論文 200℃に曝露された坑井セメントペーストの物性変化に基づく強度 特性の検討

塚原 美晴*1·浅本 晋吾*2

要旨:本研究では,SAGD 坑井での有害ガス地上漏洩のリスク低減のため,油井セメント・地熱井セメント を用いて作製したセメントペーストを,SAGD 坑井の水蒸気圧入環境を模擬した 200℃乾燥環境・湿空環境に 曝露し,強度変化を空隙構造,水和生成物の観点から検討を行った。200℃乾燥環境では,油井セメント・地 熱井セメント共に,圧縮強度が増加した。200℃湿空環境では,油井セメントでは圧縮強度が低下した一方で, 地熱井セメントではゾノトライトが生成し空隙が緻密化し,強度が大幅に増加した。地熱井セメントにフラ イアッシュを混和すると,200℃湿空環境で,トバモライト生成,空隙の緻密化により強度がさらに増加した。 キーワード:SAGD, 200℃,坑井セメントペースト,圧縮強度,空隙構造,水和生成物

1. はじめに

近年、従来型石油に代わる代替資源として重質油の活 用が期待されているが、地下に存在する重質油は粘性が 高く、石油のように坑井により組み上げることはできな い。そこで、重質油の採掘のための技術として、重質油 の豊富なカナダで開発された, SAGD (Steam Assisted gravity Drainage:スチーム補助重力排油法)がある。SAGD は、地下数百メートルのオイルサンド層に2本の水平坑 井を掘削、上部の水平坑井より層内に高温水蒸気を圧入 し周辺重質油の粘性を下げ、下部の水平坑井から回収す る技術である (図-1)。坑井は、一般にケーシングと呼 ばれる鋼管と、鋼管と地盤の間を埋めるセメントペース トから構成されている。SAGD では、圧入される水蒸気 が約200℃という高温であるため、坑井のセメントペー スト部に組織変化やひび割れ等の劣化²⁾を生じさせる恐 れがある.こうした坑井のセメントペーストの劣化によ っては、高温水蒸気や地下に存在する H₂S など有害ガス の地上への漏洩が懸念される。従って, SAGD の高温水 蒸気の作用がセメントペーストに与える影響を明確にし, 環境に応じて最適なセメントを使用することが、有害ガ スの地上漏洩防止に重要であるといえる。

SAGD などの地下坑井では一般に、アメリカ石油協会 により規格が定められている油井セメント (Spec.10A-2002/ISO 10426-1-2001)³⁾の Class G が用いられ ている。また、高温高圧環境下での強度特性が優れたセ メントとしては、油井セメントの Class G にシリカフラ ワーが混合された地熱井セメント⁴⁾がある。こうした坑 井のセメント特性に関する検討は、石油・ガス分野を中 心になされており、セメントを最も多く消費する建設分 野での研究・検討は少ないのが実情である。そこで本研 究では、油井セメント・地熱井セメントを用いたセメン



図-1 SAGD 概念図¹⁾

トペーストを, SAGD 環境を模擬した 200℃の高温環境 へ曝露し,曝露による特性変化について基礎的な検討を 行うこととした。さらには,土木分野で実績があり,長 期耐久性が期待できるフライアッシュの適用性について も検討を行うこととした。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製と曝露条件

実験ではセメントとして油井セメント(以下, OWC), 地熱井セメント(以下, GWC)を用いた。配合は坑井で 一般的に用いられているとされる水粉体比 44%³⁾のセメ ントペーストとした。練り混ぜ後は,ブリーディングを 防ぐため,密閉袋に入れて 20℃の恒温槽で静置し1時間 ごとに混ぜ,3時間経過後に袋から取り出し,型枠に打 設した。供試体は φ 50×100mm の円柱供試体,20×20 ×80mm の角柱供試体の2種類とした。打ち込み後,材 齢7日まで 20℃環境で封緘養生した。油井セメントにつ いてはフライアッシュ混和の効果がさほどないことが既

