



Preparation and Properties of Degradable Metal Materials for Oil and Gas Wells

Zhang Yi¹, Liu Jinhu², Shi Xiaolong¹, Chang Gang³, Liu Wentao⁴, Nie Wei¹, Yang Dong¹

¹Downhole Service Company, BHDC, CNPC Renqiu, Hebei, China

²Jiangsu Xuzhou Mining Group Co., Ltd Xuzhou, Jiangsu, China

³Staff Education And Training Center, Bhdc, Cnpc Dagang, Tianjin, China

⁴Tubing Service Company, Bhdc, Cnpc Renqiu, Hebei, China

Email address:

zhangyi_zy@cnpc.com.cn (Zhang Yi), 362105376@qq.com (Liu Jinhu), 785671750@qq.com (Shi Xiaolong), 54976875@qq.com (Chang Gang), liuwentaow@163.com (Liu Wentao), nie_wei@cnpc.com.cn (Nie Wei), yangdong2000@cnpc.com.cn (Yang Dong)

To cite this article:

Zhang Yi, Liu Jinhu, Shi Xiaolong, Chang Gang, Liu Wentao, Nie Wei, Yang Dong. Preparation and Properties of Degradable Metal Materials for Oil and Gas Wells. *Science Discovery*. Vol. 8, No. 2, 2020, pp. 37-42. doi: 10.11648/j.sd.20200802.13

Received: February 3, 2020; Accepted: May 20, 2020; Published: June 9, 2020

Abstract: In the process of measure operation for oil and gas wells, downhole tools may get stuck, which not only delays the construction period, but also increases the operation cost. This paper discusses a kind of degradable metal material which can be used to make downhole tools for oil and gas wells. In order to prepare the material, firstly, according to the requirements of downhole operation technology of oil and gas wells, the overall design idea with magnesium and magnesium alloy as the core was determined, and then the Ni, Ti, Cr, Cu and other metals were determined as auxiliary materials to enhance the alloy strength through electrochemical experiments. After that, these materials are made into degradable metal bars which can be processed by high-temperature and high-pressure die-casting. At last, they are verified by metallographic characterization, tensile impact mechanics experiment, microhardness test, degradation performance and other experiments, which can meet the design and degradation requirements of some downhole tools with low strength requirements. This kind of degradable metal material has the characteristics of light weight, high strength and easy flowback after construction. It is suggested that it should be widely used in downhole tools such as perforating gun, packer, bridge plug and fracturing sliding sleeve.

Keywords: Degradable, Magnesium Alloy, Electrochemical Corrosion, Pressure Casting

油气井用可降解金属材料制备及性能研究

张毅¹, 刘金虎², 石小龙¹, 常刚³, 刘文韬⁴, 聂伟¹, 杨东¹

¹中国石油集团渤海钻探井下作业分公司, 任丘, 河北, 中国

²江苏省徐州矿务集团有限公司, 徐州, 江苏, 中国

³中国石油集团渤海钻探培训中心, 大港, 天津, 中国

⁴中国石油集团渤海钻管具技术服务分公司, 任丘, 河北, 中国

邮箱

zhangyi_zy@cnpc.com.cn (张毅), 362105376@qq.com (刘金虎), 785671750@qq.com (石小龙), 54976875@qq.com (常刚), liuwentaow@163.com (刘文韬), nie_wei@cnpc.com.cn (聂伟), yangdong2000@cnpc.com.cn (杨东)

摘要: 对油气井进行措施作业过程中可能会发生井下工具遇卡事故, 不仅耽误施工周期, 还会增加作业成本。本文所探讨的是一种可用于井下工具制作的油气井用可降解金属材料。为制备该材料首先根据油气井井下措施作业工艺要求, 确定了以镁及镁合金为核心的总体设计思路, 再通过电化学实验确定了Ni、Ti、Cr、Cu等金属作为增强合金强度的辅

