

可降解铝合金在油气田开采中的开发应用进展

张建斌^{1,2}, 陆雨¹, 薛飞^{2,3}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室, 山东 烟台 264006)

(3. 西北工业大学 太仓长三角研究院, 江苏 太仓 215400)

摘要: 可降解金属是完成设定功能后, 在含水体环境中可分解成粉体的材料。随着非常规油气田开采技术的迭代进步, 可降解金属的潜在应用包括但不限于压裂球、桥塞、球座等。本文以可降解铝合金为例, 概述了可降解的含义、铝的降解原理、可降解铝在油气田开采装备中的优势; 归纳了压裂工具的力学性能、降解性能、环境相容性等要求; 介绍了 Al-Ga-In-X、Al-Ga-Sn-X 和 Al-Ga-In-Sn-X (X 为 Mg、Cu、Zn、Ti 等元素) 等较为成熟的可降解铝合金体系及降解机理; 总结了温度、介质类型、制备技术等影响降解性能的因素; 列举了可降解金属在油气田开采装备中的应用案例。提出了目前亟需解决的产学研用合作、行业标准等问题, 展望了今后的发展方向。

关键词: 铝; 油气田; 压裂; 降解

中图分类号: TG146.21

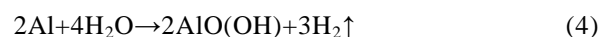
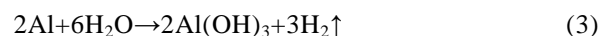
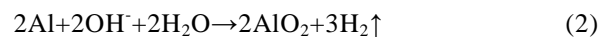
文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2953-12

Al 是地壳中含量最丰富的金属元素, 具有密度低 (2.7 g/cm^3)、导电性好 (64.94% IACS)、价格低廉、可回收性高等特性, 在交通运输、航天航空、电子电力、建筑以及机械制造等领域得到了广泛应用。Al 还具有较高的质量能量密度 (31.1 MJ/kg) 和体积能量密度 (83.8 MJ/L)^[1], 在能源领域的开发应用显示出蓬勃生机, 特别是在非常规油气田开采装备 (如压裂球、桥塞、球座等) 用材料、水解制备高纯氢用原料和铝空气电池铝阳极材料等能源领域 (如氢燃料电池动力能源系统的原材料) 成为国内外的研究热点^[2-6]。

可降解铝通常是指特定温度 (特殊情况下 $0 \text{ }^\circ\text{C}$) 下可以与含水体介质反应产生氢气的铝合金, 其成分是以 Al 为基, 添加部分低熔点金属、氧化物或盐等制得而成的铝合金或铝基复合材料。可降解铝合金 (degradable aluminum alloy) 又称为可溶解铝合金 (dissolvable aluminum alloy) 或活性铝 (active aluminum)。根据应用场景, 在传统能源 (油气田) 领域被称为可降解铝合金或可溶解铝合金, 是利用化学反应消耗块体铝, 生成粒状粉体铝化合物; 在氢能源领域被称为活性铝, 是利用 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应产生氢气。为避免概念的混淆, 本文统一称为可降解铝合金 (溶解是物理变化, 降解是化学变化)。

Al 为两性金属, 既可与酸反应又可与碱反应产生氢气, 见式(1)、式(2), 但酸、碱具有腐蚀性, 易引起容器的腐蚀失效, 因此需开发与含水体介质反应产生氢气的可降解铝合金。即 Al 可降解的本质是 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 发生化学反应, 见式(3)、式(4)。



近 5 年来, 一些综述从 Al 的合金化及复合化、制备方法和产氢机理等方面对 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应进行了系统阐述^[4-6]。张等^[6]从 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的热力学和动力学两方面综述了铝合金活化的共性问题, 总结了影响 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的内因与外因, 从合金化的角度归纳了可降解铝工程化应用的可行途径。Xiao 等^[4]、Kumar 等^[5]综述了机械球磨法、高温熔炼法、气体雾化法等可降解铝合金的制备方法, 总结了 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应制备氢气的机理、影响 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应效率的因素和改善途径, 展望了获得高纯氢气在燃料电池、未来电力系统等领域的潜在应用价值。

