



压裂暂堵工具用可溶镁合金的研究进展

刘宝胜¹, 董舸航¹, 张跃忠¹, 任晓霞¹, 卫英慧^{1,2}, 宋光铃^{1,3}

1. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;
2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;
3. 南方科技大学 海洋科学与工程系, 深圳 518055)

摘要: 水平井分段压裂技术是有效提高非常规能源产量的重要手段, 而可溶压裂封堵工具的应用更是极大地提高了开采效率。由于镁合金具有优异的性能且极易腐蚀, 已成为制造可溶压裂封堵工具的首选材料和研究热点。本文从组织结构、力学性能和腐蚀速率3个方面, 对Mg-Al、Mg-Zn、含LPSO相的新型Mg-RE及其他合金4个系列进行了综合评述。并建议工程化应用中需要进一步建立规范标准, 特别是腐蚀速率测试需要建立统一的测试方法和计量单位等。

关键词: 可溶镁合金; 压裂暂堵工具; 合金设计; 力学性能; 腐蚀速率

文章编号: 1004-0609(2022)-12-3609-23

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 刘宝胜, 董舸航, 张跃忠, 等. 压裂暂堵工具用可溶镁合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3609–3631. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42398

LIU Baosheng, DONG Gehang, ZHANG Yuezhong, et al. Research progress of soluble magnesium alloy for fracturing temporary plugging tools[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3609–3631. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42398

1 油气采掘新技术

页岩油气资源在我国分布广泛, 勘探潜力巨大^[1]。目前, 国内页岩气探明储量超过 $1 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[2]。国内大部分页岩气深埋在质地坚硬的页岩中, 其特点是基质的渗透性很低^[3], 必须通过水平井分段压裂技术才能获得商业化生产^[4]。

水平井分段压裂技术作为油气储层改造、有效提高单井产量的重要手段, 通过大功率的地面设备, 把地面的流体泵入到水平井的每一个位置, 压碎地层, 使地层中的油气分子形成油气流出来^[5],

图1所示为西南石油大学杨兆中教授团队绘制的水平井分段压裂的示意图^[6]。图2所示封堵工具—桥塞结构示意图^[7]。作为分段压裂作业的重要工具, 桥塞具有施工工序少、周期短、卡封位置准确等特点。可钻式桥塞在压裂结束后, 下钻具磨铣易造成井下事故且施工成本高, 同时碎屑和作业液体易污染储层。如果桥塞均采用高强度可溶材料制成, 压裂完成后因时间、温度和井液的共同作用, 桥塞本体、胶筒和压裂球等均自动降解、溶解。可溶桥塞有效时间长, 经济时效性高, 可以实现井筒全通径, 适应于多种液体体系。可溶桥塞较广的适应性可以承受70 MPa的巨大压力, 且在压裂作业完成

基金项目: 山西省重点研发计划资助项目(202102050201003, 201903D111008); 国家自然科学基金资助项目(52071227); 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室开放课题(2020K04)。

收稿日期: 2021-09-24; 修订日期: 2021-10-09

通信作者: 刘宝胜, 教授, 博士; 电话: 0351-6998256; E-mail: liubaosheng@tyust.edu.cn

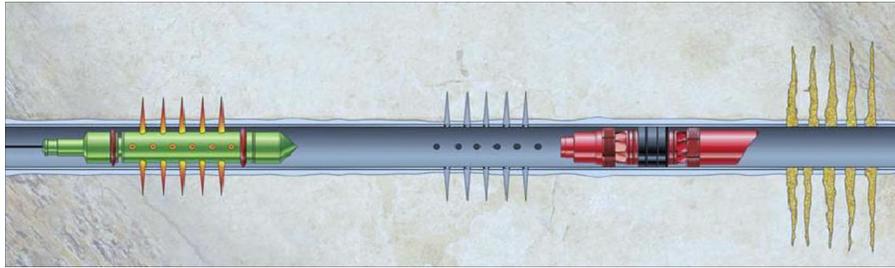


图1 水平井分段压裂过程示意图^[6]

Fig. 1 Schematic diagram of horizontal well segmentation fracturing process^[6]

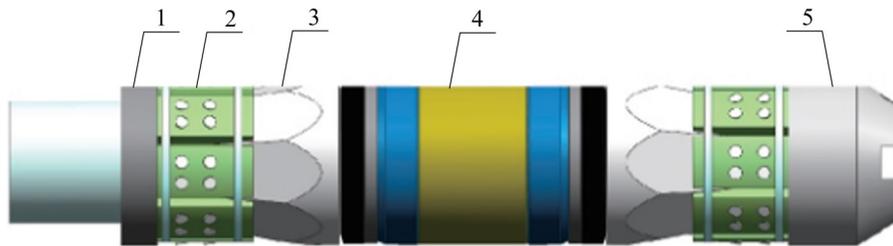


图2 封堵工具—桥塞结构示意图^[7]

Fig. 2 Blocking tool—bridge plug structure diagram^[7]: 1—Thrust ring; 2—Anchor tooth; 3—Kawa cone; 4—Rubber cylinder; 5—Locking joint

后可以自行溶解，不会造成井筒的堵塞，以便使石油及油气顺畅地从井道喷出，实现高效开采^[7]。

2 可溶性压裂暂堵工具

2.1 可溶性材料

BP(英国石油公司)在《2035年能源展望报告》中称，到2035年，中国可能超越美国成为全球最大的单一石油消费国^[8]。可见，我国井下压裂设备的市场规模必将突飞猛进，所配套服务的市场规模可能达到前所未有的高度。因此，压裂工具用可溶性材料尤为重要。

目前，有关可溶压裂封堵工具制造的核心技术均掌握在国外公司手中，美国 Baker Hughes(贝克休斯)公司利用先进纳米技术已经开发制造了第一代 In-Tallic(金属中)降解压裂球。该压裂球使用镁、铝、镍等合金材料制成，其在较小的密度下拥有很高的强度，通过调节合金成分和涂层工艺，改变电化学反应速率，实现了对压裂球降解速率的有效调控。基于可溶性金属材料在油气开采过程中的重要作用，Halliburton(哈里伯顿)公司、Schlumberger(斯伦贝谢)公司、Weatherford(威德福)公司等世界

知名的油田技术服务公司纷纷投入大量资金对压裂用可溶性材料进行研究开发。

目前，国内在可溶性材料的研发方面与国外存在很大的差距，尚未掌握核心的材料制备技术，更没有形成成熟的产品链。从2015年开始，我国中石油川庆钻探工程有限公司、中国石油勘探开发研究院、低渗透油气勘探开发国家工程实验室、太原科技大学、北京科技大学、重庆大学、沈阳航空航天大学等国内企业、研究院和高校也开始了压裂用新型可溶性材料的研发及实际应用研究。

2.2 可溶性暂堵工具

图3所示为水平井压裂暂堵主要工具。图3(a)所示为压裂球照片。可溶压裂球^[9]作为投球压裂技术的核心零部件，决定着油气开采能否实现增产增量。2011年 Baker Hughes(贝克休斯)公司公布了一种由可控电解金属纳米结构材料制造的可分解压裂球，可与大口径可钻桥塞配合实现多级分段压裂，不需钻塞，压后可立即投产，节省了钻铣桥塞时间和费用。威德福公司研发了酸性条件下可溶球和金属可溶球两种，应用在不同井况中^[10]。美国 Magnum(马格南)石油工具公司也研发出了一种新

型可分解压裂球 Magnum Fastball(马格南快速球),可以在合适的温度下进行自行溶解,消除了磨穿作业及进行井干预过程中发生卡球等情况的风险^[11]。

采用可溶性材料制备的球型座(见图3(b)),球座表面进行了防腐涂层处理。在进行压裂过程中,表面耐蚀膜层被压裂砂磨损破坏,压裂液将与球座基材接触并逐渐发生腐蚀溶解反应。压裂进行过程中,球座腐蚀反应同步进行。这种可溶性材料球座能实现尺寸较大的生产通道、可提升生产效率及效能^[12]。

由可溶性材料制成的压裂桥塞可用于桥塞一射孔联作压裂技术。目前市场已有主体采用轻质可溶镁合金制造的可溶桥塞^[13](见图3(c)),可耐压70 MPa,遇水可溶,溶解时间可控。可溶性桥塞的作用与传统桥塞相似,但是可溶性桥塞无需钻磨就能够完成排液求产,压裂施工结束后,可溶材料桥塞在高温高压环境下与井筒内液体发生化学反应,溶解后可随返排液排出井筒。

3 压裂暂堵工具用可溶镁合金的研究现状

金属镁是活性较高的金属,大气环境中,镁常温就会发生氧化腐蚀^[14],与其他金属接触时通常伴有电化学腐蚀,在酸性溶液或者盐溶液中这种现象尤其明显。同样,镁合金在室温下与空气反应生成一层自然氧化膜,但层膜疏松、多孔,对基体没有保护作用,还容易发生电偶腐蚀^[14]。经常发现与阴极相连镁合金会出现严重的局部腐蚀,作为工程材料耐蚀性差是镁合金的性能缺点,而作为可溶压裂暂堵工具,该性能恰好是优势。

镁合金是在纯镁中添加一些合金元素制备而

成,大多数镁合金含有不止一种合金元素^[15],为了方便和突出合金中最主要的合金元素,一般常见的镁合金有Mg-Al系、Mg-Zn系和Mg-RE系等,本文以常见的合金系分类,对可溶合金的设计、组织结构、力学性能和腐蚀速率等进行总结评述。

3.1 Mg-Al系可溶合金

在所有已知的二元合金系中,Mg-Al二元合金是最早得到应用的,到目前为止是商业牌号最完善和应用范围最广的合金系列^[16-17]。早在1992年美国材料与试验协会(ASTM)就发布了Mg-Al系合金的标准。

关于Mg-Al系合金的腐蚀行为研究开始时间最早,早在1946年LOOSE就报道了Fe、Ni和Cu元素在镁合金中都有一个最大容忍极限^[18],一旦含量超过这个阈值,镁合金的腐蚀速率将会极大提高,如图4所示,示意的说明了Fe、Ni和Cu元素对镁合金腐蚀速率的影响。这是由于Fe、Ni和Cu元素在镁合金的溶解度极低且提供了腐蚀电偶的阴极活性位置^[19-20]。

宋光铃等^[21]报道了在镁合金中随着Al元素的增加 β -Mg₁₇Al₁₂相在晶界中的体积分数不断增加,当 β 相体积分数较小时在晶界中呈现不均匀分布的状态,这时 β 相的存在会加速镁合金的溶解。进一步研究发现AZ91D镁合金中的析出相对材料的抗腐蚀性能具有积极作用^[22],如果基体晶粒细小,而第二相的体积分数达到一定程度,且近乎连续分布在 α -Mg基体周围,会有效保护基体。

崔红卫等^[23]研究了Be(0~0.25%,质量分数)含量对AZ91镁合金的力学性能和耐腐蚀性能的影响,当Be含量为0.15%(质量分数)时,抗拉强度和伸长率分别达到最大值167.74 MPa和5.87%,其腐蚀速

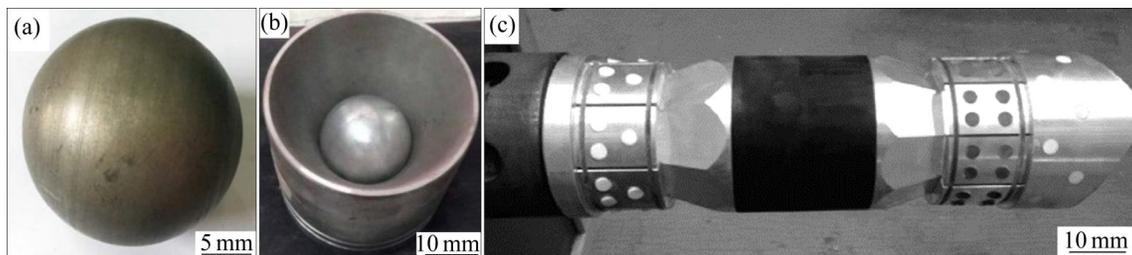


图3 水平井压裂暂堵主要工具^[9,12-13]

Fig. 3 Main tools for fracturing temporary plugging of horizontal wells^[9,12-13]: (a) Diagram of soluble fracturing balls; (b) Fracturing ball holder and fracturing ball; (c) Soluble fracturing bridge plugs

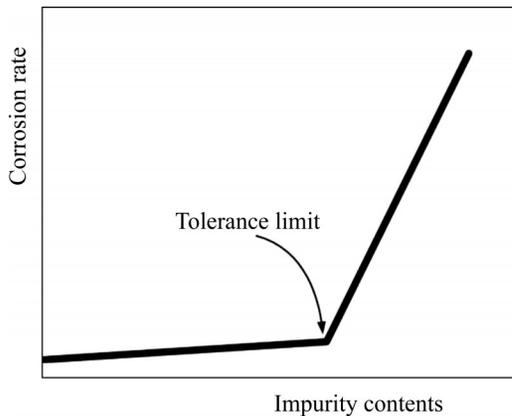


图4 Fe、Ni、Cu元素对镁腐蚀速率影响的广义曲线^[18-19]

Fig. 4 Generalized curve showing influence of element Fe, Ni, Cu on corrosion rate of magnesium^[18-19]

率也最快, 达到 $0.89644 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 比未添加Be时增大了578.9%, 这可能是0.15%Be合金的晶粒最细小导致的。

李应举等^[24]通过盐雾试验和电化学测量研究了微量Fe对AZ80镁合金腐蚀行为的影响。实验结果表明, 当Fe的质量分数从0.0002%增加到0.0042%, 腐蚀速率从 $0.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 上升到 $0.9 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 镁合金AZ80的腐蚀速率与微量Fe呈现线性相关, 这与于Fe元素在镁合金中的溶解度极低且提供了腐蚀电偶的阴极活性位置有关。