料材料。之后将这些材料进行高温高压压铸成型，制作成可以进行零件加工的可降解金属棒材，最后经金相表征、拉伸冲击力学实验、显微硬度测试、降解性能等实验验证，可以满足一些对强度要求不是太高的井下工具的设计以及降解要求。该制备的可降解金属材料具有质量轻、强度相对较高、施工完毕后易返排等特点，建议可在射孔枪、封隔器、桥塞以及压裂滑套等井下工具上进行推广应用。

关键词：可降解，镁合金，电化学腐蚀，压铸

1. 引言

对油气井进行措施作业过程中，经常会出现因地层高温、出砂、管外窜、井口落物、工具性能不稳定等发生的井下工具遇卡事故，这时需要进行打捞、钻磨等处理，处理过程中修井液以及钻磨钻屑会不仅对储层造成伤害，也耽误了工时，增加了作业成本。试想 in 工艺条件允许的情况下，使用可降解金属材料制作井下工具，如发生遇卡，此时只需注入降解液或者在井内产出高氯根水溶液影响下工具便可自行降解，经洗井返排后提出管柱即可，大大降低了工具遇卡事故发生的风险。

油气井用可降解金属材料的研究最早始于斯伦贝谢、贝克休斯等几家跨国油服公司。其中，斯伦贝谢公司的可降解镁铝合金材料具有耐冲蚀、降解速率可控、无需化学添加剂和适于低PH值环境等优点，适用于不同的井深、温度、压力和流体特性等条件，经实验，该类合金工具的最大工作压差可达70MPa，无需回收或钻磨作业，其降解的副产品为微米级粉末，不影响返排和油气生产。由贝克休斯公司研发的可降解纳米复合材料，主要由活性金属基质和增强部分组成，采用粉末冶金工艺固化活性金属粉末并在表面覆盖金属或陶瓷以增强硬度，具有低密度、高强度、降解速率可控和低成本的特点，抗压强度高达830MPa，破裂伸长率为8%~12%。我国对可降解金属材料的研究起步较晚，但也取得了部分成果，国内中国石油勘探开发研究院裴晓含应用可降解金属材料研制了适用于多级投球滑套分段压裂的可分解压裂球，分析了可分解压裂球材料的分解特性及力学性能，并对可分解压裂球进行了地面承压试验及现场应用。此外，中石化石油机械股份有限公司周歆通过对可降解金属材料从承压性能、降解性能的各种测试中分析获得了的降解速率预测公式，为现场应用提供技术指导并现场应用成功[1]。

2. 可降解金属材料设计思路

井下工具多用于油气井分层措施作业中，在使用过程中不仅需要保证强度满足施工条件，而且施工完成后如果遇卡在注入降解液或者井内产出高氯根水溶液的情况下工具可自行降解[2]，所以在选材料方面，其设计应达到以下技术要求：

- 1) 该种材料为复合组合材料；
- 2) 一定的耐温性，满足耐温150℃以上，高的抗拉强度，满足300MPa以上，合适的密度，低于2.3 g/cm3；
- 3) 良好可加工性，便于加工成各种规格、各种形状的金属棒；

- 4) 匹配的电偶腐蚀性能，满足电解质溶液中材料的降解要求；
- 5) 温度在150℃内，在5%KCl溶液中，可降解金属材料降解速度要控制在大于1天小于5天。

综合考虑，目前最适合可降解金属材料的主体核心为镁及镁合金。镁及镁合金是工程应用中密度最低的金属材料，具有低密度、高比强度和比刚度，减振性好、电磁屏蔽效果佳和抗辐射能力强、资源丰富，环境友好等优点，在航空航天、交通、汽车、电子仪器等国防工业和民用工业中的应用前景非常广阔。随着镁合金材料科学技术的深入研究，其性能特点不断被挖掘和应用，已经发展成为最轻的金属结构材料。与铸造镁合金相比，变形镁合金具有力学性能好、强度高、塑性好、组织致密，性能稳定、规格多样化等特点，除此之外，镁合金在高氯根的水溶液里容易发生电化学腐蚀，降解性能良好，适合于制作可降解金属材料[3]。