*1 埼玉大学大学院 理工学研究科博士前期課程 (学生会員)*2 埼玉大学大学院 理工学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)



図-2 SAGD 周辺地盤環境

図-3 200℃湿空封緘曝露方法

往の検討で示唆された⁴⁾ことから、本研究では、地熱井 セメントに関してのみフライアッシュを混和し、適用性 の検討を行った。フライアッシュの混和率は、全粉体質 量に対して 10%刻みで 40%まで変化させることで、最適 なフライアッシュ混和率を検討した(以下,混和率 10% ごと、GFA10、GFA20、GFA30、GFA40 とする)。

封緘養生後,SAGD 坑井に圧入される高温水蒸気を想 定した 200°C 環境に曝露した。坑井のセメントペースト の周辺環境は現場の地盤環境に依存するが,本研究では 乾燥地盤を模擬した「200°C 乾燥」と飽和地盤を模擬し た「200°C 湿空封緘」という両極端の 2 環境に曝露を行 うこととした(図-2)。200℃乾燥への曝露期間は,実験 方法を検討した際に 200℃乾燥環境に 1 日以上曝される と水分逸脱量が安定するのが確認されたため,3 日間と した。200℃湿空封緘への曝露は,図-3 で示すように, 簡易オートクレーブ容器内を用い,200℃環境で容器内を 飽和にするのに十分な水を入れ密閉し,200℃定温乾燥器 に入れることで行った。200℃湿空封緘の曝露期間は, 200℃乾燥と条件を統一するため,3 日間とした。

2.2 強度試験及び空隙構造・水和物分析方法

200°C の各環境へ曝露した試験体で, 圧縮強度試験, 水銀圧入試験, 粉末 X 線回折, SEM(Scanning Electron Microscope)観察を行った。圧縮強度試験では, $\phi 50 \times$ 100mmの円柱供試体を用い,曝露後すぐに試験を実施し た。また,養生直後の供試体(曝露無)にも同様の試験 を行うことで,200℃曝露による強度の変化を検討した。 試験体数は3体とし,結果は3体の平均とした。

水銀圧入試験,粉末X線回折とSEM観察では,20×20×80mmの角柱供試体を用いた。供試体は曝露後に5mm角程度に粉砕し,約3時間アセトンに浸しながら真空で引き水和を停止させ,試験前まで真空デシケータ内で保管した。水銀圧入試験は,前処理としてD-dry法による乾燥処理を1日間実施した。そののち,水銀圧入式ポロシメータを用いて空隙分布の測定を行った。SEM観察は,前処理としてD-dry法による1日間の乾燥処理と,

白金蒸着を実施した。そののち,走査電子顕微鏡 S-3000H (日立製作所製)を使用し,加速電圧を 20kV, 倍率を 5000倍として行った。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度試験結果

圧縮強度試験により得られた圧縮強度を図-4,静弾 性係数を図-5に示す。

曝露無しの供試体の圧縮強度は、OWC と GWC で大き な差異はない。一方で、GWC にフライアッシュを混和 すると、混和率の増加とともに圧縮強度が減少している。 養生期間が7日と短かったため、反応が遅いフライアッ シュを混和するに従い、強度が発現しないのである。

200℃乾燥に曝露した全ての供試体で,曝露無よりも 圧縮強度が増加し,静弾性係数は低下した。また,曝露 無と比べた強度増加,弾性係数低下の割合に,セメント の種類やフライアッシュ混和の有無による大きな差異は みられない。200℃乾燥曝露による強度増加は,200℃と いう厳しい乾燥環境で吸着水などが逸脱し,固体の表面 エネルギーが増加し,亀裂進展のための応力が大きくな ったためであると考えられる。また,静弾性係数の低下 の原因としては,200℃という急激な高温乾燥による内部 と表層の収縮の急勾配および空隙内の水分の膨張によっ て生じたマイクロクラックによって,セメントマトリッ クス中に空間ができたことが考えられる。実際,乾燥後, 表面にマイクロクラックが目視で観察された。