肖代红教授团队^[25-26]较早研究了压裂暂堵工具有可溶镁合金材料, 并于2013年申请了发明专利^[25], 随后在2015年报道了可溶性镁合金的研究成果^[26]。他们采用铸锭冶金法制备了不同铝、锌、铜含量的Mg-Al-Zn-Cu合金。重点关注了Cu对Mg-20Al-5Zn合金微观结构、抗压强度和快速分解性能的影响。发现Mg-20Al-5Zn-xCu合金的微观结构主要由 α -Mg和 β -Mg₁₇Al₁₂组成(见图5), 当加入Cu后, 合金中形成了T相(Al₇Mg₈Cu₃Zn₁), Cu含量较低时(0.2%或0.5%, 质量分数), T相的体积分数太小, 几乎对 α -Mg和 β 相的数量和分布没有明显影响。当Cu含量达到1%时, 合金中 β 相开始减少, 同时导致T相的逐渐生长。合金中加入1.5%Cu时, β 相出现连续生长, 形成网状结构, α -Mg相的晶粒尺寸减小。当Cu含量增加到2.5%时, T相开始聚集, α -Mg晶粒尺寸增大。抗压强度和屈服强度最大值出现在1.5%Cu合金中。作者认

为细晶强化和T相的析出强化是合金的强化机理。当Cu含量增加到2.5%时, 导致T相聚集, 从而降低压缩性能。

Mg-20Al-5Zn-1.5Cu合金在3% KCl(质量分数)溶液中具有较高溶解速率(93 °C条件下, 达到 $61 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$), 压缩断裂强度为462 MPa, 屈服强度为358 MPa。

同时, 他们还报道了Cu对Mg-17Al-3Zn合金的组织结构和性能的影响^[27]。和前文结果相似, Cu不仅可以细化初生 α -Mg基体, 还影响T相的数量、形态和分布。如图6所示, T相的体积分数随Cu含量的增加而增加。随着Cu含量的增加, T相随后将沿晶界形成细颗粒, 并最终演变为 α -Mg基体内部的空心棒。表1所示为图6中标记的不同相的EDS微区成分分析。随着合金中Cu含量从3%增加到10%, T相中的Cu含量从24.65%单调增加到36.45%。这些微观结构对铜浓度的依赖性会相应地影响所研究合金的力学和腐蚀性能。强度和腐蚀速率都不是随Cu含量的单调函数。结果表明含5%Cu的合金具有最高的强度和腐蚀速率。

肖代红团队^[28]还研究了稀土元素Gd对Mg-17Al-7Cu-3Zn合金的组织结构和性能的影响。图7所示为铸态合金的高倍SEM像。由图7可知, 含Gd元素的Mg-17Al-7Cu-3Zn合金主要由 α -Mg相、 β -Mg₁₇Al₁₂相、T-Al₁₃Mg₁₄Cu₃Zn₁相和四边形(Al, Mg)₃Gd相组成。Gd的加入不仅影响Mg-17Al-7Cu-3Zn合金中 β 相的数量, 而且影响其形态和分布。另外, (Al, Mg)₃Gd相的形成细化了 α -Mg基体, 改变了 β 和T两种相的分布。Gd含量为1%的Mg-17Al-7Cu-3Zn-1Gd合金的最大压缩强度为440 MPa, 屈服强度为302 MPa, 该合金的腐蚀速率降低。在93 °C的3.5% KCl(质量分数)溶液中腐蚀速率为1.51 mm/d。Mg-17Al-3Zn-7Cu-1Gd合金具有最高的强度和最低的腐蚀速率。

胡越^[29]通过在AZ91D镁合金中添加适量Ni元素, 制备出适合压裂工具有可溶性镁合金材料。研究发现加入微量Ni, 合金的力学性能得到改善。其抗压强度和压缩率由AZ91D的342 MPa和19.4%分别提高到了381 MPa和21.94%。刘楚明等^[30]研究了AZ31-xCu(x=0, 0.5, 1.5, 3, 质量分数, %)合金的腐蚀性能, 发现由于微电偶腐蚀作用, AZ31-3Cu的腐蚀速率最大, 在3.5% NaCl(质量分数)溶液中腐

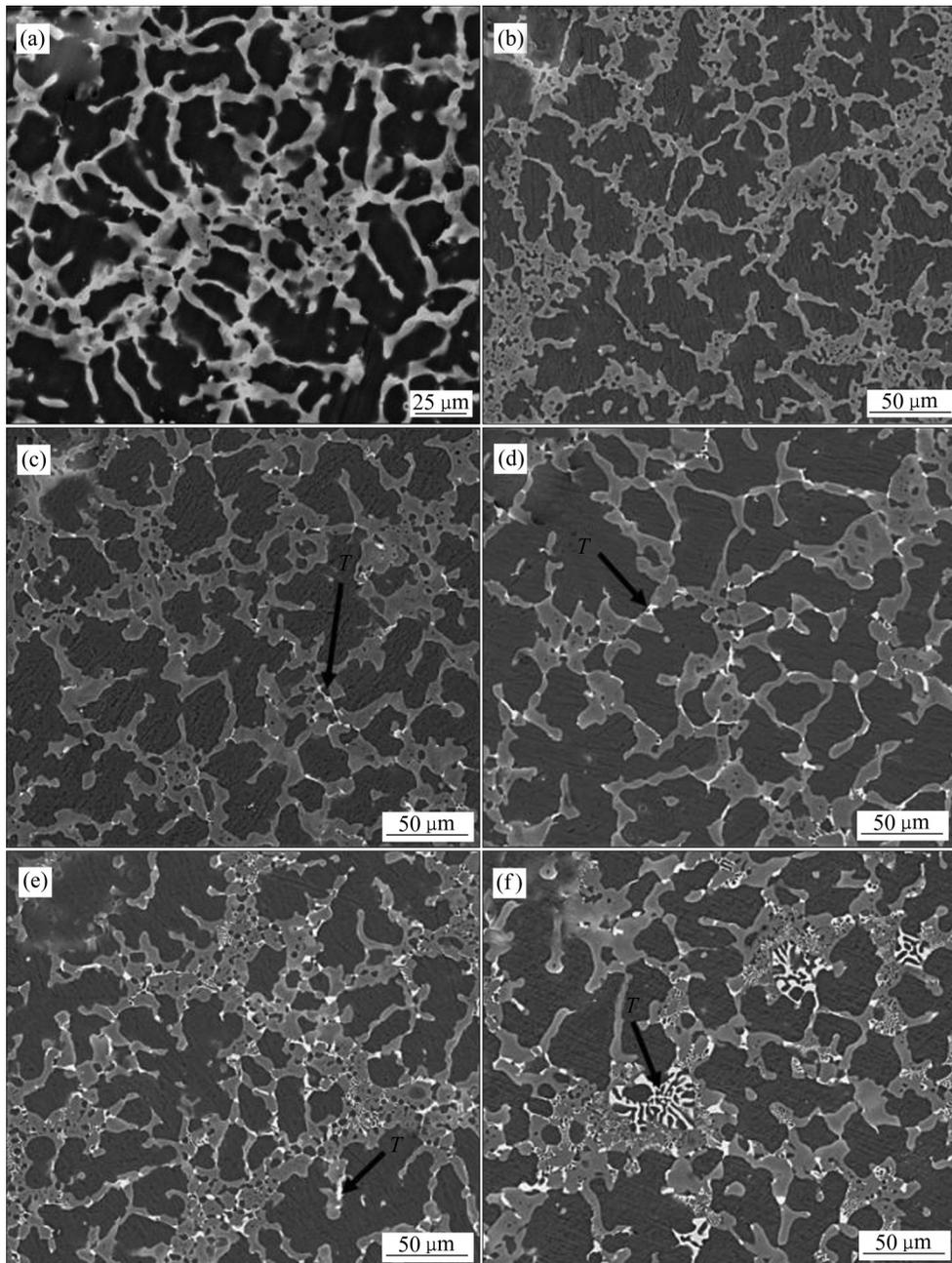


图5 合金的微观结构^[26]

Fig. 5 Microstructures of alloys^[26]: (a) 20Al-5Zn; (b) 20Al-5Zn-0.2Cu; (c) 20Al-5Zn-0.5Cu; (d) 20Al-5Zn-1Cu; (e) 20Al-5Zn-1.5Cu; (f) 20Al-5Zn-2.5Cu

蚀速率为3.583 mm/h。

同样为研发可溶压裂工具有镁合金, ZHANG等^[31]利用粉末冶金和热挤压技术制备了Mg-6Al-1Zn-wFe(w=0, 1, 3, 5, 7, 质量分数, %)。图8所示为Mg-6Al-1Zn-wFe合金在3.5% NaCl中浸泡10 min后的光学显微图。由图8可知, 对比分析了合金退火前后的腐蚀形貌。退火前, 局部腐蚀发生并在所有合金中扩展, 腐蚀面积随着Fe浓度的增加而增

加。退火后, 与挤压态合金相比, 合金的腐蚀程度稍微小一些。挤压态和退火态合金都显示出相似的表面形貌。腐蚀以典型的点蚀模式开始, 然后以圆形腐蚀模式扩散。这表明热处理不能改变腐蚀机理, 但只能在一定程度上降低腐蚀速率。Mg-6Al-1Zn-wFe合金的腐蚀程度随着Fe浓度的增加而变得严重, 当Fe浓度为3%时, 获得合金的抗压强度最大值为390 MPa, 其平均腐蚀速率为

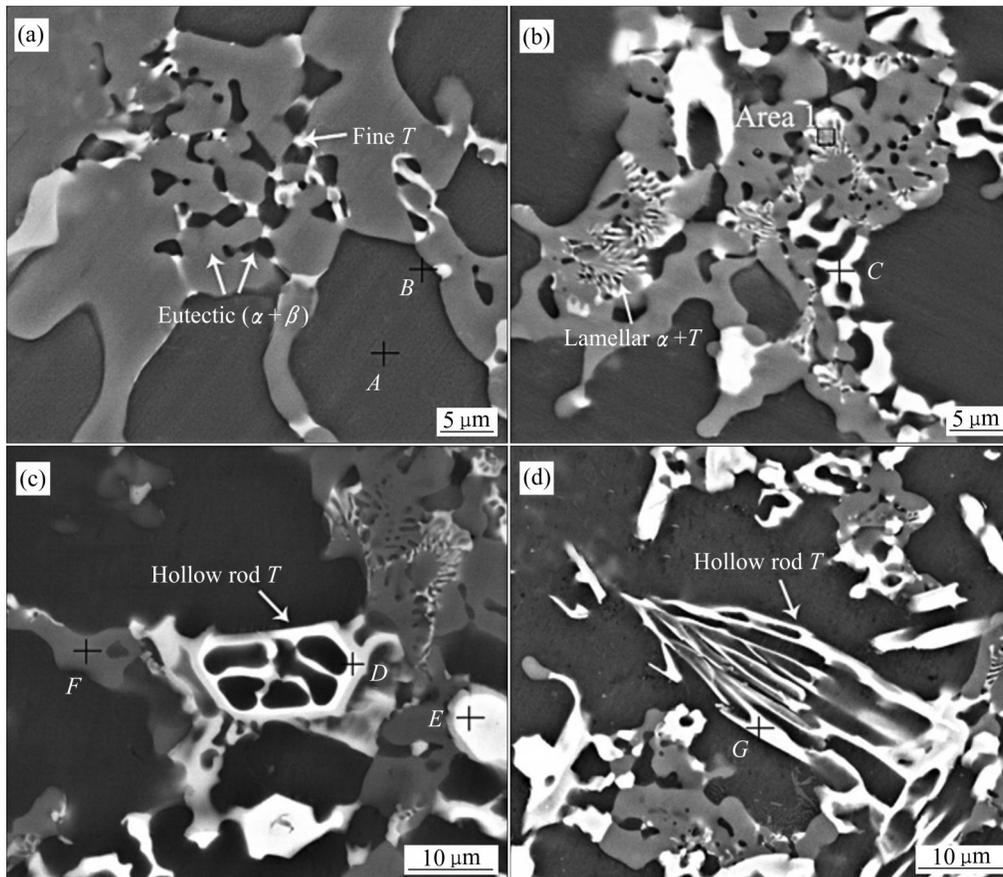


图6 不同Cu含量Mg-17Al-3Zn合金的高倍SEM像^[27]

Fig. 6 High magnification SEM images of Mg-17Al-3Zn alloys with different Cu contents^[27]: (a) 1.5Cu; (b) 3Cu; (c) 7 Cu; (d) 10 Cu

表1 图6中标记的相的EDS分析结果

Table 1 EDS results of phases signed in Fig. 6

Location	Phase	Mass fraction/%			
		Mg	Al	Cu	Zn
A	α	92.74	7.26	-	-
B	α	88.41	11.59	-	-
C	T	52.15	20.48	24.65	2.72
Area 1	Lamellar $\alpha+T$	62.24	22.27	7.31	8.18
D	T	44.38	23.72	28.54	3.36
E	Thick T	32.51	21.37	42.75	3.38
F	β	71.98	21.39	1.10	5.53
G	T	46.01	15.35	36.45	2.17