3. 可降解金属材料的电化学实验

镁及镁合金虽然具有诸多有优点，但强度较低，需添加提高强度的金属材料。可提高合金强度的金属有许多，在综合考虑多种可降解金属材料的电化学腐蚀性能前提下，制备了NiTi、TiAl、Ti₃Al、CuAl、NiCu、NiCr、NiAl、Ni多种合金材料。表1是设计的不同复合材料组成[4]。

表1 可溶解金属棒复合粉体材料组成。

材料	组成
NiTi	摩尔比1: 1
TiAl	摩尔比1: 1
Ti ₃ Al	摩尔比3: 1
CuAl	摩尔比1: 1
NiCu	质量比4: 1
NiCr	质量比4: 1
NiAl	质量比4: 1
Ni	100%

对这些材料进行电化学测试，电化学测试主要测试了制备的各种复合粉体材料的开路电位、动电位极化曲线等。金属(或合金)在电解液中所产生的电极电位，称为该金属(或合金)在该溶液中的开路电位，这是衡量其电化学性能的重要指标[5]。

实验采用三电极体系，以粉体压制烧结的合金试样为研究电极，以铂电极为辅助电极，以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。试验中将试样切割成面积为1 cm²的试片。测试溶液为5% NaCl溶液，实验温度控制在35±2℃。测试前向溶液中通入氧气至少20 min获得饱和氧溶液测试时间为180 min。待试样开路电位稳定后测试合金试样的动

电位极化曲线，扫描速率为0.166 mV/s，测试结果如图1，图2所示。

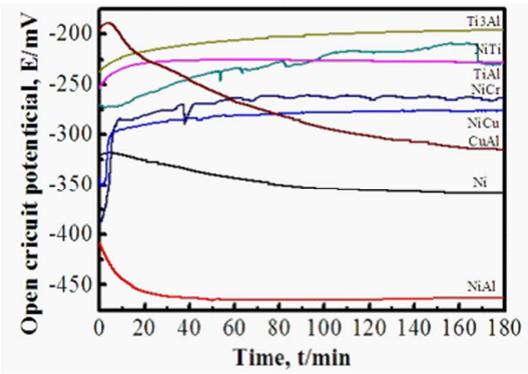


图1 不同可溶解金属棒复合材料的腐蚀电位。

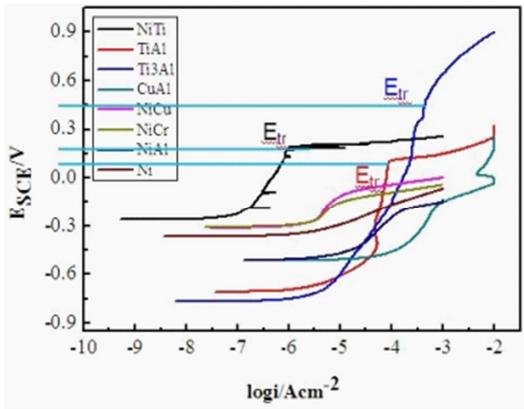


图2 不同可溶解金属棒复合材料的阳极极化曲线。

图1是不同可降解金属棒复合材料的腐蚀电位。从图中可以看出，NiTi、TiAl、Ti₃Al、NiCr有着较高的腐蚀电位，耐Cl⁻腐蚀性较好。图2是不同可溶解金属棒复合材料的阳极极化曲线。可以发现，NiTi、TiAl、Ti₃Al出现了明显的钝化现象。其中Ti₃Al有较宽的钝化区间，随着电位的增加未出现电流密度陡然增大的现象，说明未发生局部腐蚀。TiAl在E_{tr}处被击穿，发生点蚀。NiTi在阳极扫描的过程中多次发生击穿、自愈合，电位继续增大，在E_{tr}处电流陡然增大，发生了大规模的局部腐蚀，但此处电位高达0.2V，所以在Cl⁻存在条件下抗腐蚀性能较好。CuAl、NiCu、NiCr、NiAl、Ni材料钝化区间小，相对来说耐Cl⁻腐蚀性能要稍微差一些[6]。