在可降解铝合金应用方面, 研究人员瞄准国际钻采技术进展和国内钻采装备需求, 介绍了压裂球、压裂球座、压裂桥塞等井下压裂暂堵工具用可降解材料的性能特点、应用现状和作业效果; 分析了可降解合

收稿日期: 2022-09-28

作者简介: 张建斌, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2341538, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com; zhangjb@lut.edu.cn

金属材料的设计思路及制备工艺；总结了介质 Cl⁻浓度及介质温度对降解速率的影响规律；并展望了可降解材料在井下工具的未来需求和发展前景^[7-10]。

由于制备非常规油气田开采装备的可降解铝合金是由制氢活化铝合金衍生而来，其与制氢活化铝合金既有相通之处，如都遵循 Al/H₂O 化学反应，降解性能反映了反应速率；又有显著不同，如开采装备结构用可降解铝合金为块体且具备一定的力学性能，而制氢活化铝合金可以为块体、粉体或多孔材料且无力学性能要求。

上述制氢活化铝合金综述和井下压裂工具用可降解材料综述从新材料、新工艺和新装备角度对行业从业者的引导、介入和研发具有明显效果。

本文对油气田开采装备用可降解铝合金进行系统归纳阐述。从压裂用可降解材料、可降解铝合金的合金体系、力学性能、降解性能、降解机理和工程应用方面综述了可降解铝合金在油气田开采中的开发应用进展；从可降解金属材料研发、可降解装备制造使用中的产学研用合作、可降解金属压裂行业标准和专用设备装备的研制等角度提出存在的问题和解决途径；以期加速高端装备制造的国产化进程，拓展可降解金属应用领域。

1 压裂用可降解材料

随着常规油气资源的开采和采掘技术的进步，全球油气资源的开发逐步转向页岩油、页岩气、煤层气、致密气等非常规油气资源^[11-12]。图 1 是我国 2015~2020 年页岩气累计探明地质储量和年产量数据图。

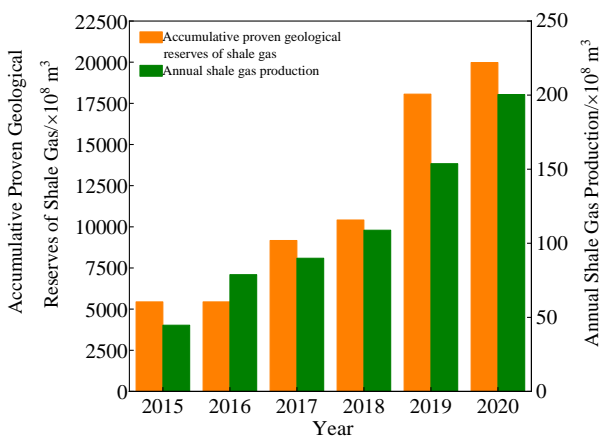


图 1 我国页岩气累计探明地质储量和年产量数据图

Fig.1 Histogram of accumulative proven geological reserves and annual production of shale gas in China^[13-15]

可见：页岩气累计探明地质储量丰富，页岩气年产量也呈现逐渐增长的趋势。截至 2020 年，页岩气累计探明地质储量总量为 20 000×10⁸ m³，而 2015 年~2020 年年产量总量为 676.3×10⁸ m³，占累计探明地质储量总量的 3.4%，显然处于勘探开发初期^[13-15]。

分级压裂技术是开采非常规油气资源的重要措施，压裂工具的性能是决定分段压裂能否成功的核心因素。目前我国在技术装备上还处于上升阶段，存在技术装备国产化率低、成本高等问题^[14, 16]。分级压裂过程中经常要用到压裂球、桥塞、球座和套管等压裂工具，以压裂球为例，钢铁材料合金压裂球的硬度、抗压强度等力学性能虽能满足压裂要求，但在压裂作业完成后不能顺利返排地面，影响油气的流通通道；高分子聚合物压裂球在高温高压下塑性好但强度不足，压裂完成后存在变形的现象，需进行铣削、钻磨等一系列作业工序才能清除，这无疑加大井下作业难度，增加额外的成本和风险^[17, 18]。