2.1 mL/(cm²·h)。热处理在一定程度上降低了腐蚀速率，但也改善了力学性能。Mg-6Al-1Zn-3Fe合金的综合性能达到压裂球的应用要求。

近年来，本文作者课题组瞄准实际工程应用，设计研发了多种可溶性镁合金材料。例如采用半连续铸造和热挤压技术制备的AZ91-RE-wCu(w=0, 1,

2, 3, 4, 质量分数, %)合金^[32]。图9所示为挤压态AZ91-RE、AZ91-RE-1Cu、AZ91-RE-2Cu、AZ91-RE-3Cu、AZ91-RE-4Cu合金的金相组织和平均晶粒尺寸。由图9可知，挤压AZ91-RE-wCu合金主要由细等轴 α -Mg和沿晶界分布的金属间化合物(β 或 $\beta+T$)组成。每种合金的晶粒尺寸都非常均匀，这表明在挤压过程中发生了完全动态再结晶(DRX)。通过截线法测得AZ91-RE-wCu合金的平均晶粒尺寸分别为16.2 μm 、13.1 μm 、9.5 μm 、7.1 μm 和8.9 μm 。当Cu含量在0%至3%范围内时，晶粒尺寸得到了细化，这表明少量添加Cu可以明显地细化晶粒^[33-34]。相反，当Cu增加至4%时，晶粒尺寸略微粗化至8.9 μm 。并且随着Cu含量的增加，沿晶界分布的金属间化合物也显著增加。细小的化合物可以抑制挤压加工过程中动态再结晶晶粒的生长，从而使晶粒细小且均匀。AZ91-RE-3Cu的压缩断裂强度(σ_f)为405 MPa，与AZ91-RE相比增加了

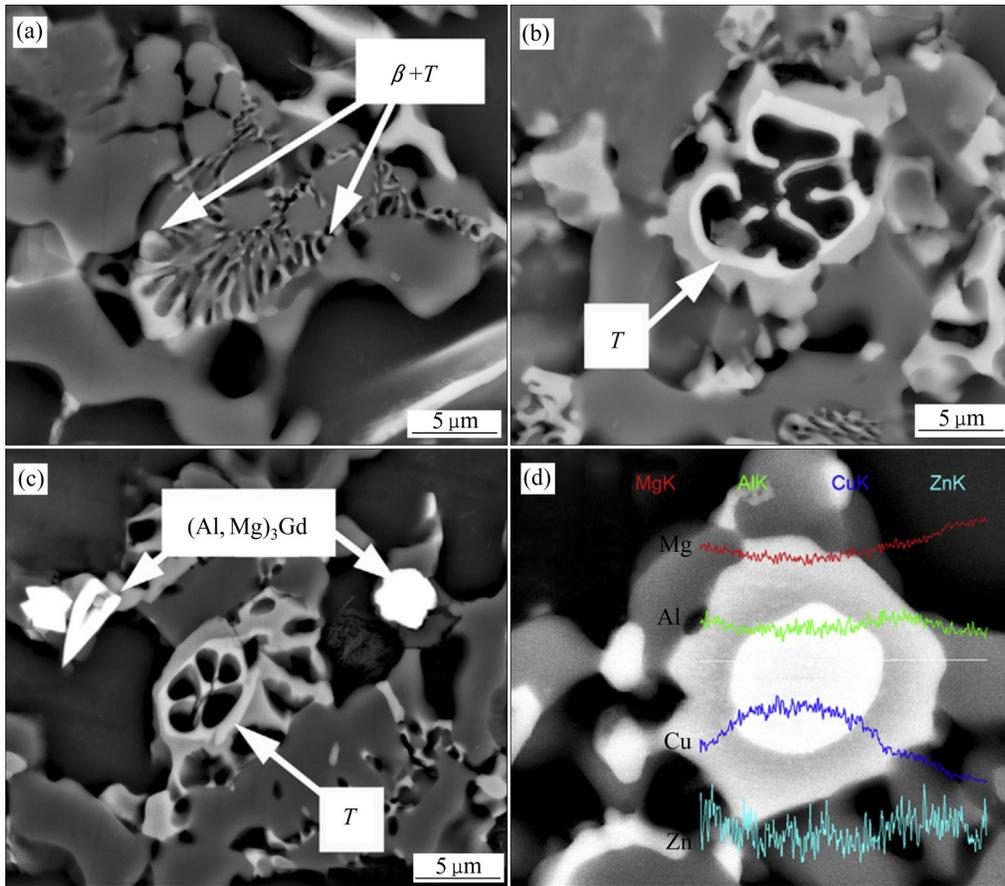


图 7 铸态合金的高倍 SEM 像^[28]

Fig. 7 High magnification SEM graphs of as-cast alloys^[28]: (a) 0Gd; (b) 1Gd; (c) 2Gd; (d) 3Gd

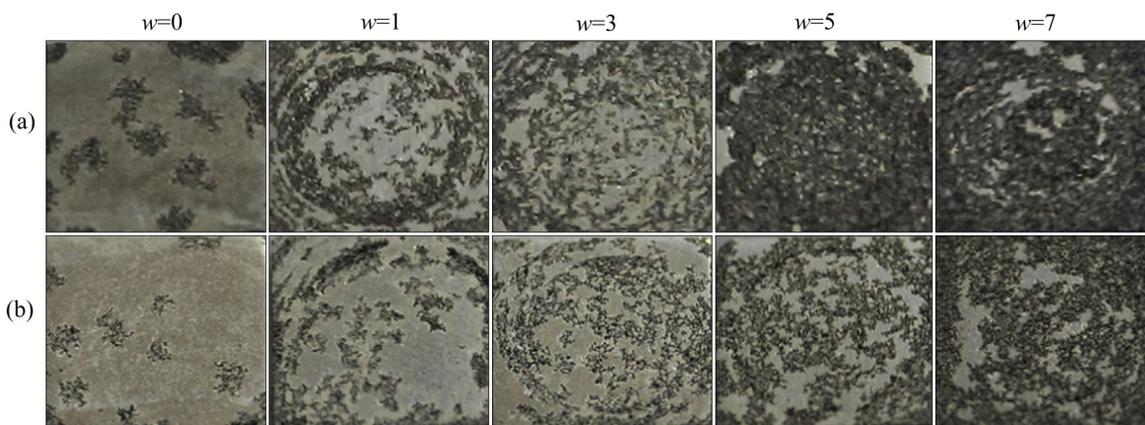


图 8 Mg-6Al-1Zn-wFe(w=0, 1, 3, 5, 7, 质量分数, %)合金在 3.5% NaCl 中浸泡 10 min 后的光学显微组织^[31]

Fig. 8 Optical micrographs of Mg-6Al-1Zn-wFe(w=0, 1, 3, 5, 7, mass fraction, %) alloy immersed in 3.5% NaCl for 10 min^[31]: (a) Extruded alloy; (b) Annealed alloy

10.05%; 屈服强度($\sigma_{0.2}$)为 244 MPa, 相比于 AZ91-RE 增加了 48.78%。随着 Cu 含量的增加, 腐蚀速率也相应增加, AZ91-RE-3Cu 在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速率达到 0.0172 mm/d。综合来看, AZ91-RE-3Cu 具有优异的抗压强度和较快的腐蚀速率, 有望

成为新型石油开采压裂球的理想材料。

另外, 还研发了另外一种新型可溶镁合金^[35], 该合金充分利用 Al 和 Zn 的作用来提高镁合金的强度, 通过添加 Cu、Ni 提高溶解速率, 从而获得具有高强度, 并在特定条件下可快速降解的镁合金材

料。加入Cu后, 会形成 $T\text{-AlCuMgZn}$ 相, T 相既可以细化晶粒, 又可以阻碍位错运动, 从而能有效提高合金强度。另外, 高电位 T 相可以与基体形成原电池, 加快基体的溶解腐蚀, 进而达到可溶性的目的。

综上所述, 在 Mg-Al 系合金中都会形成 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。表 2 所示为 Mg-Al 系合金力学性能和腐蚀性能。由表 2 可知, 加入 Cu 后, 会形成 $T\text{-AlCuMgZn}$ 相, T 相既可以细化晶粒, 又可以阻

碍位错运动, 从而能有效提高合金强度。另外, 高电位 T 相可以与基体形成原电池, 加快基体的溶解腐蚀, 进而达到可溶性的目的。分析目前的文献内容, Mg-Al 系合金中添加 Ni 和 Fe 的研究相对较少, 他们对材料的组织结构、力学性能及腐蚀机理等方面的影响需要进一步系统研究, 特别是, 目标为可溶性压裂工具用的镁合金更需要从材料设计、制备、加工、性能等方面进行系统研究。

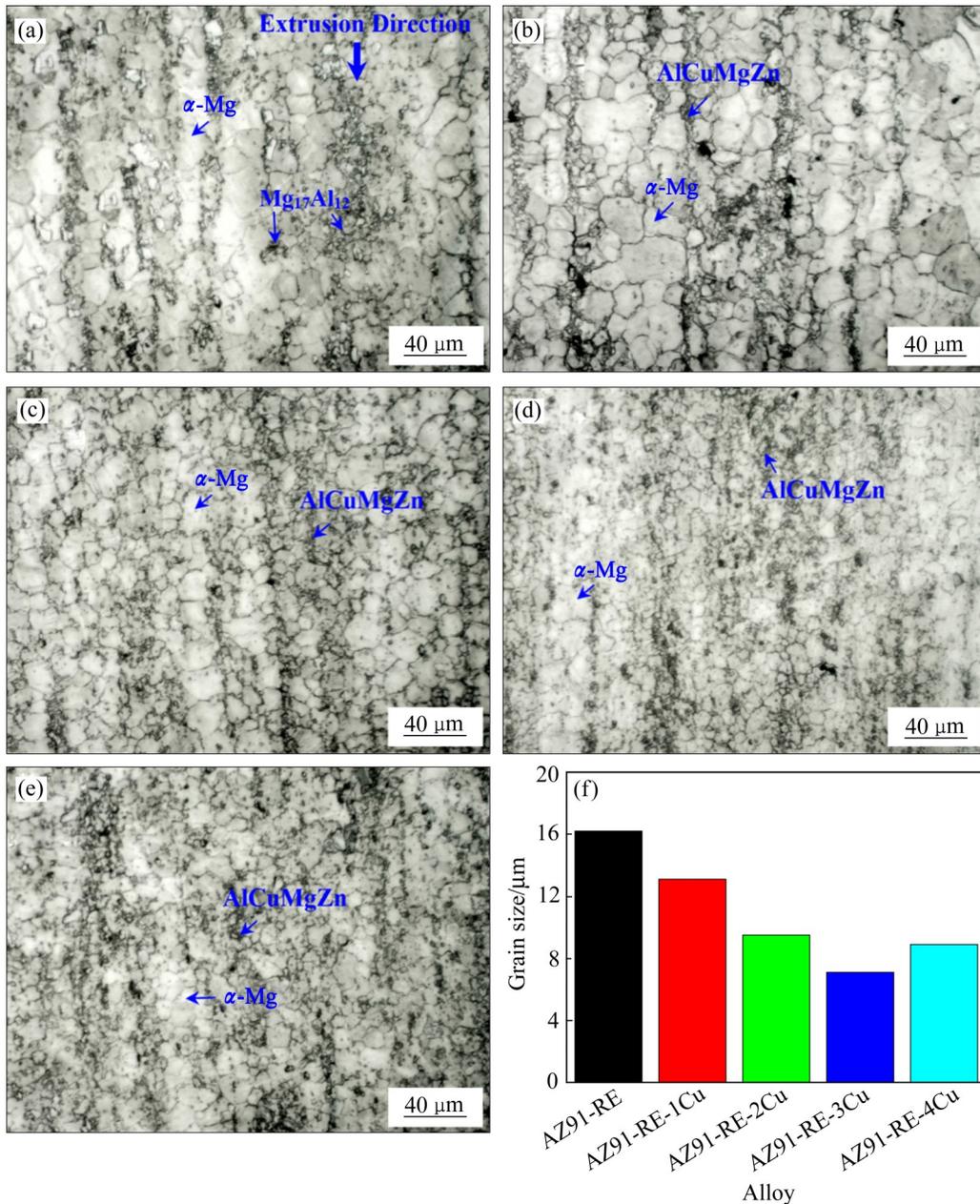


图9 挤压态 AZ91-RE、AZ91-RE-1Cu、AZ91-RE-2Cu、AZ91-RE-3Cu 和 AZ91-RE-4Cu 合金的金相组织和平均晶粒尺寸^[32]

Fig. 9 Optical microstructures of as-extruded AZ91-RE(a), AZ91-RE-1Cu(b), AZ91-RE-2Cu(c), AZ91-RE-3Cu(d), AZ91-RE-4Cu(e) alloys and average grain size diagram^[32]

表 2 Mg-Al 系合金力学性能和腐蚀性能

Table 2 Mechanical and corrosion properties of Mg-Al alloys

Substrate material	Element promoting dissolution	Mechanical property	Corrosion performance	Ref.
AZ91	Be	AZ91-0.15%Be has tensile strength of 167.74 MPa and an elongation of 5.87%	The corrosion rate of AZ91-0.15% Be is 0.89644 g/(m ² ·h)	[23]
AZ80	Fe	–	Fe content of 0.0042%, corrosion rate rises to 0.9 g/(m ² ·h)	[24]
Mg-20Al-5Zn	Cu	Mg-20Al-5Zn-1.5Cu alloy has fracture strength of 462 MPa and yield strength of 358 MPa, reaching the maximum	Mg-20Al-5Zn-1.5Cu alloy has a good dissolution rate in 3% KCl solution for 14.5 h at 93 °C, reaching 61 mg/(cm ² ·h)	[26]
Mg-17Al-7Cu-3Zn	Gd	Maximum compressive strength of Mg-17Al-7Cu-3Zn-1Gd alloy of 440 MPa and yield strength of 302 MPa	The corrosion rate of Mg-17Al-7Cu-3Zn-1Gd alloy in 3.5% KCl solution at 93 °C is 1.51 mm/d	[28]
AZ91D	Ni	Compressive strength and compressibility of alloy increasing to 381 MPa and 21.94% with addition of trace amounts of Ni	–	[29]
AZ31	Cu	–	AZ31-3Cu corrosion rate in 3.5% NaCl solution is 3.583 mm/h	[30]
Mg-6Al-1Zn	Fe	Maximum value of unconfined compressive strength (UCS) for Mg-6Al-1Zn-3Fe of 390 MPa	The average corrosion rate of Mg-6Al-1Zn-3Fe is 2.1 mL/(cm ² ·h)	[31]
AZ91-RE	Cu	AZ91-RE-3Cu has fracture strength of 405 MPa and yield strength of 244 MPa	The corrosion rate of AZ91-RE-3Cu in 3.5% NaCl solution reaches 0.0172 mm/d	[32]

Corrosion units cannot be standardized because research workers use different types of samples and corrosion solutions for corrosion experiments.