综合以上的电化学实验数据，我们拟选择的可溶解金属棒材料的主体材料为镁及其合金材料，通过添加Ni、Ti、Cr、Cu等金属元素等进一步提高其强度，同时降低其耐电解质腐蚀性能。

4. 可降解金属棒材制备

可降解工具各零件的加工是在制备成型的可降解金属棒材的基础上进行车削，可降解金属棒材制备采用的是压铸生产，压铸生产的基本原理是将液态或半液态金属在高压作用下，以较高速度充填到模具中，并在压力作用下凝固而获得所需铸件。次辞制备采用的是200公斤坩埚电阻炉进行熔炼，压铸机为压力1600吨卧室冷室压铸机[7]。制备的试样如图3所示。



图3 压铸件实物图。

5. 实验

5.1. 室温拉伸力学性能

本试验采用电子万能材料试验机进行压铸镁合金的力学性能测试。制定试样时，车削成如图4所示尺寸的标准拉伸试样。

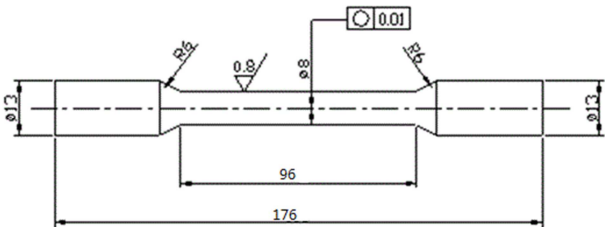


图4 拉伸试样尺寸示意图。

力学性能测试过程中，采用匀速、单向拉伸，单向拉伸速率设置为3mm/min。为了保证拉伸力学性能的准确度，准备2个试样进行拉伸试验。抗拉强度355-381MPa，屈服强度270-350MPa，延伸率为6.5-7%，如表2所示，满足一般铝合金的强度水平。

表2 样品力学性能。

样品编号	抗拉强度 R _m /MPa	规定塑性延伸强度R _{p0.2} /MPa	断后伸长率A/%
1	355	270	6.5
2	381	350	7

采用夏比冲击摆锤进行能量吸收试验，使用深度为2mm的U型缺口试样，冲击吸收能量为1.1-1.2焦耳，如表3所示，说明该材料韧性较差。

表3 样品冲击测试。

样品编号	实验温度℃	冲击吸收能量 KU ₂ /J	备注
1	室温	1.2	吸收能低于试验机最小分辨力的2.5倍
2	室温	1.1	吸收能低于试验机最小分辨力的2.5倍

5.2. 显微硬度

试验选用Microhardness Tester HV-1000型显微硬度计进行显微硬度的测试。试样经砂纸打磨后，用压平器嵌入载物台，保证测试面在同一水平线上。试验选取载荷为

100g，保载时间为15s。试验过程中应使测试仪的压头作用在基体的晶粒内部，避免打在晶界上。选取中心到边缘均匀分布10点进行压点试验[8]。并绘制如图5所示的合金硬度折线图。

