. PN – EN 196-3+A1:2011 “ Methods of testing cement. Determination of setting times and soundness” [setting time],
3. PN – EN 196 – 1: 2006 Methods of testing cement. Determination of strength [strength].

The effect of GO on the rheological properties of slurries was also measured. Flow curves of fresh slurries were obtained for the shear rates  $1.7 \text{ s}^{-1} - 1022 \text{ s}^{-1}$  at temperature of  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , with the rotary viscometer OFITE 900. The rheological model of the analysed cement slurries was selected with the use of a computer program Rheosolution 3.02 (26).

#### 4. Results and discussion

Influence of different GO additions on the properties of fresh cement slurries from CEM I 42.5 R were analysed and are presented in Tables 4 and 5. The effect of GO on the strength of hardened slurries after 14 and 28 days of hydration in water are presented in Table 6. Slurry flow curves for  $w/c=0.6$  and various GO content are presented in Fig. 1.

Dodatek TG, do zaczynów cementowych o współczynniku w/c równym 0,6 powoduje wzrost lepkości pozornej przy dużych szybkościach ścinania [1022 obr/min.] z 80 mPa·s dla zaczynu wzorcowego do 140 mPa·s dla zaczynu z dodatkiem 0,15% TG. Wzrost lepkości pozornej po dodaniu TG następuje również w przypadku zaczynów cementowych o współczynniku w/c wynoszącym 0,7, jednakże zmiana ta jest niewielka – z 34 mPa·s do 37 mPa·s dla zaczynu z dodatkiem 0,15% TG. W przypadku zaczynów o stosunku w/c=0,6 dodatek 0,05 % TG powoduje wzrost ich granicy płynięcia. Jednakże zwiększenie dodatku TG do 0,10 i 0,15 % zmniejsza nieznacznie wielkość granicy płynięcia. Tendencja ta nie występuje w przypadku zaczynów o stosunku w/c = 0,7. W zaczynach tych zarówno lepkość pozorna, granica płynięcia jak i współczynnik konsystencji zwiększają się wraz ze zwiększeniem dodatku TG [tablica 5]. Przyczynę tego zachowania się zaczynów z dodatkiem TG, należy wiązać z powierzchnią właściwą tlenku grafenu. Tlenek grafenu w celu prawidłowej dyspersji w zaczynach cementowych, wymaga odpowiedniej ilości wolnej wody. Zapotrzebowanie to zwiększa się wraz z dodatkiem TG. W przypadku zwiększenia dodatku TG w zaczynach o mniejszym stosunku w/c, tlenek grafenu łatwo łączy się w agregaty, co powoduje trudności w jego dyspersji i pogorszenie właściwości reologicznych zaczynów cementowych.

Tlenek grafenu, posiadający dużą powierzchnię właściwą jak również dużą energię powierzchniową, jeżeli jest równomiernie rozproszony w zaczynie cementowym, sprzyja krystalizacji produktów hydratacji cementu na swojej powierzchni. Mechanizm ten wpływa na wytrzymałość oraz mikrostrukturę stwardniałych zaczynów cementowych (27, 28).

Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów cementowych z dodatkiem TG po 14 i 28 dniach hydratacji zestawiono w tablicy 6. Wyniki badań wykazują, że wytrzymałość na ściskanie zaczynów cementowych zwiększa się wraz ze zwiększeniem dodatku TG do 0,10 %. Natomiast dodatek TG wynoszący 0,15 % zmniejsza wytrzymałość zaczynów cementowych. Dodatek 0,05 % TG do zaczynu o współczynniku w/c = 0,6 zwiększa wytrzymałość na ściskanie prawie o 27%, a dla zaczynów o współczynniku w/c = 0,7 o prawie 25 %. Można stwierdzić, że niewielki dodatek TG poprawia właściwości mechaniczne stwardniałych zaczynów cementowych.