3.2 Mg-Zn 系可溶合金

Zn 在 Mg 中的最大溶解度为 6.2%，是除了 Al 以外的又一种非常有效的合金化元素，具有固溶强化和时效强化双重作用。Zn 还可以与 Al 结合来提高镁合金的强度，也可以与 Zr、RE 和 Th 一起加入镁合金中，形成强度较高的沉淀强化镁合金^[15, 36]。

近几年来，本课题组为了探索可降解压裂工具有用的 Mg-Zn 系合金，在 Mg-3Zn-1Y 合金中适当加入 4% Cu 后^[37]，对比研究了两种合金的性能，发现 Mg-3Zn-1Y-4Cu 的抗拉强度和抗压强度分别为 302 MPa 和 385 MPa，与 Mg-3Zn-1Y 相比分别增加了 22.2% 和 10%，这是细晶强化和 MgZnCu 相沉淀强

化的共同作用导致的。在 3% KCl 溶液中，Mg-3Zn-1Y-4Cu 合金的腐蚀速率分别为 5.521 mm/d (93 °C) 和 0.544 mm/d (25 °C)，比 Mg-3Zn-1Y 合金高 38 倍以上。从 Mg-3Zn-1Y (见图 10(a)) 和 Mg-3Zn-1Y-4Cu (见图 10(b)) 合金的组织可以看出，合金的显微组织都主要由动态再结晶 (DRX) 形成的 α -Mg 基体和白亮颗粒状析出相组成。但是，由于 Cu 的作用，Mg-3Zn-1Y-4Cu 合金的晶粒明显细化，而且基体上弥散分布着更多析出相。这都是提高材料强度和腐蚀速率的关键因素。

为了进一步研究 Cu 对 Mg-3Zn-Y 合金性能的影响

响^[38], 本文作者系统地研究了Cu(0, 1, 3, 5, 质量分数, %)含量的影响作用, 研究表明通过热挤压获得的Mg-3Zn-Y-3Cu合金表现出最高的抗压强度(473 MPa)和屈服强度(402 MPa), 主要是由于 Mg_3Zn_6Y 和MgZnCu的晶粒细化和析出强化的共同作用。图11所示为Mg-3Zn-Y-3Cu合金中的析出相与 α -Mg基体之间的电位差。由图11可知, 合金中的析出相与基体产生了较大的电位差, 导致基体作为阳极被腐蚀溶解。因此, Mg-3Zn-Y-3Cu在3.5% KCl溶液中的腐蚀速率达到0.41 mm/d。因此, Mg-3Zn-Y-3Cu合金的力学性能和腐蚀速率都能满足工程需要, 是一种潜在的压裂暂堵工用具合金材料。

NIU等^[39]制备了一系列铸造Mg-4Zn-wNi(w=0.5, 1, 2, 4, 质量分数, %)合金。结果表明, 加入Ni元素后的Mg-4Zn-wNi合金中形成了 Mg_2Ni 相, 提高了Mg-Zn系列合金的抗压强度和显微硬度。

Mg-4Zn-4Ni的极限抗压强度为264.8 MPa, 在3.0% KCl中Mg-4Zn-4Ni的平均质量损失率为1.03 mg/(cm²·min), 另外, 随着Ni含量的增加, Mg-4Zn-xNi合金的降解速率增大。随后作者深入研究了挤压Mg-4Zn-2Ni合金的性能^[40], 当在200 °C挤压时, Mg-4Zn-2Ni合金的抗压强度和降解率分别为512.6 MPa和619.35 mm/a, 均高于压裂球镁合金的需求。可见, 挤压是提高合金强度的有效手段。

表3所示为Mg-Zn系合金力学性能和腐蚀性能。由表3可知, 总结了Mg-Zn系合金力学性能和腐蚀性能, 从目前的文献报道可见, 挤压Mg-4Zn-2Ni合金的抗压强度达到了最高的512.6 MPa。但是由于这些文献在进行腐蚀实验室所采用的实验方法及计量单位不同, 难以进行统一换算, 因此, 并不能做出有效的对比。

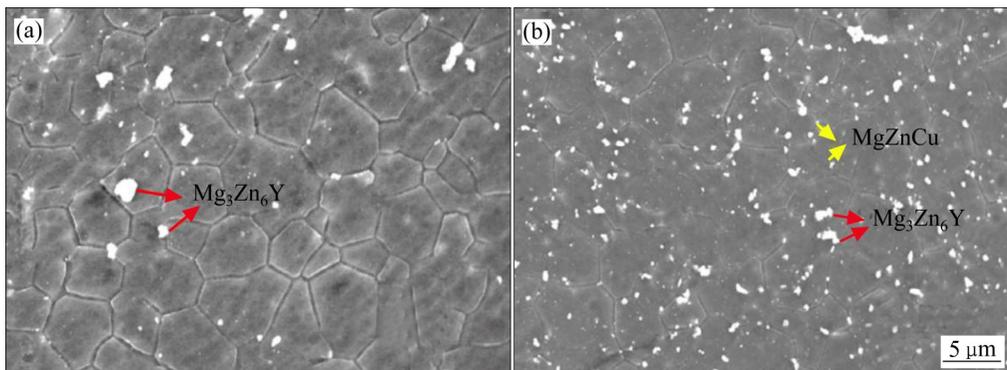


图10 Mg-3Zn-1Y、Mg-3Zn-1Y-4Cu合金的SEM像^[37]

Fig. 10 SEM images of Mg-3Zn-1Y(a) and Mg-3Zn-1Y-4Cu(b) alloys^[37]

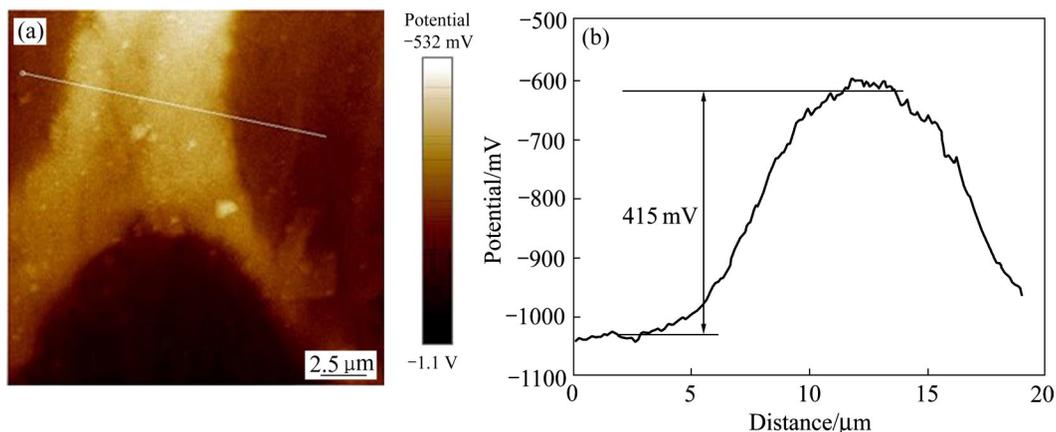


图11 Mg-3Zn-Y-3Cu合金中 α -Mg基体和析出相之间的局部电位分布的SKPFM结果

Fig. 11 Scanning kelvin probe force microscope (SKPFM) results of local potential distribution between α -Mg matrix and precipitation phase of Mg-3Zn-Y-3Cu alloy: (a) SKPFM image; (b) Volta potential profile

表 3 Mg-Zn 系合金力学性能和腐蚀性能

Table 3 Mechanical and corrosion properties of Mg-Zn alloys

Substrate material	Element promoting dissolution	Mechanical property	Corrosion performance	Ref.
Mg-3Zn-1Y	Cu(4%)	The tensile and compressive strengths of the extruded Mg-3Zn-1Y-4Cu were 302 MPa and 385 MPa, respectively	Corrosion rates of Mg-3Zn-1Y-4Cu alloy in 3% KCl solution are 5.521 mm/d (93 °C) and 0.544 mm/d (25 °C), respectively	[37]
Mg-3Zn-1Y	Cu(3%)	The extruded Mg-3Zn-Y-3Cu alloy exhibited the highest compressive strength of 473 MPa and yield strength of 402 MPa	Corrosion rate of Mg-3Zn-Y-3Cu in 3.5% KCl solution reach 0.41 mm/d	[38]
Mg-4Zn	Ni(4%)	The compressive strength of cast Mg-4Zn-4Ni is 264.8 MPa	Average mass loss rate of cast Mg-4Zn-4Ni in 3.0% KCl is 1.03 mg/(cm ² ·min)	[39]
Mg-4Zn	Ni(2%)	The compressive strength of the extruded Mg-4Zn-2Ni alloy was 512.6 MPa when extruded at 200 °C	Degradation rate of extruded Mg-4Zn-2Ni alloy in 3.0% KCl at 200 °C is 619.35 mm/a	[40]

3.3 含 LPSO 相的新型可溶 Mg-RE 合金

稀土元素(RE)可以提高镁合金的电子密度, 增强原子间的结合力, 同时还可以净化合金熔液、细化晶粒、改善组织^[41-43]。近几十年来, 科技工作者开发出一系列综合性能优异的稀土镁合金, 拓展了镁合金的应用领域^[44-47]。

特别是, 稀土镁合金中的新颖的长周期堆垛有序结构(简称长周期结构、LPSO 结构^[48])。该结构相可显著提高镁合金室温和高温力学性能, 同时不危害其塑韧性。具有高硬度、高塑韧性、高弹性模量以及与镁基体良好的界面结合等一系列特性。到目前为止, 在各种 Mg-TM(过渡金属)-RE(稀土)合金中, TM 为 Zn、Cu、Ni、Co; RE 为 Y、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Tb)^[49-53]。

HAN 等^[54]研究了长周期堆积有序(LPSO)相对 Mg-Gd-Ni 合金的力学性能和腐蚀性能的影响。当 LPSO 的体积分数从 15% 增加到 40%, LPSO 相对合金的抗拉强度有所提高, 伸长率降低, 屈服强度和极限抗拉强度从 75 MPa 和 175 MPa 增加到 125 MPa 和 266 MPa。然而, 其塑性则表现出相反的趋势。可见, 随着含镍 LPSO 相体积分数的增加, 强度显著提高, 但塑性降低。此外, 含镍的 LPSO 相比镁基体更容易腐蚀。在 3.5% NaCl 溶液中的平均腐蚀速率和析氢速率, 浸泡 2 h 后, Mg_{96.0}Gd_{3.0}Ni_{1.0} 的氢氧化率和质量损失分别达到

26.2 mm⁻² 和 128.6 g/(m²·h), 远高于其他镁合金, 如含 LPSO Mg-Zn-Y、AZ 和 ZK 系统。此外, 随着含镍 LPSO 相体积分数的增加, 平均腐蚀速率和氢气的演化显著增加。Mg_{96.0}Gd_{3.0}Ni_{1.0} 合金在相同程度的浸入度后腐蚀率最高。

WANG 等^[55]通过引入 LPSO 相(Mg₁₂YNi)的思路制备了 MgYNi 合金, 成功地开发了具有良好力学性能和快速降解速率的铸态 Mg_{97.5}Y_{1.5}Ni₁ 合金。Mg_{97.5}Y_{1.5}Ni₁ 合金在 3% KCl 溶液, 366 K(93 °C) 下的平均腐蚀速率可达 6675.32 mm/a。这主要是由具有较高腐蚀电位的 LPSO 相与基体形成更多的微偶导致的。合金较高的抗压强度(410 MPa)也与 LPSO 结构密不可分。由于其优异性能, Mg_{97.5}Y_{1.5}Ni₁ 合金可以成为压裂球的一种潜在候选材料。但当 LPSO 相含量过高时, 它将成为腐蚀介质与基体之间的一道腐蚀屏障, 从而降低腐蚀速率。

WANG 等^[56]在 Mg-10Gd-3Y-0.3Zr 合金中添加 Ni, 通过挤压后研究其微观结构、力学性能和腐蚀行为。研究表明, Ni 的含量显著影响 Mg-Gd-Y-Zr 合金中相的析出行为, 从而影响了合金的力学性能和腐蚀性能, 其结果分别如图 12 和 13 所示。由图可知, 当添加 0.2% Ni(质量分数)时, 大量的 Zr₇Ni₁₀ 相将在 α -Mg 基体内部析出, 导致合金的强度下降和腐蚀率升高。随着 Ni 含量的进一步增加, Mg₅RE 相逐渐转变为 18R-LPSO 结构, 由于合金中