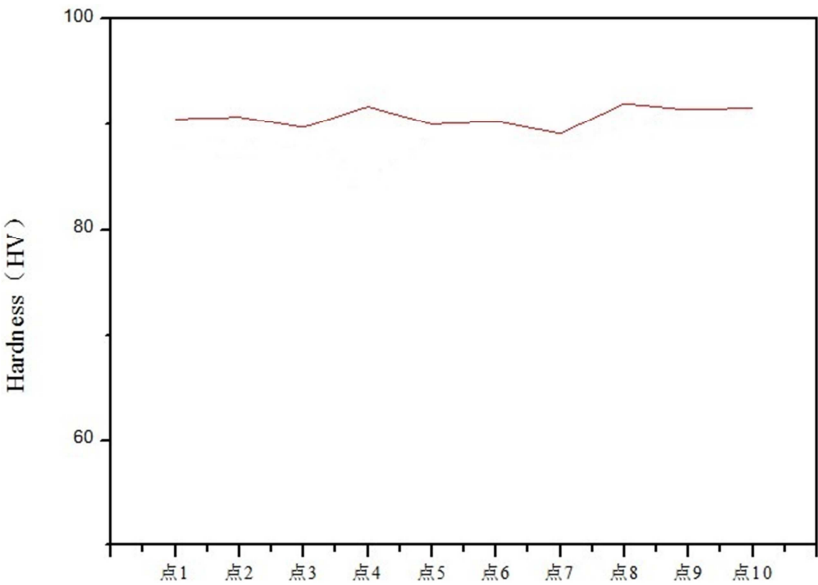


图5 合金的显微硬度值。

由此可以得出该合金10个点的平均洛氏硬度为94.8，满足一般铝合金的硬度水平。

5.3. 低倍组织观察

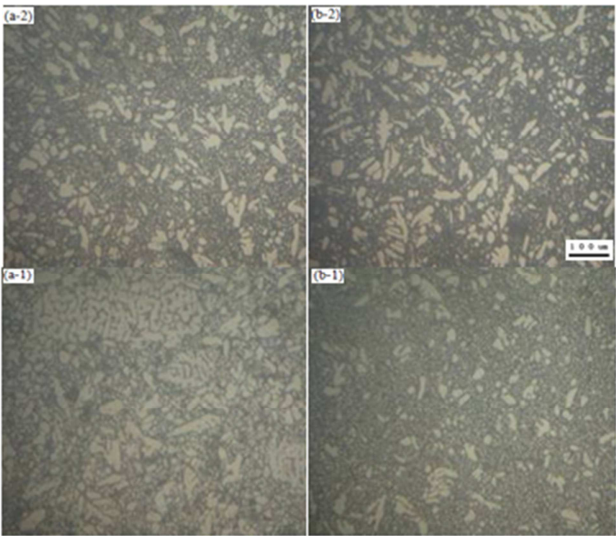


图6 压铸后的金相组织照片。

采用400#水磨砂纸粗磨再改用600#砂纸、800#砂纸和1200#砂纸精磨，磨面在达到要求后，使用酒精清洗吹干。

用佳能DS126181数码相机摄取获得了样品100-1000倍的金相组织结构，如图6所示：样品金相组织为黑灰色+白色组织，低倍下组织均匀，晶粒细小。高倍下观察黑灰色组织，主要有类似珠光体的片层状和团絮状两种形貌，推测为Mg和Al或其它合金元素的共晶相，灰色相与黑色相可能是不同的共晶组织。白色组织在高倍下可见清晰的晶界，且在晶界处有少量粒状析出相，推测为Mg合金a相[9]。如图6的金相组织的照片。

5.4. 降解实验

采用恒温水浴浸泡的方法测试可降解材料在不同条件下的降解速率。将选取的可降解镁铝合金材料按照封隔器刚体比例缩小，加工成圆筒状实验样品,进行了50℃、70℃和90℃温度下降解性能试验，以及浸泡在浓度为1%、2%、5%的KCl溶液中的盐水降解试验。每隔2h烘干样品，采用精密电子天平称取试样剩余质量，直至试样完全降解[10]。