斯伦贝谢 (Schlumberger)、威德福 (Weatherford)、哈里伯顿 (Halliburton)、贝克休斯 (Baker Hughes) 等大型油服公司及渤海油田、吉林油田、西北油田等重要油气田开采公司先后提出使用可降解材料作为压裂装备材料，可降解材料在压裂前期承受高温高压，待完井作业完成之后，不需要回收，可在井中随着时间的延长逐渐降解为粒状粉体返排地面，不影响油气田的生产能力，减轻施工难度，缩短施工时间，提高开采效率，为油气开采客户节省了大量作业成本。从早期的可降解高分子材料、可降解镁合金、可降解铝合金到可降解复合材料^[17, 19]。表 1 列出了可降解材料的应用领域、性能指标和工程应用。作为油气田开采井下工具，可降解材料应在保证力学性能的前提下具有可控的降解性能，因此性能指标包括密度、硬度、抗压性能和降解速率等，主要的工程应用有压裂球、桥塞、球座等。

表 1 可降解材料主要应用领域和性能指标

Application field	Performance parameter	Engineering application
Oil and gas field	Physical properties (density)	Frac balls, bridge plugs, ball seats, etc.
	Mechanical properties (hardness, compressive property)	
	Chemical properties (degradation rate)	

贝克西斯采用可降解树脂作为压裂工具材料，用于制备桥塞及其他大型工具，与可降解金属相比强度略差^[20]；辽河油田、延庆油田等利用聚乳酸作为降解材料，具有强度高、变形小的特点，但存在返排进行不彻底的现象，对地层有一定程度的影响^[21]；Terves 公司针对不同的井液和油井温度设计了不同型号、力学性能优异的可降解镁合金压裂球，密度都小于 2.3 g/cm^3 ，满足压裂作业要求，压裂完成后降解速率可控。中南大学、重庆大学、北京科技大学等高校对压裂用可降解 Mg-Re、Mg-Zn、Mg-Al 等镁合金系列均有研究，用于压裂降解材料性能符合要求^[22]。中科院金属所^[3, 20, 23]、陕西科技大学^[24-25]、兰州理工大学^[26-28]等研发的压裂用可降解 Al-Ga-Sn-Mg、Al-Ga-Sn-In-Mg 铝基合金，在含水体环境下拥有良好的力学性能和适宜的降解性能，可用于制备可降解压裂球。

2 可降解铝合金的合金体系

Al 具有很强的亲氧性，表面常有一层氧化铝薄膜，作为可降解合金来讲，这是非常大的一个阻碍。利用 Al 的合金化及复合化可克服这一问题，不同合金元素对 Al 表现出不同的活化效果。研究者通过向合金中添加低熔点元素和强化初化元素来提高可降解铝合金的综合性能。

铝合金主要由两相组成即铝固溶体和第二相。表 2 是合金元素对可降解铝合金的影响。

低熔点金属 Ga、In、Sn、Bi、Hg 等活化元素使铝基体的电位显著负移（偏移大于 0.3 V ），提高铝基体活性，主要固溶于铝基体，In、Sn 等复合添加形成 $\text{In}_3\text{Sn}/\text{InSn}_4$ 第二相；Mg、Zn 等元素使铝基体的电位负移（偏移为 $0.1\sim 0.3 \text{ V}$ ），少量添加固溶于铝基体，大量添加与低熔点金属形成如 Ga_5Mg_2 、 Mg_2Sn 等第二相；Zr、Ti、Re(Ce, La) 等微合金化元素对铝基体的

电位几乎没有影响，可细化晶粒提高强度和韧性；Cu、Fe 等对电位的影响因加入量而异。

可降解铝合金的研究始于 Al-Ga 合金，金属 Ga 的加入能够显著改善 Al 的活性，Ga 和 Al 属于同一主族元素、性质相似，通常以固溶形式存在于 Al 基体中，随着 Ga 含量的增加，Al-Ga 合金的电极电位会发生负移，使其活性增强^[30, 32]；Ilyukhina 等^[33]发现 Ga 极易渗透到铝块体样品中，特别是会渗透晶界到达 Al 晶粒内部，破坏 Al 表面氧化膜的完整性，使 Al 基体的活化位点增多，活性不断提高。虽然 Ga 的活化效果显著，但由于 Ga 元素昂贵。研究者们相继在 Al-In、Al-Sn、Al-Bi、Al-Hg 等低熔点二元合金中发现了类似的结果，表 3 列出了这些低熔点二元铝合金的标准电极电位。水的电解电位为 -1.29 V ，含低熔点元素 Ga、In、Sn、Bi、Hg 的铝基合金为 -1.1 ， -1.315 ， -1.524 ， -1.85 ， -2.5 V 。电极电位负向偏移的程度越大，铝合金基体的活性越好。