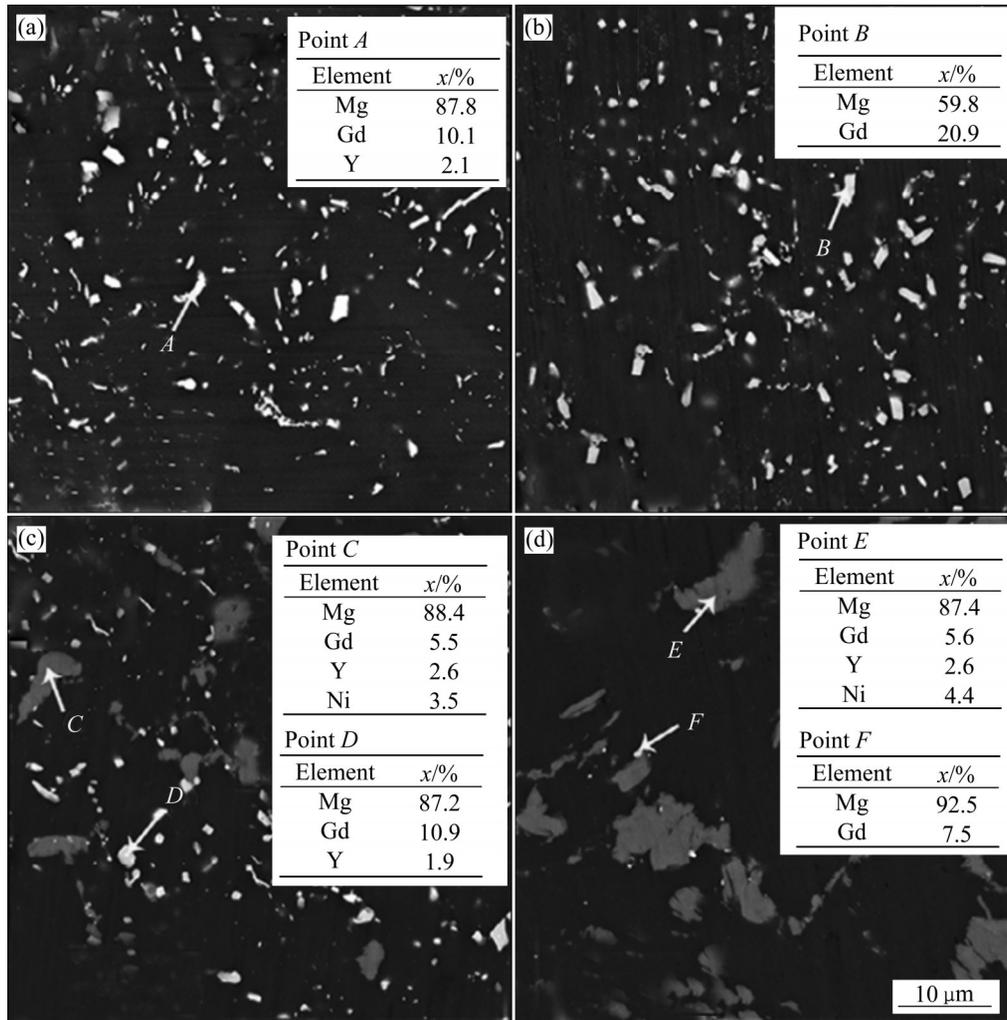


图12 挤压Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-xNi合金的SEM像^[56]

Fig. 12 SEM images of extruded Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-xNi alloys^[56]: (a) Mg-10Gd-3Y-0.3Zr; (b) Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.2Ni; (c) Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.6Ni; (d) Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni

18R-LPSO结构的强化作用,合金的强度逐渐提高。另外,由于 Zr_7Ni_{10} 和18R-LPSO结构的形成,合金的腐蚀速率也明显增加。Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni合金在93℃时在3% KCl中的溶解速率达到24.42 mg/(cm²·h)。为了研究合金的腐蚀机理及析出相对腐蚀的影响,如图14所示,作者测试了Mg-10Gd-3Y-0.3Zr、Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.2Ni和Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni合金的电位。 α -Mg、Mg₅RE、 Zr_7Ni_{10} 和18R-LPSO结构的沃尔塔电位值分别为10 mV、68.57 mV、-32.38 mV和-157.26 mV。18R-LPSO相与 α -Mg之间的电位差为170 mV,而 Zr_7Ni_{10} 与 α -Mg之间的电位差为40 mV,这表明18R-LPSO结构比起 Zr_7Ni_{10} 更能提高腐蚀速率。显而易见, Zr_7Ni_{10} 或18R-LPSO相在腐蚀过程中可

以成为优选的点蚀位置。这项工作进一步证明有利于了解Ni在镁合金中的作用,并为制造可溶性压裂工具提供更多的材料选择。

最近,MA等^[57]研究了Ni对MgGd₁Ni_w(w=0.38, 0.75, 2.25, 质量分数,%)合金的组织结构和性能的影响。如图15所示,Ni与Gd摩尔比对第二相的组成有很大的影响,第二相可以由LPSO(长周期堆积有序)+Mg₅Gd、LPSO转变为共晶相。此外,随着Ni与Gd摩尔比的增加,第二相含量逐渐增加,而LPSO相呈抛物线关系。此外,含镍LPSO相的形成不仅可以提高镁合金的强度,而且还可以加速镁合金因电偶腐蚀而退化。MgGd₁Ni_{0.75}的极限抗压强度为340 MPa,降解速率为2066 mm/a,满足压裂球工程应用标准,可作为压裂球的候

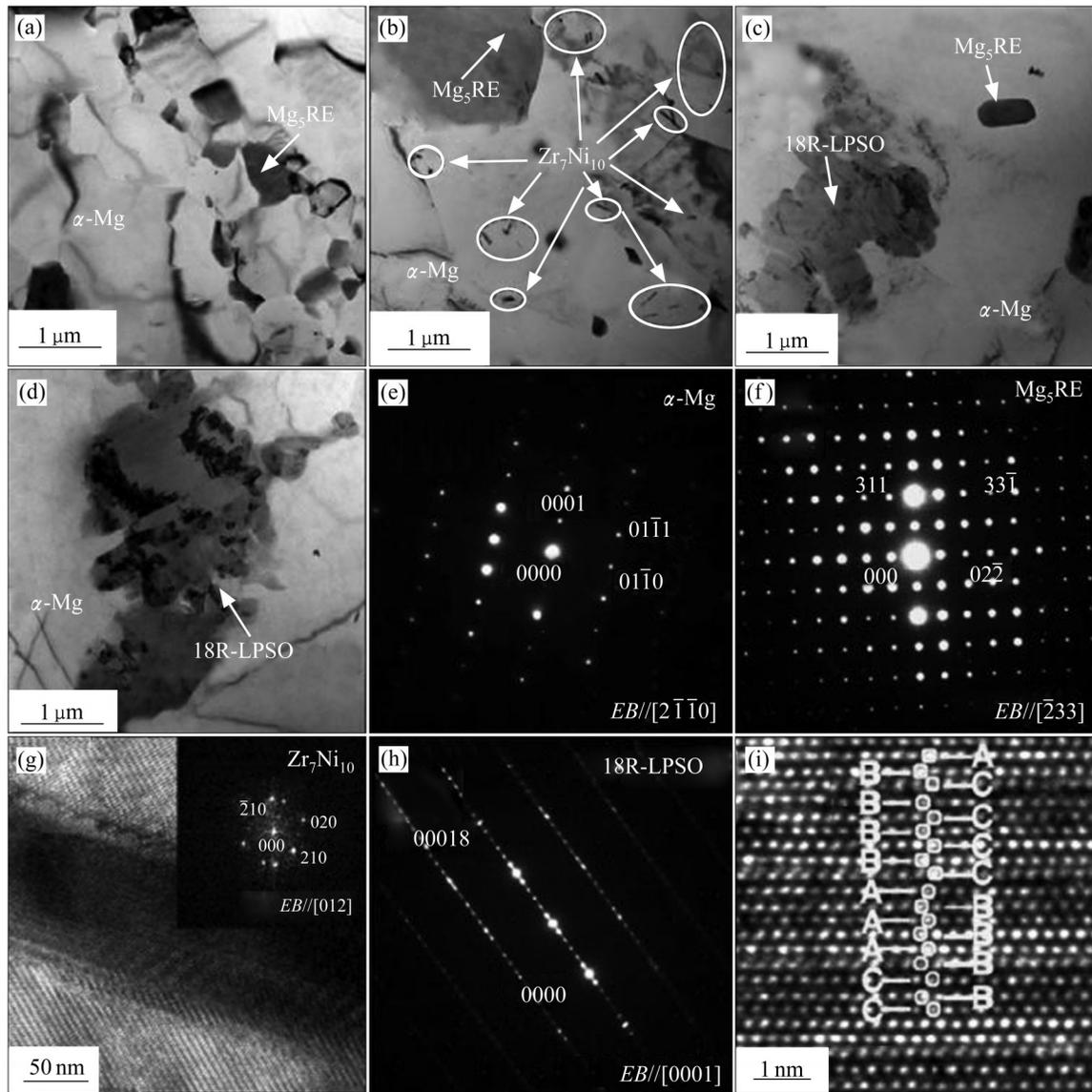


图 13 合金 Mg-10Gd-3Y-0.3Zr、Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.2Ni、Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.6Ni、Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni 的 TEM 像以及 α -Mg, Mg_5RE , 18R-LPSO 的选区电子衍射花样和 Zr_7Ni_{10} 和 18R-LPSO 的高倍率明场像^[56]

Fig. 13 TEM micrographs of Mg-10Gd-3Y-0.3Zr(a), Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.2Ni(b), Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.6Ni(c), Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni(d) alloys, selected area electron diffraction of α -Mg(e), Mg_5RE (f), 18RLPSO(h) and high magnification BF images of Zr_7Ni_{10} (g) and 18R-LPSO(i)^[56]

选材料。

本课题组根据 LPSO 结构对镁合金材料性能的影响, 同时结合 Cu 对合金腐蚀速率提高的特点, 发明了一种高强高韧性快速降解镁合金的制备方法^[58], 通过在镁合金中添加稀土 Y 元素和 Cu 元素, 在合金中生成可以使合金的强度提高而塑韧性也同时提高的 LPSO 结构相, 可以提高材料的强度, 同时由于 Cu 的添加, 在合金中形成了含 Cu 的金属间化合物 Mg_2Cu , 而且少量 Cu 固溶到 Mg 基体中, 导致材料的降解速率明显增大。另外对比性的研究了

热挤压 Mg-4Y-1Zn-1Cu 与 Mg-4Y-1Zn 的结构和性能^[59]。如图 16 所示, Mg-4Y-1Zn 合金中加入 1% Cu 后, 晶粒明显得以细化, 通过 HRTEM 可以观察到合金中同时存在 14H 和 18R 型 LPSO 结构。加入 Cu 显著提高了 Mg-4Y-1Zn-1Cu 合金的抗压性能, 抗压强度为 480 MPa, 同时材料的腐蚀速率也显著加快。在 238 °C 和 938 °C 条件下, 3% KCl 溶液中, Mg-4Y-1Zn-1Cu 合金的高降解率分别为 6.83 mm/d (938 °C) 和 1.91 mm/d (238 °C), 其腐蚀率约是 Mg-4Y-1Zn 合金的 30 倍, 这成为保证压裂工具在各种

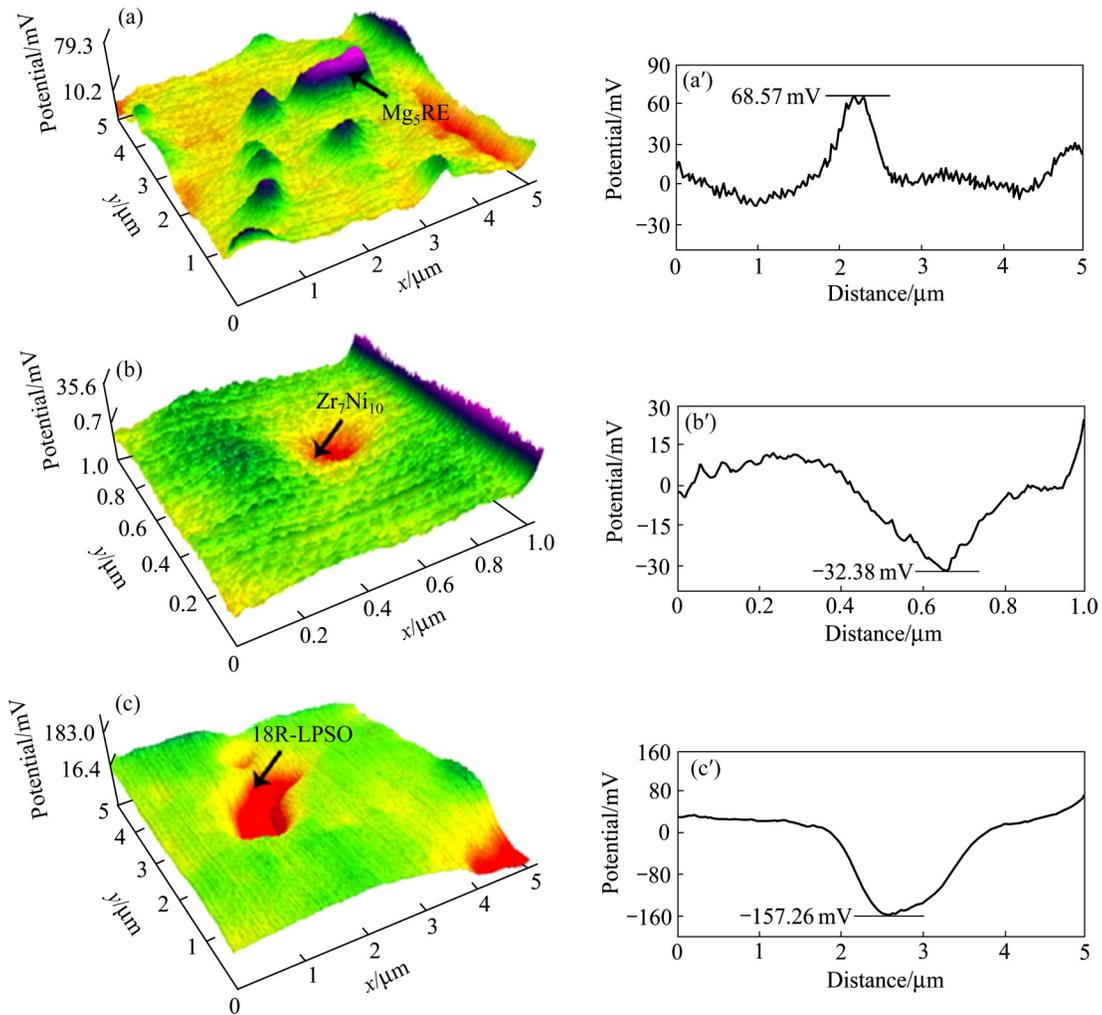


图14 合金的SKPFM形貌和电位曲线^[56]