5.4.1. 温度对材料降解性能的影响

试验了50℃、70℃和90℃不同温度条件下，在浓度为5%的KCl溶液中，可降解材料试样浸泡后剩余质量，如表4，并绘制剩余质量与溶解时间的关系曲线如图7所示。

表4 5%的KCl溶液中，不同温度下的降解。

质量g	0h	2h	6h	10h	13h	16h	20h	24h
50℃	13.5	13.5	13.5	13.46	13.4	13.35	13.25	13.11
70℃	13.5	13.5	13.49	13.41	13.31	13.2	13.01	12.64
90℃	13.51	13.51	13.47	13.29	13.01	12.72	12.01	11.06

质量g	32h	40h	48h	56h	64h	72h	80h	88h
50℃	12.98	12.65	12.03	11.59	10.91	9.75	8.78	7.99
70℃	12.03	11.54	10.98	10.14	9.07	8.15	7.04	5.84
90℃	9.78	8.94	7.84	6.79	5.46	4.58	3.84	3.28

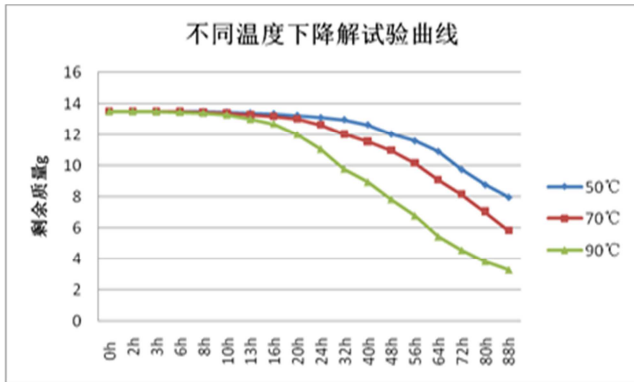


图7 不同温度条件下5%浓度的KCL溶液中降解试验曲线。

可以看出，试样在50℃的5%浓度的KCl溶液中前10h浸泡后金属表面开始出现腐蚀现象,经过16 h浸泡后，金属表面变化明显，但尺寸，质量基本没有变化,经过浸泡24h后，金属表面的腐蚀层有部分脱落现象，有黑色颗粒掉下，且质量变化开始减少。经过48h浸泡后，腐蚀表面凹坑明显增多，腐蚀深度增大，质量变化明显减小，表面出现糊状模糊的腐蚀，直至完全溶解[11]。

表5 不同浓度盐水中的降解。

质量g	0h	6h	10h	16h	24h	40h	56h	72h	88h
1%KCL	13.45	13.45	13.45	13.45	13.44	13.44	13.39	13.25	13.07
2%KCL	13.5	13.49	13.41	13.2	12.64	11.24	9.54	8.35	7.38
5%KCL	13.51	13.47	13.29	12.72	11.06	8.94	6.79	4.58	3.28

试样在90℃的1%KCL中，48h金属表面表面开始出现腐蚀现象，质量基本没有变化,72h保持基本形状，质量开始有变化；试样在90℃的2%KCL中，6h金属表面表面开始出现腐蚀现象，质量基本没有变化，16h质量变化明显，88h失重45%；在90℃的5%KCl溶液中浸泡的试样，质量在浸泡后10h内就开始明显减少，88h降解为碎片，明显快于1%KCL以及2%KCL中降解速度[12]。

6. 结论与认识

- 1) 选择镁铝基金属体系作为可降解金属材料的基底，再通过压铸工艺添加Ni、Ti、Cr、Cu等金属，通过特定的后续热处理工艺对其组织结构进行优化，获得了具有强度高、耐冲蚀、降解速率可控的可降解金属材料。经金相表征、力学参数、降解性能等实验验证该可降解材料的强度达到一般铝合金水平，满足一些对强度要求不是太高的井下工具的设计；

对于在70℃的5%浓度的KCl溶液中浸泡的试样，10h之内质量无明显变化，24h之后质量迅速减少；对于在90℃的5%KCl溶液中浸泡的试样，质量在浸泡后13h后就开始明显减少，88h失重76%。