200℃湿空封緘曝露した場合は、OWC では圧縮強度・ 静弾性係数が共に大きく低下しているのに対し、GWC では大幅に増加しており、特に圧縮強度の増加が顕著で あった。また、GWC にフライアッシュを混和すると、 曝露後の圧縮強度はさらに増加しており、曝露後の圧縮 強度はGWC にフライアッシュを 30% 混和した GFA 30 で 最も大きくなった。この理由については、後述する。

3.2 空隙構造と圧縮強度の関係

(1) 各曝露条件での比較検討





OWC, **GWC** の各曝露条件での累積細孔量・Log 微分 細孔容積分布をそれぞれ図ー6, 図ー7に示す。

200℃乾燥曝露では, OWC, GWC ともに曝露無に比べ, 空隙のピークが粗の方向へと移動し,且つ総空隙量が若 干増加した。このように,高温乾燥による空隙の粗大化 が確認され,上述のように,表面にマイクロクラックも 観察されたものの,強度の低下は見られなかったことか ら,吸着水などの逸散による表面エネルギー増加による 亀裂進展応力の増大の効果が大きく,強度増加をもたら したと推察される。

200℃湿空封緘曝露により,OWCでは,曝露無と比較 して空隙のピークが粗の方向へと移動し,総空隙量が大 幅に増加したため,強度が大きく低下したと言える。そ れに対し,GWCでは,OWCと同様に曝露により総空隙 量が増加しているものの,空隙のピークが小孔へと移動 しており500nm以上の細孔が減少しており,強度増進の 要因になったと考えられる。

(2) 200℃湿空封緘環境における GWC へのフライアッシュ混和の影響

フライアッシュを混和した GWC の 200℃湿空封緘曝 露後の空隙構造を図-8 に示す。

フライアッシュ無混和の GWC と比較すると, フライ アッシュ混和に伴い, 200°C湿空封緘曝露後の総空隙量が 減少し空隙のピークが小孔側へと移動し, 緻密化してい ることがわかる。特に, GFA20, GFA30 では, 圧縮強度 に影響する 100nm 以上の細孔がほとんど観測されてお らず, 顕著な圧縮強度の増加をもたらしたと考えられる。 以上より, GWC へのフライアッシュの混和は空隙を緻 密化させ, これが圧縮強度の増加に影響を与えたと推察 された。

3.3 水和生成物と圧縮強度の関係

図-9に粉末 X 線回折結果を示す. 200℃乾燥曝露では, 曝露無に比べ,いずれの配合においても,水和生成物に 大きな変化は見られず,水和生成物は 200℃乾燥曝露に よる圧縮強度増加に影響していないと示唆された。

一方、200℃湿空封緘では、他の条件に比べ、全ての
 供試体で水和生成物が大きく変化している.OWC では
 主に C₅S₂H, C₃SH や C₅S₂H₆が生成し、図-10の SEM 観



察により示されるように、これらは粒状結晶である。こうした粒状結晶が図-6 に見られるような空隙の粗大化をもたらした可能性があり、今後の検討課題とする。

また,粉末 X 線回折および SEM 観察によって,GWC ではゾノトライト,GFA10 ではゾノトライトとトバモラ イト,GFA20,GFA30 ではトバモライトが生成している ことが確認された。ゾノトライトは繊維状であるのに対 し,トバモライトは板状の水和物であり,ゾノトライト に比べ強度増進への寄与が大きいとされている⁹。既往 の研究によれば,Al₂O₃,SiO₂ と CaO のセメントの化学 組成のバランスによって、200℃を超えるような高温養生で、強度発現性の高いトバモライト・ゾノトライトが生成することが示されている⁷⁰。本研究では、シリカフラワーが混入された SiO₂の多い GWC にフライアッシュを 混和することで、Al₂O₃の含有量が増加し、ゾノトライト・トバモライトが生成しやすいセメント組成になったと考えられる。空隙構造では、GFA10よりもGFA20で空隙のピークが小孔へとシフトしており、強度増加したものといえる。以上のことから、繊維状のゾノトライトより板状のトバモライトの生成が空隙の緻密化をもたら