Fig. 14 SKPFM images and volta potential profiles of alloys^[56]: (a), (a') Mg-10Gd-3Y-0.3Zr; (b), (b') Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.2Ni; (c), (c') Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni

开采条件下使用的必要条件。

表4所示为含LPSO结构相可溶镁合金的力学性能及腐蚀性能。由表4可知，总结了含LPSO结构相的可溶Mg-RE合金的力学性能及腐蚀性能，从目前的文献报道可见，虽然Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni合金具有非常高的强度，但是作为工程应用的材料还需要考虑成本因素，该合金中含有非常高的稀土元素(Gd和Y)，显然会增加材料的成本，不适合批量的工程应用。因此，开发高性价比的材料才是工程应用材料的发展方向。

3.4 其他可溶镁合金

作者最近制备了低成本的Mg-Cu二元合金，如图17所示为Mg-2Cu合金样品的SEM像及EDS

面扫描。由图17(a)和(b)可知，Mg-2Cu合金中Mg₂Cu中间相呈白亮色，而α-Mg基体呈暗黑色，而且可以清楚观察到α-Mg基体中分布着细小的白亮Mg₂Cu颗粒物，这些颗粒物可以对材料强度的提高及腐蚀速率提高有一定益处。晶界上细长中间相和较大粒状中间相，在较高倍数下观察发现并不致密。如图17(c)所示，可见白亮的中间相中主要含有Cu元素，再一次表明这些晶界上析出的中间相是Mg₂Cu。

图18所示为铸态Mg-10Cu合金样品的SEM像。由图18可知，Mg-10Cu合金中Mg₂Cu中间相呈白亮色，而α-Mg基体呈暗黑色，而且可以清楚观察到α-Mg基体中分布着短小的白亮Mg₂Cu棒状物。晶界周围无中间相晶粒，主要聚集在中心部

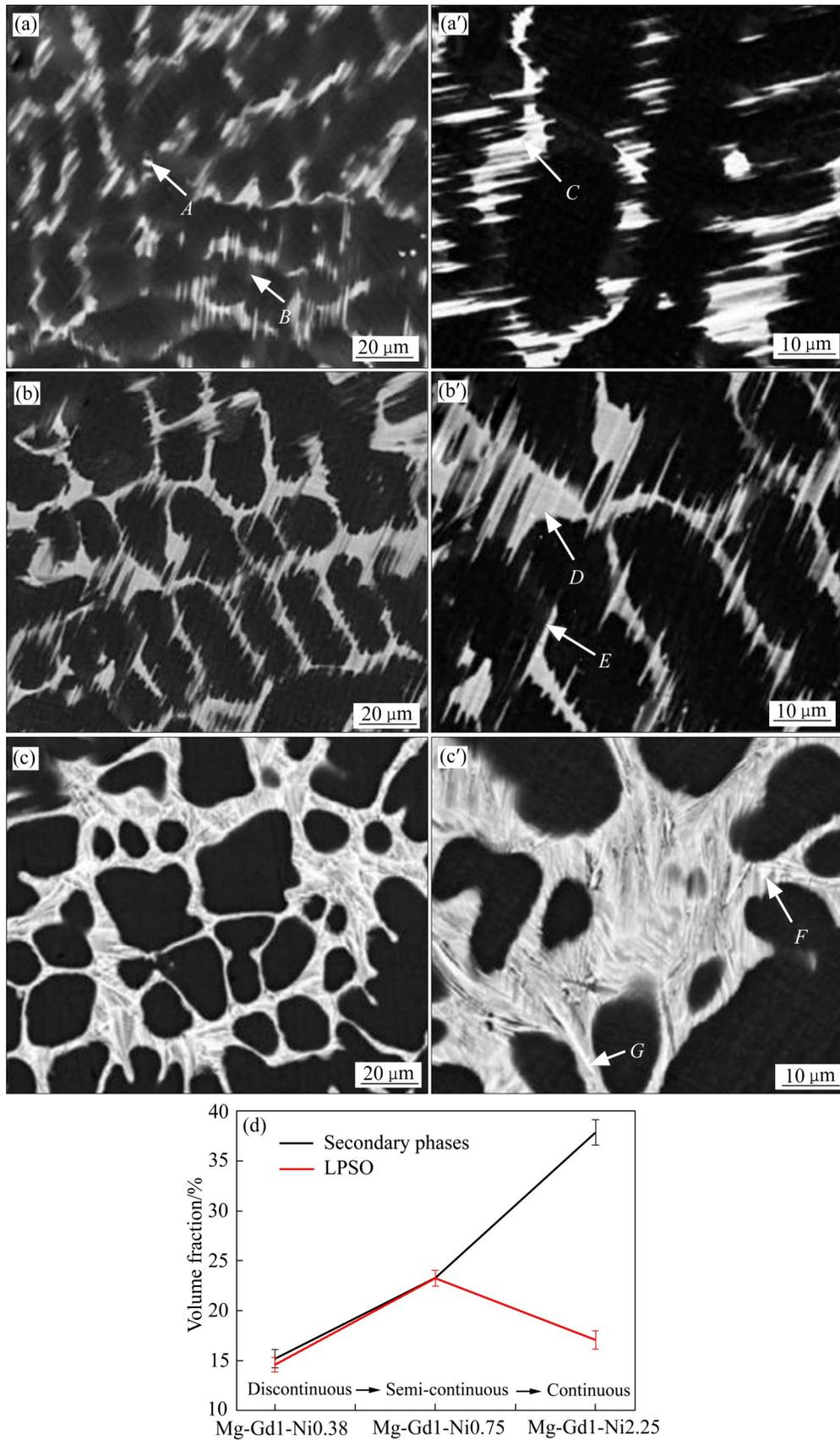


图 15 Mg-Gd1-Ni0.38、Mg-Gd1-Ni0.75 和 Mg-Gd1-Ni2.25 合金的 SEM 像及合金中的第二相和 LPSO 的体积分数^[57]

Fig. 15 SEM images of Mg-Gd1-Ni0.38 ((a), (a')), Mg-Gd1-Ni0.75 ((b), (b')), Mg-Gd1-Ni2.25 ((c), (c')) and volume fractions of second phase and LPSO in MgGd₁Ni_w alloys(d)^[57]

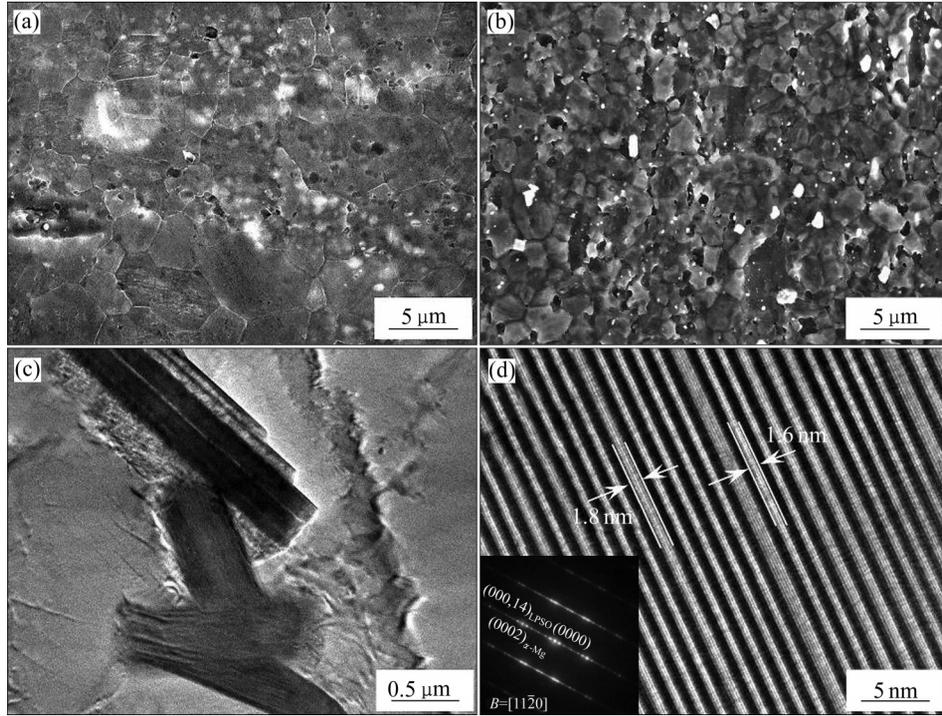


图 16 合金的显微组织^[59]

Fig. 16 Microstructure of alloy^[59]: (a) SEM image of Mg-4Y-1Zn; (b) SEM image of Mg-4Y-1Zn-1Cu; (c) TEM BF image of Mg-4Y-1Zn-1Cu (showing fine precipitation plate strip structure in α -Mg particles); (d) HRTEM image of Mg-4Y-1Zn-1Cu, and characteristics of 18R and 14H in alloy

表 4 含 LPSO 结构相可溶镁合金的力学性能及腐蚀性能

Table 4 Mechanical properties and corrosion performance of soluble magnesium alloys containing LPSO structural phase

Alloy designed	Mechanical property	Corrosion performance	Ref.
Mg _{96.0} Gd _{3.0} Ni _{1.0}	When the volume fraction of LPSO increasing from 15% to 40%, the yield strength and ultimate tensile strength of Mg-Gd-Ni combination increasing from 75 MPa and 175 MPa to 125 MPa and 266 MPa	After soaking in 3.5% NaCl solution for 2 h, the hydroxide rate and mass loss of Mg _{96.0} Gd _{3.0} Ni _{1.0} reaching 26.2 mm ⁻² and 128.6 g/(m ² ·h), respectively	[54]
Mg _{97.5} Y _{1.5} Ni ₁	Compressive strength of Mg _{97.5} Y _{1.5} Ni ₁ alloy of 410 MPa	Average corrosion rate of Mg _{97.5} Y _{1.5} Ni ₁ alloy at 3% KCl solution, 366 K (93 °C) up to 6675.32 mm/a	[55]
Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni	Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni alloy was very high ultimate compressive strength of 596.5 MPa and very high ultimate tensile strength of 342.9 MPa	Corrosion rate of Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni in 3% KCl solution at 93 °C of 24.42 mg/(cm ² ·h)	[56]
MgGd ₁ Ni _{0.75}	Ultimate compressive strength of MgGd ₁ Ni _{0.75} of 340 MPa	HER of MgGd ₁ Ni _{0.75} being 1326 mm/a and the WLR being 2066 mm/a, and the HEV reaching the highest after the same soaking time, reaching 39 mL/cm ² after 90 min.	[57]
Mg-4Y-1Zn-1Cu	Compressive strength of Mg-4Y-1Zn-1Cu of 480 MPa	Mg-4Y-1Zn-1Cu alloy degradation rate of 6.83 mm/d (938 °C) or 1.91 mm/d (238 °C) in 3% KCl solution	[58–59]

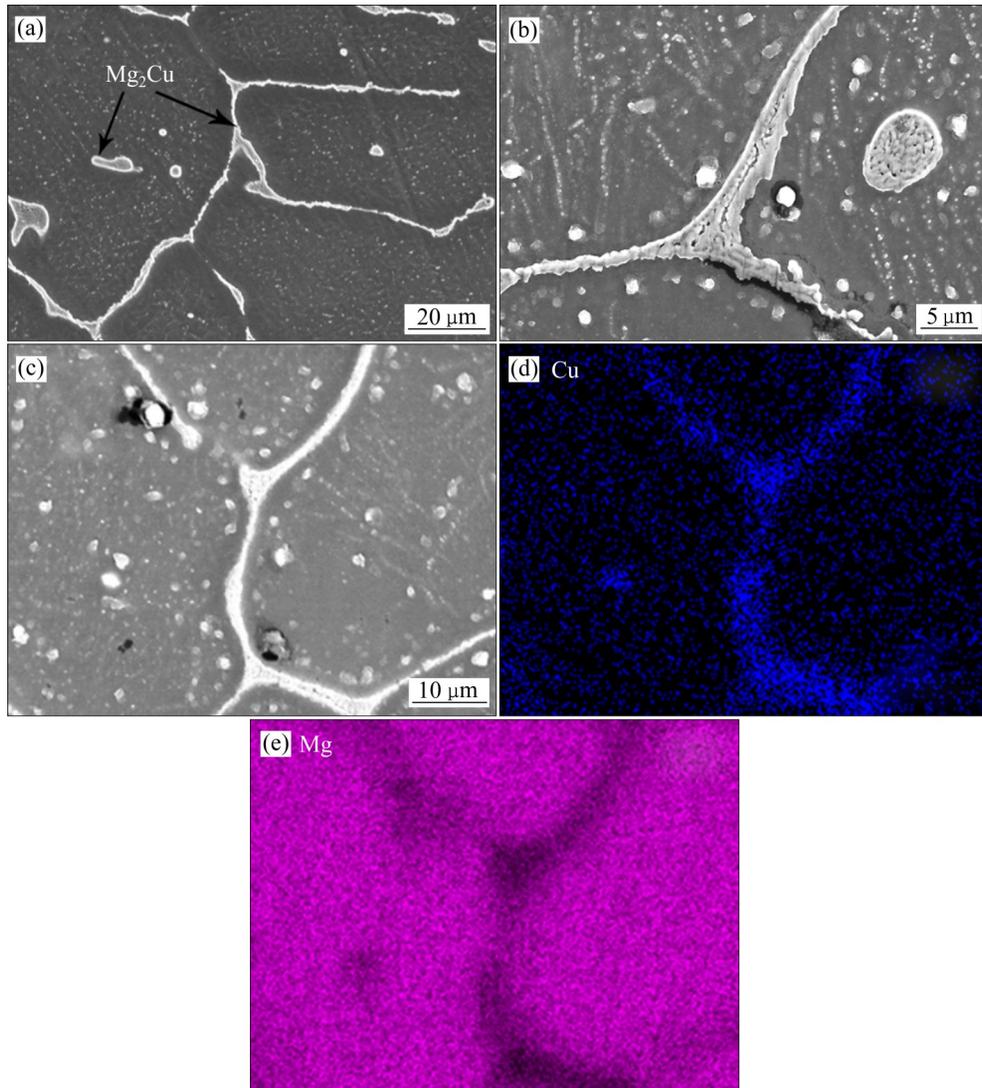


图 17 Mg-2Cu 合金样品的 SEM 像及 EDS 面扫描

Fig. 17 SEM images and EDS surface scanning images of Mg-2Cu alloy sample: (a), (b), (c) SEM images of different magnification; (c), (d) EDS surface scanning images of Cu and Mg