5.4.2. 盐水浓度对材料降解性能的影响

将试样分别浸泡在1%、2%、5%KCL溶液中，加温至90℃，每2小时测量试样浸泡后剩余质量，如表5，绘制剩余质量与溶解时间的关系曲线如图8所示。

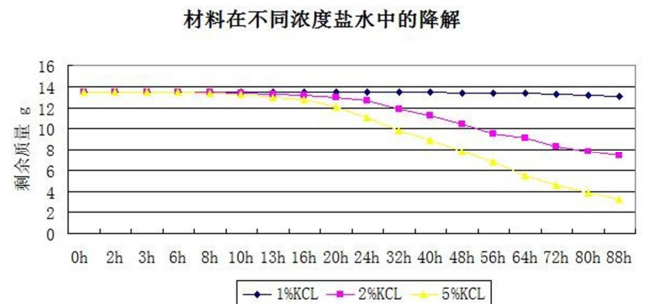


图8 不同浓度盐水中降解试验曲线。

- 2) 基于可降解材料具有质量轻、强度高、施工完毕后易返排等特点，建议在射孔枪、封隔器[13]、桥塞以及压裂滑套等工具上进行推广应用；
- 3) 该材料在较高氯根的水溶液中降解速率难以把控，建议使用该材料制作的井下工具前应适当降低井内氯根含量或者在金属表面涂抹一层黄油以减缓降解速率。此外为满足施工工艺的前提下尽量采用连续油管进行作业以保证工具的可靠性[14]。

参考文献

- [1] 董明键,郭先敏,李子良.可降解材料在完井工具中的应用及发展趋势[J].石油机械,2015,43(03):31-34.
- [2] Aviles I, Marya M, Hernandez T R, et al. Application and benefits of degradable technology in open-hole fracturing [R]. SPE 166528, 2013.

- [3] Salinas B J, Xu Zhiyue, Agrawal G, et al. Controlled electrolytic metallics-an interventionless nanostructured platform [R]. SPE 153428, 2012.
- [4] 裴晓含,魏松波,石白茹,等. 投球滑套分段压裂用可分解压裂球[J].石油勘探与开发,2014, 41(06):738-741.
- [5] 周歆,杨小城.可降解压裂球试验研究及现场应用[J].石油矿场机械,2018,47(01):62-66.
- [6] 王林,张世林,平恩顺,等.分段压裂用可降解桥塞研制及其性能评价[J].科学技术与工程,2017,17(24):228-232.
- [7] 张毅,李景卫,杨小涛,等.新型可降解压裂封隔器胶筒[J].油气井测试,2019,28(02):94-97.
- [8] 张毅,刘晓林,王长恩,等. 可降解材料的性能表征及在压裂领域中的应用[J].新疆石油天然气, 2019,15(03):51-55.
- [9] 朱晓蓉,吴雷泽,代理震.封隔器设计基础[M].北京:中国石化出版社,2012,4:48-52.
- [10] 李高升. 封隔器卡瓦的强度分析[D].中国石油大学,2007.
- [11] 万小勇,李林涛,黄传艳,等.可取式液压封隔器耐高温胶筒优选与试验研究[J].石油机械,2018,46(12):88-93
- [12] 江华.影响隔离封隔器坐封深度的因素与确定方法探讨[J].广东化工,2018,45(11):219-220.
- [13] 刘江浩,张毅. 高温高压大通径压裂封隔器的研制[J].钻采工艺,2016,39(03):77-79.
- [14] 张毅,于丽敏,任勇强,等.一种新型可降解压裂封隔器坐封球[J].油气井测试,2018,27(02):53-58.

作者简介



张毅，男，1987年6月出生，工程硕士，工程师，2017年毕业于中国石油大学(华东)石油与天然气专业，目前工作于：中国石油集团渤海钻工程有限公司探井下作业分公司，主要从事油气田试油、试气技术管理工作。通信地址：河北省任丘市会战道渤海钻探井下作业分公司管具中心。