図-9 200℃曝露前後での粉末 X 線回折結果



図-10 SEM 観察による 200℃湿空封緘曝露後の水和物形状

したのではないかと推察される。

また, GFA20 と GFA30 ではともにトバモライトしか 観察されなかったものの, GFA30 の強度の方が大きく空 隙も緻密化している。既往の報告⁸⁰によれば,非晶質の シリカー石灰系では, Alの存在によってトバモライトの 結晶化を著しく促進するとあり, GFA30 では GFA20 よ り Al が多く,結晶性の良いトバモライトが生成し空隙の 緻密化をもたらしたのではないかと推察される。一方, GFA40 ではフライアッシュを 40%も混和したため, SiO₂ と CaO に対する Al₂O₃ の比が大幅に増加し,逆に,強度 増加をもたらすトバモライトの生成が低下したと考えられる。これは、Al₂O₃が増加していくと強度が低下するという既往の研究^のと一致する。

以上のように、生成した水和物の種類と空隙構造の関 係性について議論を行ったが、本考察を直接的に検証す る知見を現状持ち合わせていないため、今後、水和生成 物と空隙構造の関係に着目した検討を行う予定である。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 乾燥地盤における SAGD 坑井周辺環境を模擬した 200℃乾燥曝露では,乾燥により固体の表面エネル ギーが増加し亀裂進展のための応力が大きくなり, OWC・GWC を問わずに圧縮強度は増加した。
- (2) 飽和地盤における SAGD 坑井周辺環境を模擬した 200℃湿空封緘曝露により,OWC では水和生成物が 粒状結晶に変化し,空隙が粗大化するため,圧縮強 度は減少した。
- (3) 200℃湿空封緘曝露により,GWC では水和生成物が ゾノトライトに変化,空隙が緻密化し,圧縮強度が 増加した。またフライアッシュをGWC に混和する ことで,曝露後の水和生成物がトバモライトに変化 し,強度がさらに増加した。
- (4) 本研究を通し, SAGD 環境への GWC の適合性が確認された.また,GWC へのフライアッシュの混和はさらなる強度増加に効果があることがわかった。

謝辞

本研究は,科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究,課題番号:25630182,研究代表者:浅本晋吾)の補助を受けて 実施した。また,水銀圧入試験・粉末 X 線回折・SEM 観 察は,宇部興産(株)の協力により実施した。ここに記 して謝意を表す。

参考文献

- 1) JAPEX: SAGD 法によるオイルサンド開発, http://www.japex.co.jp/business/oversea/sadg.html
- J. XIE, T. A. ZAHACY : Understanding Cement Mechanical Behavior in SAGD wells, world heavy oil congress, 2011
- American Petroleum Institute : Specification for Cements and materials for well cementing, twenty-fourth edition, 2011
- 4) 宇部三菱セメント製品カタログ:油井セメント・地
 熱 井 セ メ ン ト , https://www.umcc.co.jp/pdf/03_YUII_4P.pdf
- 浅本晋吾,金冨明恵:200℃に曝露された坑井セメント硬化体の微細構造と強度に関する基礎的研究, 土木学会第 69 回年次学術講演概要集 CS, pp.27-28, 2014
- 6) 須藤儀一:オートクレーブ養生の高強度発生機構, コンクリート工学, Vol. 14, No. 3, pp. 20–24, 1976
- Kyritsis, K et al : Relationship Between Engineering Properties, Mineralogy, and Microstructure in Cement-Based Hydroceramic Materials Cured at 200 -350°C, Journal of the American Ceramic society, vol. 92, pp. 694-701, 2009
- 光田武:水熱反応とケイ酸カルシウム工業、セラミ ックス, Vol.15, No.3, pp. 184-196, 1980