分。与 Mg-2Cu 相比, 当 Mg 中加入 10% Cu 时, 晶界变粗变长, 互相有连接。晶界和晶粒中存在的中间相晶粒数量明显减少, 中间相晶粒的形状由椭圆形形变为碎片聚集的短棒状, 方向也由 Mg-2Cu 时的无方向无序变成了大致统一的方向。

图 19 所示为铸态 Mg-20Cu 合金样品的 SEM 像。由图 19 可知, Mg-20Cu 合金中 Mg_2Cu 中间相呈白亮色, α -Mg 基体呈暗黑色, 而且可以清楚观察到 α -Mg 基体中分布着白亮的碎片状的 Mg_2Cu 片状物。可以清楚地看到晶界变宽变长, 形成了不规则的圆形。晶界上的中间相非常致密。在晶界周围, 第二相晶粒已经几乎没有了。中间相晶粒已由密集碎片形成的短棒状变成了分散分布的碎片状,

大量中间相晶粒融入晶界中。下一步将重点研究 Mg-Cu 二元合金的 Cu 含量、加工工艺、组织结构、力学性能和腐蚀性能之间的关系, 系统评估他们作为压裂工具的可行性。

刘雪洋^[60]将不同含量的 C(0~0.5, 质量分数, %) 加入到镁合金中熔炼成铸态镁合金新材料, 实验结果表明, C 含量为 0.2% 时, 铸态镁合金表现出最优异的力学性能强度, 在 150 °C 下, 抗拉强度达到 230 MPa, 抗压强度达到 296 MPa。当温度为 90 °C、C 含量为 0.5% 时, 腐蚀速率达到最大为 521.2 mm/a, 实现了镁合金的快速溶解。因此, C 含量为 0.5% 时, 既满足井下高温力学性能要求,

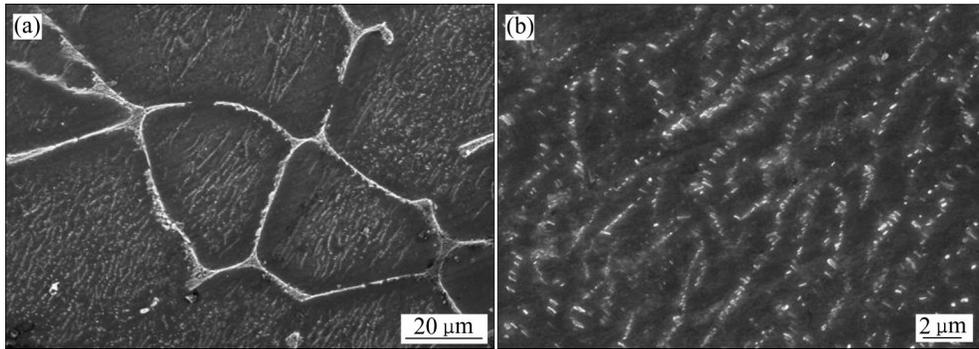


图18 铸态Mg-10Cu合金样品的SEM像

Fig. 18 SEM images of cast Mg-10Cu alloy samples: (a) Mg-10Cu; (b) Mg-10Cu grain boundaries

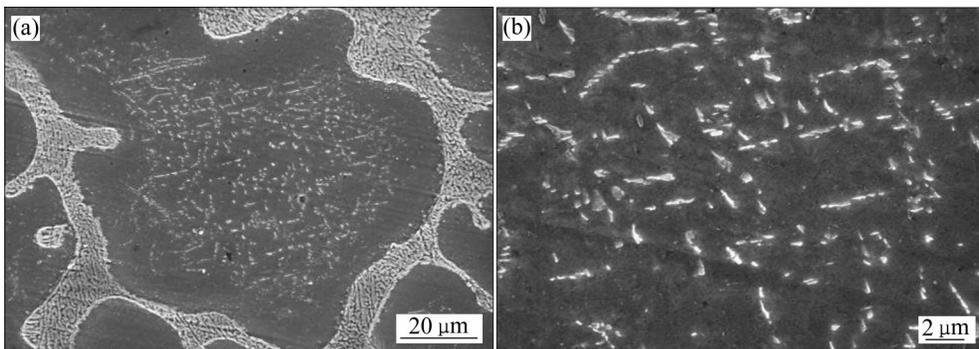


图19 铸态Mg-20Cu合金样品的SEM像

Fig. 19 SEM images of cast Mg-20Cu alloy: (a) Mg-20Cu; (b) Mg-20Cu grain

又满足了快速降解的要求。

WANG 等^[61]研究了铸态 Mg-17Al-5Zn-Si(0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 质量分数, %)合金的微观结构、力学性能和腐蚀行为, 其中 Mg-Al-Zn-0.5%Si 合金的强度最大, 达到 406 MPa, 随着 Si 含量增大, 合金的强度逐渐降低, Mg-Al-Zn-3%Si 合金为 355 MPa。腐蚀速率呈现出相反的趋势, 在含 3% Si 的合金中达到最大值, 室温下为 0.46 mm/d, 93 °C 时为 5.39 mm/d。

胡越^[29]除了系统研究 Ni 对 AZ91D 镁合金的性能影响外, 还研究了镍包硅藻土对 AZ91D 合金的力学性能和腐蚀性能的影响。加入镍包硅藻土后, 合金中出现了 Al_3Ni 和 Mg_2Si 两种新相, Mg_2Si 对 AZ91D 合金起到了细化作用。合金的抗压强度进一步提高, 达到 415 MPa, 但合金的压缩率下降到了 13%。在固溶时效后, 加入 2% 镍包硅藻土的 AZ91D 合金的抗压强度、压缩率相比热处理前都得到了提高, 分别达到 435 MPa、15.2%。腐蚀速率也同样随着镍包硅藻土的添加而增大, 在 50 °C,

0.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h, 加入 3% 镍包硅藻土的 AZ91D 镁合金的腐蚀速率可达 18.026 mg/(cm²·h), 而未加入镍包硅藻土的 AZ91D 镁合金只有少量点蚀。

漂珠(FAC)是火力发电厂煤粉燃烧产生的粉煤灰中的一种陶瓷颗粒, 将其作为增强体引入镁合金中制备复合材料, 能够起到提高镁合金抗压强度和控制镁合金溶解速率的作用。纪志康等^[62]拟通过半固态搅拌铸造法制备了四种不同 Al(9%, 12%, 15%, 18%, 质量分数)含量的漂珠(Fly ash cenosphere, FAC)/镁合金可溶复合材料。结果表明, 随着 Al 含量的增加, FAC/镁合金可溶复合材料的溶解速率先变快后减慢, 含 15% Al 的可溶复合材料溶解速度最快, 为 56 mg/(h·cm²)。四种可溶复合材料的抗压强度均大于 300 MPa, 含 15% Al 的可溶复合材料的抗压强度最高, 达到了 372 MPa。进一步采用搅拌铸造法制备了漂珠/镁合金复合材料可溶压裂球^[63]。如图 20 所示。作者筛用了直径为 106~150



图20 漂珠/镁合金复合材料可溶压裂球^[63]

Fig.20 Floating bead/magnesium alloy composite soluble fracturing ball^[63]

μm 的漂珠通过搅拌铸造法制备了质量分数为6%的漂珠/镁合金复合材料可溶压裂球。实验发现,漂珠/镁合金复合材料的抗压强度为352 MPa,由于细晶强化、第二相强化和位错强化的作用,相较于不加漂珠的镁合金材料提高了9.7%。在KCl溶液中,镁合金的最大溶解速率为 $6.18 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$,漂珠/镁合金复合材料的最大溶解速率增加到 $11.96 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$,提高了93.5%。这是因为复合材料中的漂珠、 Mg_2Si 颗粒与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体形成腐蚀原电池,加速复合材料的溶解。

4 结语与展望

为了研发适合压裂暂堵工具用可溶性材料,利用镁合金腐蚀活性高、溶解速率快的特点,许多科技工作者提出了不同的思路和方法。目前,研究的镁合金可以分为Mg-Al系, Mg-Zn系, 含LPSO相的Mg-RE系及其他合金。主要利用成分设计、加工制造、组织结构调控、相组成等方法,获得力学性能优异、溶解速率较高的合金,大部分研究的合金都可以满足压裂工具的性能要求。然而,目前研发的合金中仍存在一些问题。例如,每个合金系列的研究还不够全面, Fe、Cu、Ni等元素添加较为随机,性能测试结果没有形成统一的表达。再如,含LPSO结构相的镁合金尽管力学性能优异,但是材料中加入了高成本的RE元素,导致材料工业化应用困难加大。另外,现有研究结果都是各自团队

设计的2~4种合金之间的性能对比,变量主要集中在元素含量,与同类型合金性能之间的横向对比较少。

国内可溶性镁合金在产品研发和产业成熟度与国外具有一定差距,对压裂用可溶镁合金的研发还处于初步阶段,核心技术领域并未完全掌握。为了工程应用,应该尽快建设可溶性镁合金的国家标准或行业标准,对合金材料的组成成分、加工工艺、性能测试方法、计量单位等,特别是腐蚀性能研究的实验条件及表示方法,应该统一标准,否则难以进行横向对比,制约了可溶性镁合金的研究进展。

REFERENCES

- [1] JIA Ai-lin. Progress and prospects of natural gas development technologies in China[J]. Nat Gas Ind, 2018, 38(4): 77-86.
- [2] LI Quan-shu, XING Hui-lin, LIU Jian-jun. A review on hydraulic fracturing of unconventional reservoir[J]. Petroleum, 2015, 1(1): 8-15.
- [3] ZHANG Fen-na, ZHANG Hao, QI Yao-guang, et al. Adaptability analysis on co-exploitation based on dual-tube technology in coal-bearing gas[J]. China Coal Soc, 2017, 42(10): 2657-2661.
- [4] LIAO Shi-meng, SANG Yu, SONG Yi, et al. Research and field tests of staged fracturing technology for casing deformation section in horizontal shale gas wells[J]. Nat Gas Ind, 2017, 37(7): 40-45.
- [5] 曹英杰, 孙宜建, 夏洪玖, 等. 水平井压裂技术现状与展望[J]. 油气井测试, 2010, 19(3): 58-61, 78.
CAO Ying-jie, SUN Yi-jian, XIA Hong-jiu, et al. Status and prospects of horizontal well fracturing technology[J]. Oil and Gas Well Testing, 2010, 19(3): 58-61, 78.
- [6] 路艳军, 杨兆中, 李小刚, 等. 水平井裸眼分段压裂技术及现场应用[J]. 新疆石油地质, 2014, 35(2): 230-234.
LU Yan-jun, YANG Zhao-zhong, LI Xiao-gang, et al. Phased fracturing technology and field applications for open hole horizontal wells[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2014, 35(2): 230-234.
- [7] 王海东, 王琦, 李然, 等. 可溶桥塞与分簇射孔联作技术在页岩气水平井的应用[J]. 钻采工艺, 2019, 42(5): 113-114.
WAN Hai-dong, WAN Qi, LI Ran, et al. Application of soluble bridge plug and split cluster injection joint work