## 5. Podsumowanie

W pracy badano wpływ zawiesiny wodnej tlenku grafenu na właściwości zaczynów cementowych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Analiza uzyskanych wyników badań laboratoryjnych, pozwala stwierdzić, że dodatek TG do zaczynów cementowych ma działanie stabilizujące i zmniejszające filtrację zaczynów. Jednocześnie dodatek TG nie wpływa na rodzaj przepływu zaczynu cementowego. Analiza obliczonych współczynników korelacji dla poszczególnych zaczynów cementowych wykazuje, że wszystkie zaczyny są nienewtonowskimi płynami rozrzedzanymi ścinaniem, opisywanymi modelem Herschela-Bulkleya. Dodatek TG do zaczynów cementowych powoduje zwiększenie ich lepkości pozornej.

With the addition of GO to cement slurries, the filtration was reduced as compared to reference slurries [Table 4]. The lowest filtration was found in cement slurry with 0.15% by mass of GO suspension. For instance, filtration in cement slurry with w/c= 0.6 and 0.15% by mass of GO reached 52 cm<sup>3</sup> in 15 s, which is lower by almost 40% in comparison to the reference slurry without GO. The decrease of filtration can be explained by the viscosity increase of slurries and higher water retention due to very high specific surface of GO.

The results of the slurries setting time, listed in Table 4, are showing that the GO addition shortens their setting time. After addition of 0.15% by mass of GO the setting time was shorter by over two hours for slurries with w/c=0.6 and by over three hours for slurries with w/c=0.7. At the same time the GO addition shortened the initial setting time of cement slurry only a little. This is especially important in the case of gaseous wells cementing, as gas migration can be reduced during the cement slurry setting.

The addition of 0.05% to 0.15% of GO suspension by mass of cement does not influence the density of cement slurries.

The analysis of the calculated correlation coefficients for particular cement slurries reveals that these slurries belong to the non-Newtonian fluids, diluted by shearing, and defined by the Herschel-Bulkley model [Table 5]. After GO addition to cement slurry of CEM I 42.5 the type of flow does not change.

A GO addition to cement slurries with w/c = 0.6 resulted in apparent viscosity increase at high shear rates [1022 rpm] from 80 mPa·s for reference slurry to 140 mPa·s for the one containing 0.15% HCGO suspension. The increase of apparent viscosity after GO addition was also found for cement slurries with w/c = 0.7, though this change was low – from 34 mPa·s to 37 mPa·s for 0.15% by mass of GO suspension. In the case of slurries with w/c = 0.6 the 0.05% by mass of GO addition results in an increase of the yield stress value of these slurries. However, if the GO addition is increased to 0.10% and 0.15% by mass, the yield stress value is slightly decreased. This tendency was not observed for slurries with w/c = 0.7. In these slurries apparent viscosity, yield stress value and consistency coefficient were increasing with the increase of GO addition [Table 5]. This behaviour of slurries containing GO addition should be associated with the specific surface of graphene oxide. Graphene oxide requires appropriate amount of free water to attain correct dispersion in cement slurry. This demand was increasing with the content of GO added. With the increase of GO content in slurries having low w/c ratio, graphene oxide can easily form aggregates, thus hindering dispersion and generating poorer rheological properties of the slurries.

Graphene oxide with a high specific surface area and high surface energy, favours precipitation of cement hydrates on its surfaces, if evenly dispersed in the cement slurry. This phenomenon affects the strength and microstructure of hardened cement slurries (27, 28).

Compressive strength of hardened cement slurries with GO addition after 14 and 28 days of water curing are presented in Table 6. The results reveal that compressive strength of cement slurries

W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek 0,05 % TG do zaczynów cementowych przyczynił się do poprawy wytrzymałości zaczynów cementowych. Dodatek 0,05 % TG spowodował zwiększenie wytrzymałość na ściskanie badanych zaczynów o ponad 25 %.