二元铝合金的研究有助于理解表面氧化铝的破坏机理和降解机制，但实用价值较低，没有获得工程上的支持，研究发展缓慢^[29]。

氢能源的兴起，推动研究者们朝着三元、四元、甚至多元化低成本制氢铝合金的方向进行。He^[36]等人熔炼制备了 Al-Ga-In、Al-Ga-Sn 三元合金，对比 2 种合金与蒸馏水在不同温度下的反应速率，讨论了不同 In、Sn 含量对合金降解性能的影响；同时制备了 Al-Ga-In-Sn 四元合金，在 Al 晶界处会形成液相 GaIn_3Sn 或者 GaInSn_4 共晶相，它们的形成促进了合金的 Al/H₂O 反应，可破坏或抑制铝基体表面的氧化膜，使 Al 晶粒中的 Al 原子向反应部位扩散，不断增加反应位点，新鲜 Al 逐步暴露出来，使合金与水能够持续发生反应。虽然 Ga、In、Sn 等低熔点元素的复合加入降低了单元素加入量，但制氢仍然成本高昂。

可降解材料在压裂装备中的使用，激活了低成本、兼具降解性能和力学性能等综合性能良好的可降解铝合金大发展。以 Al-Ga-In、Al-Ga-Sn、Al-Ga-In-Sn 为基础引入 X 元素（X 代表 Mg、Cu、Zn、Ti 等元素）形成多元铝合金，在对降解性能不影响或影响较小情况下利用形成第二相强化和细晶强化来提高力学性能。

表 2 合金元素对可降解铝合金的影响

Table 2 Influence and function of alloying elements on Al matrix^[24, 27, 29-32]

Element	Main function	Effect on the potential of aluminum matrix
Ga, In, Sn, Bi, Hg	Main activating elements, improve the activity of aluminum matrix	Negative shift of $0.3\sim 0.9 \text{ V}$
Mg, Zn	Form a second phase, produce galvanic corrosion	Negative shift of $0.1\sim 0.3 \text{ V}$
Zr, Ti, Re (Ce, La)	Refine grain, reduce surface energy	A little influence
Cu, Fe	Impurity elements, reduce corrosion uniformity	Cu: positive shift; Fe: basically no effect

表 3 铝合金的标准电极电位

Table 3 Standard electrode potential for Al alloys^[34-35]

Alloy	Al-Ga	Al-In	Al-Sn	Al-Bi	Al-Hg
Standard electrode potential/V	-1.1	-1.315	-1.524	-1.85	-2.5

张等^[28]、朱等^[37]利用熔炼铸造法制备了 Al-Ga-Sn-Mg 合金, 会形成 Al₃Mg₂、Mg₂Sn 等第二相, 协同强化作用后力学性能提高; Al₃Mg₂ 会抑制发生降解, 与 Mg₂Sn 的促进作用相互影响, 通过调配元素比例合金的降解性能可调。Du 等^[3]、He 等^[38]利用熔炼铸造法制备 Al-Ga-In-Sn-Mg 合金、Al-Ga-In-Sn-Cu 合金, 含 Mg 合金中会形成 Mg₂Sn、Mg₅Ga₂、MgIn 等, 而含 Cu 合金中会形成 Al₂Cu 等金属间化合物。在不丧失降解性的情况下, Mg、Cu 等加入保证了力学性能, 利用该类合金制造井下用压裂工具具有一定的可行性。

可见, 可降解铝合金从制氢材料到压裂材料, 从最初的二元向多元化发展, 逐步形成了 Al-Ga-In-X、Al-Ga-Sn-X、Al-Ga-In-Sn-X 等较为成熟的合金体系, 利用合金化改变其与水反应的活性位点和诱导时间等; 利用第二相金属间化合物保证其力学性能、降解速率和降解持续性等。