- technique in shale gas horizontal wells[J]. *Drilling Process*, 2019, 42(5): 113–114.
- [8] 左铁镛. 21世纪轻质结构材料——镁及镁合金的发展[J]. *新材料产业*, 2007, 9(12): 22–26.
- ZUO Tie-yong. The development of magnesium and magnesium alloys as lightweight structural materials in the 21st century[J]. *New Materials Industry*, 2007, 9(12): 22–26.
- [9] 陈作, 王振铎, 曾华国. 水平井分段压裂工艺技术现状及展望[J]. *天然气工业*, 2007(9): 78–80, 136–137.
- CHEN Zuo, WAN Zhen-Duo, ZENG Hua-guo. Current status and outlook of horizontal well segmentation fracturing process technology[J]. *Natural Gas Industry*, 2007(9): 78–80, 136–137.
- [10] LI Lu-guang, WANG Hong-yan, LIU He, et al. Natural gas fueling the world's future: a brief summary from the 27th World Gas Conference (WGC)[J]. *Nat Gas Ind*, 2018, 38(9): 1–9.
- [11] GAO De-li. A high-efficiency development mode of shale gas reservoirs in mountainous areas based on large cluster horizontal well engineering[J]. *Nat Gas Ind*, 2018, 38(8): 1–7.
- [12] 侯磊, 孙宝江, 李云. 非常规油气开发对压裂设备和材料发展的影响[J]. *天然气工业*, 2013, 33(12): 105–110.
- HOU-Lei, SUN Bao-jiang, LI Yun. Impact of unconventional oil and gas development on the development of fracturing equipment and materials[J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(12): 105–110.
- [13] 陈振华. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 80–82.
- CHEN Zhen-hua. *Magnesium alloy* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 80–82.
- [14] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 6.
- SONG Guang-Ling. *Corrosion and protection of magnesium alloys*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 6.
- [15] 卫英慧, 许并社. 镁合金腐蚀防护的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 4.
- WEI Ying-hui, XU Bing-she. *Theory and practice of corrosion protection of magnesium alloys*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 4.
- [16] 刘宝胜. 水平井暂堵工具用新型镁合金设计与性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2020: 12.
- LIU Bao-sheng. *Design and performance of new magnesium alloy for horizontal well temporary plugging tools* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020: 12.
- [17] ASTM B94—92. *Annual Book of ASTM Standards*. American Society for Testing and Materials[S]. 2018–05–01.
- [18] LOOSE W S. *Corrosion and protection of magnesium*[M]. New York: ASM International Materials Park, 1946: 173–260.
- [19] FROATS A, AUNE T K, HAWKE D, et al. *Metals handbook*[M]. New York: ASM International Materials Park, 1987: 740–754.
- [20] OLSEN A L. Corrosion characteristics of new magnesium alloy, translation of paper presented at the Bauteil 91[M]. DVM Berlin: [s.n.], 1991: 1–21.
- [21] SONG Guang-lin, ATRENS A, WU Xian-liang, et al. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40: 1769–1791.
- [22] SONG Guang-lin, ATRENS A. Magnesium corrosion mechanisms[J]. *Corrosion Science and technology*, 2002, 31: 1598–6462.
- [23] 崔红卫, 闵光辉, 李廷斌, 等. Be对AZ91镁合金组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2008, 28(12): 903–905.
- CUI Hong-wei, MING Guang-hui, LI Ting-bin, et al. Effect of Be on the organization, mechanical properties and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2008, 28(12): 903–905.
- [24] LI Ying-ju, LUO Tian-jiao, YANG Yuan-sheng. Effects of trace element and purification on properties of AZ80 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20: 407–410.
- [25] 肖代红, 李秀秀, 朱哲民. 一种轻质耐压快速分解的铸造镁合金: 中国, 20130284659[P]. 2013–07–08.
- XIAO Dai-hong, LI Xiu-xiu, ZHU Zhe-ming. A lightweight and pressure-resistant fast-decomposing cast magnesium alloy: China, 20130284659[P]. 2013–07–08.
- [26] XIAO Dai-hong, GENG Zhen-wei, CHEN Liang, et al. Effects of alloying elements on microstructure and properties of magnesium alloys for ball[J]. *Metall Mater Trans*, 2015, 46: 4793–4803.
- [27] CHEN Liang, WU Zheng-gang, XIAO Dai-hong, et al. Effects of copper on microstructure and properties of Mg-17Al-3Zn alloys[J]. *Mater Corros*, 2015, 66(10): 1159–1168.
- [28] GENG Zhen-wei, XIAO Dai-hong, CHEN Liang. Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of degradable Mg-Al-Cu-Zn-Gd alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 145–152.
- [29] 胡越. 石油压裂用可分解镁合金的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015: 24–31.
- HU Yue. *Study of decomposable magnesium alloy for oil*

- fracturing[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015: 24–31.
- [30] ZHOU Miao, LIU Chu-ming, XU Shi-yuan, et al. Accelerated degradation rate of AZ31 magnesium alloy by copper additions[J]. *Materials and Corrosion*, 2017, 69(6): 827.
- [31] ZHANG Cheng, WU Liang, HUANG Guang-sheng, et al. Effects of Fe concentration on microstructure and corrosion of Mg-6Al-1Zn-xFe alloys for fracturing balls applications[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35: 2086–2098.
- [32] LIU Bao-sheng, YANG Yuan-xi, ZHANG Yue-zhong, et al. Investigation of rapidly decomposable AZ91-RE-xCu ($x=0, 1, 2, 3, 4$) alloys for petroleum fracturing balls[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 144: 109499.
- [33] HASSAN S F, GUPTA M. Development of a novel magnesium-copper based composite with improved mechanical properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(2): 337–389.
- [34] XIAO Dai-hong, WANG J N, DING Dong-yan, et al. Effect of Cu content on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 343(1): 77–81.
- [35] 张跃忠, 刘宝胜, 房大庆, 等. 一种石油开采用憋压球的高强快速降解镁合金及制备方法: 中国, 201710695227.6[P]. 2019-09-20.
- ZHANG Yue-zhong, LIU Bao-sheng, FANG Da-qing, et al. A high-strength and fast-degrading magnesium alloy for oil opening using hold-down ball and preparation method: China, 201710695227.6[P]. 2019-09-20.
- [36] 汤定国, 刘金海, 李国禄, 等. 镁合金压铸使用技术手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2021: 7.
- TANG Ding-guo, LIU Jin-hai, LI Guo-lu, et al. Technical manual for the use of magnesium alloy die casting[M]. Beijing: China Machine Industry, 2021: 7.
- [37] ZHANG Yue-zhong, WANG Xiao-yu, KUANG Ya-fei, et al. Enhanced mechanical properties and degradation rate of Mg-3Zn-1Y based alloy by Cu addition for degradable fracturing ball applications[J]. *Materials Letters*, 2017, 195: 194–197.
- [38] FANG Da-qing, LIU Bao-sheng, KUANG Ya-fei, et al. Microstructure and properties of hot extruded Mg-3Zn-Y-xCu ($x=0, 1, 3, 5$) alloys[J]. *International Journal of Materials Research*, 2017, 108: 262–268.
- [39] NIU Hao-yi, DENG Kun-kun, NIE Kai-bo, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Mg-4Zn-xNi alloys for degradable fracturing ball applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 1290–1300.
- [40] NIU Hao-yi, DENG Kun-kun, NIE Kai-bo, et al. Degradation behavior of Mg-4Zn-2Ni alloy with high strength and high degradation rate[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 249: 123–131.
- [41] JIA Ai-lin. Progress and prospects of natural gas development technologies in China[J]. *Nat Gas Ind*, 2018, 38(4): 77–86.
- [42] LI Quan-shu, XING Hui-lin, LIU Jian-jun, et al. A review on hydraulic fracturing of unconventional reservoir[J]. *Petroleum*, 2015, 1(1): 8–15.
- [43] ZHANG Fen-na, ZHANG Hao, QI Yao-guang, et al. Adaptability analysis on co-exploitation based on dual-tube technology in coal-bearing gas[J]. *China Coal Soc*, 2017, 42(10): 2657–2661.
- [44] LIU Jin-hui, HAN En-hou, SONG Ying-wei, et al. Effect of twins on the corrosion behavior of Mg-5Y-7Gd-1Nd-0.5Zr Mg alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 757: 359–363.
- [45] SAFARI N, TOROGHINEJAD M R, KHARAZIHA M. Influence of copper on the structural, mechanical, and biological characteristics of Mg-1Al-Cu alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 237: 121–838.
- [46] ZAHNG Cheng, WU Liang, HAUNG Guang-sheng, et al. Effects of Fe concentration on microstructure and corrosion of Mg-6Al-1Zn-xFe alloys for fracturing balls applications[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35: 2086–2098.
- [47] BAO Lei, ZHANG Zhi-qiang, LE Qi-chi, et al. Corrosion behavior and mechanism of Mg-Y-Zn-Zr alloys with various Y/Zn mole ratios[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 712: 15–23.
- [48] LI Lu-guang, WANG Hong-yan, LIU He, et al. Natural gas fueling the world's future: a brief summary from the 27th World Gas Conference (WGC)[J]. *Nat Gas Ind*, 2018, 38(9): 1–9.
- [49] CHEN Bin, LIN Dong-liang, MENG Fan-qi, et al. Microstructure and mechanical properties of ultrafine grained Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy processed by equal channel angular pressing[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 440: 94–100.
- [50] DING W J, WU Yu-juan, PENG Li-ming, et al. Formation of 14H-type long period stacking ordered structure in the as-cast and solid solution treated Mg-Gd-Zn-Zr alloys[J]. *J Mater Res*, 2009, 24: 1842–1854.
- [51] LIU Ke, ZHANG Jing-huai, TANG Ding-xiang, et al. Precipitates formed in a Mg-7Y-4Gd-0.5Zn-0.4Zr alloy

- during isothermal ageing at 250 °C [J]. *Mater Chem Phys*, 2009, 117(1): 107–112.
- [52] ITOI T, SEIMIYA T, KAWAMURA Y, et al. Long period stacking structures observed in $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy[J]. *Scripta Mater*, 2004, 51(2): 107–111.
- [53] CHO J, CHEN J Y, DANIEL I M. Mechanical enhancement of carbon fiber/epoxy composites by graphite nanoplatelet reinforcement[J]. *Scripta Mater*, 2007, 56(8): 685–688.
- [54] HAN Zhen-hua, ZHANG Kai, YANG Jun, et al. Effects of volume fraction of Ni-containing LPSO phase on mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Ni alloys[J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70(3): 537–548.
- [55] WANG Jing-feng, GAO Shi-qing, LIU Xiu-ying, et al. Enhanced mechanical properties and degradation rate of Mg-Ni-Y alloy by introducing LPSO phase for degradable fracturing ball applications[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 127–133.
- [56] WANG J, LI T, LI H X, et al. Effect of trace Ni addition on microstructure, mechanical and corrosion properties of the extruded Mg-Gd-Y-Zr-Ni alloys for dissolvable fracturing tools[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(5): 1649–1660.
- [57] MA Kai, LIU Shi-jie, DAI Chao-neng, et al. Effect of Ni on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of MgGd₁Nix alloys for fracturing ball applications[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 91: 121–133.
- [58] 刘宝胜, 房大庆, 王亚宁, 等. 一种高强高韧性快速降解镁合金的制备方法: 中国, 201710316887.9[P]. 2018–11–09.
- LIU Bao-sheng, FANG Da-qing, WANG Ya-ning, et al. A method for the preparation of high-strength and high-toughness fast-degrading magnesium alloy: China, 201710316887.9 [P]. 2018–11–09.
- [59] LIU Bao-sheng, DONG Ge-hang, REN Xiao-yan, et al. Accelerated degradation rate of high-strength Mg-4Y-1Zn alloy by Cu addition for degradable bridge-plug applications[J]. *International Journal of Materials Research*, 2020, 111(10): 872–875.
- [60] 刘雪洋. 碳含量对镁合金力学性能及腐蚀性能的影响研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016: 22–45.
- LIU Xue-yang. Study on the effect of carbon content on the mechanical properties and corrosion performance of magnesium alloys[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016: 22–45.
- [61] WANG M, D H, LIU W S. Effect of Si addition on microstructure and properties of magnesium alloys with high Al and Zn contents[J]. *Vacuum*, 2017, 141: 144–151.
- [62] 纪志康, 于思荣, 刘丽, 等. Al含量对漂珠/镁合金可溶复合材料组织与性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5): 1211–1218.
- JI Zhi-kang, YU Si-rong, LIU Li, et al. Effect of Al content on the organization and properties of drift bead/Mg alloy soluble composites[J]. *Journal of Composites*, 2018, 35(5): 1211–1218.
- [63] 刘恩洋, 于思荣, 纪志康, 等. 漂珠/镁合金复合材料可溶压裂球的制备及组织性能研究[J]. *稀有金属*, 2019, 43(8): 792–799.
- LIU Xue-yang, YU Si-rong, JI Zhi-kang, et al. Preparation and tissue properties of soluble fractured balls from drift beads/magnesium alloy composites[J]. *Rare Metals*, 2019, 43(8): 792–799.

Research progress of soluble magnesium alloy for fracturing temporary plugging tools

LIU Bao-sheng¹, DONG Ge-hang¹, ZHANG Yue-zhong¹, REN Xiao-xia¹, WEI Ying-hui^{1,2}, SONG Guang-ling^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Department of Ocean Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The staged fracturing technology of horizontal wells is an important mean to effectively improve the production of unconventional energy. Importantly, the application of soluble fracturing plugging tools has greatly improved the production efficiency. Mg alloys have become the preferred material for manufacturing soluble fracturing plugging tools and the focus of extensive research because of the characteristics of excellent strength, light weight and easy corrosion. In this paper, four series of Mg-Al, Mg-Zn, new Mg-RE alloy containing LPSO phase and other alloys were comprehensively reviewed from three dimensions of microstructure, mechanical properties and corrosion rate. It was also suggested that the specification and standard should be further established in the engineering application. Especially, the unified test method and measurement unit should be established for the corrosion rate test.

Key words: soluble Mg alloys; fracturing temporary plugging tools; alloy design; mechanical properties; corrosion rate

Foundation item: Projects(202102050201003, 201903D111008) supported by Key Research and Development Program of Shanxi Province, China; Project(52071227) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2020K04) supported by Open Project of Key Laboratory of New Marine Materials and Applied Technologies, Chinese Academy of Sciences, China

Received date: 2021-09-24; **Accepted date:** 2021-10-09

Corresponding author: LIU Bao-sheng; Tel: +86-351-6998256; E-mail: liubaosheng@tyust.edu.cn

(编辑 龙怀中)