Właściwości mechaniczne w połączeniu z łatwą dyspersją TG w wodzie, sprawiają, że jest to obiecujący materiał, który umożliwia znaczą poprawę właściwości mechanicznych zaczynów cementowych, stosowanych do uszczelniania przestrzeni pierścieniowej w otworach naftowych, gazowych i geotermalnych.

## Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych nr 11. 11. 190. 555 Katedry Wiertnictwa i Geoinżynierii Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie,

## Literatura

1. S. Stryczek, A. Gonet, R. Wiśniowski, „Wpływ temperatury na właściwości technologiczne zaczynów uszczelniających stosowanych do prac geoinżynierskich”, *Wiertnictwo Nafta Gaz* **24**, 519-534 (2007).
2. St. Stryczek, A. Gonet, R. Wiśniowski, „Wpływ współczynnika wodno-cementowego na parametry technologiczne świeżych zaczynów cementowych sporządzonych na podstawie cementów wieloskładnikowych”, *Wiertnictwo Nafta Gaz* **22**, 325-332 (2005).
3. J. Bensted, J.R. Smith „Oilwell cements. Part 9. Aspects of well cementing rheology” *Cement Wapno Beton* **78**, 92-100 (2011)
4. J. Bensted, J.R. Smith „ Oilwell cements. Part 7. Cements for slimhole wells” *Cement Wapno Beton* **76**, 122-132 (2009)
5. T. M. Mendes, D. Hotza, W. L., Repette, “Nanoparticles in cement based materials: A review”. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **40**, 89-96 (2015).
6. R., C., Patil, A. Deshpande, “Use of Nanomaterials in cementing applications”. *Conference materials: SPE International Oil-field Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk*, 2012. 120–123 (2012).
7. A. Balza, Y. Perera, J. Brito, A. Hurtado, G. Quercia, O. Corona, A. Colina, “Nanoparticles usage tendencies in cementing systems for hydrocarbon wells”. *Cementing a sustainable future-XIII International Congress On The Chemistry of Cement, Madrid*, (2011).
8. A. Jamrozik, St. Stryczek, R. Wiśniowski, A. Gonet, R. Wójcik, “An application of organic nanosilica to cement slurries based on Portland Cement”, *AGH Drilling, Oil, Gas* **23**, 747-758 (2015).
9. D. Kong, X. Du, S. Wei, H. Zhang, Y. Yang, S.P. Shah, “Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials”. *Constr. Build. Mat.* **37**, 707–715 (2012).
10. S. Ridh, U. Yerikania, “The Strength Compatibility of Nano-SiO<sub>2</sub> Geopolymer cement for oil well under HPHT conditions”. *J. Civ. Eng. Res.* **5**, 6-10 (2015).
11. G. Quercia, et al., “Influence of olivine nano-silica on hydration and performance of oil-well cement slurries” *Mat. Des.* **96**, 162-170 (2016).
12. M. Li, X. Qian, H. Peng, Z. Wu “The influence of silicon dioxide nanoparticles on microstructure and properties of autoclaved aerated concrete” *Cement Wapno Beton* **84**, 320-327 (2017).

is increasing with the rise of GO to 0.10% by mass. The 0.15% addition of GO by mass decrease the strength of cement slurries. It may be caused by too high addition of GO, exceeding optimal dosage. In that case GO flakes would tend to agglomerate and thus decrease the efficiency of GO positive effect. The 0.05% by mass of GO addition to the slurry with w/c = 0.6 and w/c = 0.7 was increasing the compressive strength by almost 27% and 25%, respectively. It can be concluded that low content of GO improve mechanical properties of hardened cement slurries.

## 5. Conclusions

The analysis of the obtained laboratory results reveals that the GO addition to cement slurries make them more stable and the filtration of the slurries is reduced. It should be underlined that GO does not change the type of cement slurry flow curve. The analysis of correlation coefficients calculated for particular cement slurries shows that all cement slurries have non-Newtonian properties of fluids diluted by shearing, and defined by the Herschel-Bulkley model. GO addition to cement slurries is increasing their apparent viscosity.