3 力学性能

对于应用于油气田压裂的可降解材料, 在返排作业完成之前, 压裂工具必须能够承受高压高温来保证生产作业通道顺畅, 即在压裂初期压裂工具不得变形或者破裂, 压裂作业后具有可降解性, 通常要求压裂工具需要满足以下要求^[7, 9, 39-40]:

- 1) 密度为 1.73-2.70 g/cm³, 密度介于镁和铝之间, 略小于钻井液的密度;
- 2) 具有较高的硬度 (见表 4), 良好的成型性;
- 3) 可承受井下工作压力 (可承受的压差不小于 68.9 MPa);
- 4) 降解时间可控, 在 HCl、NaCl、KCl 等电解质溶液中具有可控和可预测的降解时间, 通常采用 MCD(mg cm⁻² d⁻¹) 指标, 一般不超过 20 d (具体降解时间与尺寸和形状有关);
- 5) 降解材料及降解产物不会危害人体、环境相容性好。
- 6) 成本低, 储存安全且便于运输。

基于降解材料的上述性能要求, 通常选用镁、铝等密度较铁低的金属, 铝由于价格低廉、对熔炼设备要求低, 根据式(3)、式(4)可见: 最终的主要产物包含 Al(OH)₃、AlO(OH), 产物与环境有较好的相容性且无污染, 是降解材料的最佳选择之一。此外, 还可以利用合金化和热处理工艺改善可降解铝合金的力学性能和成型性能, 以制造油气田井下涉及大尺寸、复杂形状的桥塞、滑套等^[24]。

可降解铝合金应用在油气田时, 大部分研究者利用熔炼法获得铸造合金、或后续施加轧制/挤压获得变

形合金原材料, 用于加工制备压裂工具。肖等^[41]以 Al-Zn-Mg-Cu 合金为基, 添加低熔点金属 Ga、In 制备了具有高强度可降解的铸态铝基合金, 通过固溶时效、退火及热变形过程得到挤压态铝合金, 铸态合金通过固溶时效后的硬度 HV 达 1862 MPa 以上, 最大抗压强度达到 670 MPa, 屈服强度达到 470 MPa, 热变形后的材料抗拉强度达到 480 MPa 以上, 屈服强度达到 460 MPa; 该材料在高温海水腐蚀环境中降解速率可控, 其中铸态铝合金可作为压裂工具, 而挤压态铝合金可作为井底油气输出用管。张等^[28]、刘等^[27]采用熔炼铸造法制备了 Al-Mg-Sn-Ga 四元合金, 该合金的最高硬度 HV 可达到 1489.6 MPa, 最大抗压强度也达到了 540 MPa, 该合金已为国内某油服公司供货; 热挤压态 Al-Mg-Sn-Ga 合金管材硬度 HV 为 1236.8 MPa, 可应用于桥塞等大型复杂件。汪等^[42]制备了 Al-Ga-In-Sn-Mg-Cu 铸态可降解铝合金, 经过淬火和时效热处理后合金压缩的屈服强度能达到 326 MPa, 硬度 HV 为 1421 MPa; 其反应温度可控, 合金的强度满足石油压裂井下作业工具的要求, 制备的工具在高温高压含水环境中可自行分解。表 4 是典型可降解铝合金硬度, 列出了目前可能应用在工程应用中的可降解铝合金成分、状态、硬度。

这些可降解铝合金成分都由低熔点金属元素和强化元素组成, 铸态合金的硬度 HV 最高可达 1489.6 MPa, 最低则为 327.3 MPa; 经过不同的热处理工艺硬度会发生变化, 经过热挤压的可降解铝合金硬度最高可达到 2058 MPa。

近年来研究者利用粉末冶金技术、引入先进材料如纳米材料、石墨烯作为增强相合成高强度、高硬度、

表 4 典型可降解铝合金体系硬度

Table 4 Hardness of typical degradable aluminum alloy systems

Composition, ω/%	State	Hardness, HV/ ×9.8 MPa	Ref.
Al-Ga-In	As-cast	33.4	[43]
Al-Ga-Sn	As-cast	-	[43]
Al-Ga-In-Mg	As-cast	85	[43]
Al-Ga-In-Mg	Aging heat treatment	136	[43]
Al-Ga-Sn-Mg	As-cast	152	[28]
Al-Ga-Sn-Mg	Homogenized annealing state	126	[26]
Al-Ga-Sn-Mg	As-extruded state (tubular)	126 (inner wall)	[26]
Al-Ga-In-Sn-X	As-cast	110	[41]
Al-Ga-In-Zn-X	As-extruded state	201	[41]
Al-Ga-Zn-Mg-X	As-cast	91	[43]
Al-Ga-Zn-Mg-X	Aging heat treatment	125	[43]