It can be concluded that the addition of 0.05% by mass of GO resulted in the increase of hardened cement slurries strength by over 25%.

The mechanical properties and relatively good dispersion of GO in water make this material promising from the point of view of the mechanical properties of cement slurries which are improved when GO is introduced. GO have positive impact on cement slurries when used for sealing annular spaces in oil, gaseous an geothermal wells.

## Aknowlegment

Work realized within statutory research no. 11. 11. 190. 555 at the Department of Drilling and Geoengineering, Faculty of Drilling, Oil and Gas, AGH University of Science and Technology, Krakow.

13. M. Kremieniewski, S. Stryczek, R. Wiśniowski, A. Gonet, "Reduction of the porosity in hardened oilwell cement slurries by the usage of fine-grained additives" *Cement Wapno Beton* **83**, 325-335 (2016).
14. R. Zhang, X. Cheng, P. Hou, Z. Ye, "Influences of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage" *Constr. Build. Mat.* **81**, 35-41 (2015).
15. M. Murtaza, M., K. Rahman, A., A. Al-Majed, "Mechanical and microstructural studies of nanoclay based oil well cement mix under high pressure and temperature application" *International Petroleum Technology Conference, Thailand* (2016).
16. A., K. Santra, P. J. Boul, J., X. Pang, "Influence of nanomaterials in oil well cement hydration and mechanical properties", *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition The Netherlands* (2012)
17. N. Jafariesfad, M. Khalifeh, P. Skalle, M. R. Geiker "Nanorubber-modified cement system for oil and gas well cementing application" *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* **47**, 91 - 100, (2017).
18. K. Sobolev, I. Flores, R. Hermosillo, I., M. Torres-Martinez, "Nanomaterials and Nanotechnology for high-performance cement composites". *Nanotechnology of Concrete: Recent Development and Future Perspectives*, Denver, USA (2006).
19. V. Ershadi, T. Ebadi, A. R. Rabani, L. Ershadi, "The effect of nanosilica on cement matrix permeability in oil well to decrease the pollution of receptive environment" *Inter. J. Envi. Sci. and Devel.* **2**, 128-132 (2011).
20. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J., W. Suk, J., R. Potts, R., S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications" *Adv. Mat.* **22**, 3906-3924 (2010).
21. Z. Pan, Li He, L. Qiu, A. Habibnejad Korayem, G. Li, J. Wu Zhu, F. Collins, D. Li, W. Hui Duan, M. Chien Wang, "Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide cement composite". *Cem. Concr. Comp.* **58**, 140-147 (2015).
22. M. Aleksandrak, *Badania nad syntezą i funkcjonalizacją grafenu i tlenku grafenu. Praca doktorska, Szczecin* (2015).
23. D. Konios, M., M. Stylianakis, E. Stratakis, E., Kymakis, "Dispersion behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide". *J. Colloid Interface Sci.* **430**, 108-112 (2014).
24. A. Laskowska, M. Lipińska, M. Zaborski, „Zastosowanie grafenu w kompozytach polimerowych”, *Przemysł Chemiczny* **91**, 1000 - 1004 (2012).
25. F. Babak, H. Abolfazl, R. Alimorad, G. Parviz, "Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites". *Scient. World J.* (2014),
26. R. Wiśniowski, K. Skrzypaszek, „Komputerowe wspomaganie wyznaczania modelu reologicznego cieczy- program Flow-fluid Coef”. *Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe*, **2-3**, 72-77 (2001).
27. L. Shenghua, Z. Jia, Z. Linlin, J. Chunmao Jia "Preparation of cement composites with ordered microstructures via doping with graphene oxide nanosheets and an investigation of their strength and durability" *Materials*, **9**, 11-22 (2006)
28. H. Abolfazl, F. Babak, R. Alimorad, G. Parviz "The influence of graphene oxide on mechanical properties and durability increase of concrete pavement" *International Journal of Transportation Engineering*, **2**, 119 - 130 (2014).