耐冲蚀的可降解铝基复合材料^[44-46]。支等^[46]人利用粉末冶金法制备了高强度可降解铝合金，该合金以 Al 为基，添加低熔点金属 (Ga、In、Sn) 和强化元素 (Mg、Cu、Ti、Si、Zr、Er、La、Mo、Mn)，抗压强度为 790 MPa，抗拉强度为 225 MPa；经过固溶人工时效后抗压强度为 855 MPa，抗拉强度为 365 MPa；降解速率也可以根据在水或者盐溶液中进行调整，初步认为可应用于油气田压裂，但缺少现场测试数据和应用案例。

4 降解性能

降解速率是可降解材料的核心性能指标。对于制氢活化铝合金追求反应快速和高效，降解性能指标化通常以“集气法，单位 mL/(min g)和 mL/g”描述产氢速率和产氢效率。对于开采装备结构用可降解铝合金指标化通常以“失重法，单位 mg/h 和 mg/(cm² h)”或“尺寸法，单位 mm/h 和 mm/(cm² h)”描述降解速率。可见：基于式(3)、式(4)中反应产物气态和固态来表征降解速率的形式差异，不同研究者获得的合金降解性能数据结果若单位不同，无法直接对比。

式(5)、式(6)、式(7)列出了用于表达平均降解速率 v 的计算公式。

$$v = \frac{m_0 - m_i}{At} \tag{5}$$

$$v = \frac{d_0 - d_i}{At} \tag{6}$$

$$v = \frac{m_0 - m_i}{t} \tag{7}$$

式中， m_0 、 m_i 分别代表试样的初始质量(mg)、反应一段时间后产物脱落后的质量(mg)， d_0 、 d_i 分别代表试样的初始直径(mm)、反应一段时间后产物脱落后的直径(mm)， A 为试样表面积(cm²)， t 为反应时间(h)。

4.1 温度

降解性能是温度敏感参数。研究材料发生降解的启动温度和降解完成所需时间对于井下工作以及保证压裂作业完成后顺利返排有重要意义和作用。

赵等^[47]制备的可降解铝合金 Al-Ga-In-Sn-Zn-Mg-Cu-X (X 为 Ce、La)，50 °C 下，降解速率在 87~93 mg/(cm² h)范围内，150 °C 下，降解速率明显提高，最低可达 110 mg/(cm² h)，最高达到了 127 mg/(cm² h)，潘等^[24]在 Al-Ga-Sn-Mg 合金中发现能否与水发生反应受温度的影响，部分样品在 50 °C 下不会与水发生反应，而在温度升高到 70 或 90 °C 之后与水开始发生反应。且同一成分、大小形状相同的样品分别在 50、70、90 °C 与水反应，降解完成时间分别为 15、6、4 h，即随着温度的逐步升高，降解速率逐渐加快。

降解过程属于等温非均相的反应动力学，可以利用公式(8)阿伦尼乌斯公式来描述其反应过程，公式中 k_0 为频率因子， R 为气体常数， Q 为反应活化能。不同温度的可降解铝合金每小时的变化量假设其为 Δ ，可转化为降解速率与温度之间的线性关系，如公式(9)、式(10)、式(11)。

$$K = k_0 e^{-Q/RT} \tag{8}$$

$$\ln k = \ln k_0 - Q/RT \tag{9}$$

$$K = -\Delta, \ln k_0 = b, Q/R = a \tag{10}$$

$$\ln(-\Delta) = b - a \cdot 1/T \tag{11}$$

张等^[28]、朱等^[25]人在实验研究基础对 Al-Mg-Ga-Sn (Ga 含量不同) 合金的降解速率与温度之间的关系进行了拟合，其中相关因子 R 都接近数值 1，如图 2 所示。

4.2 介质

在化学反应中，不同含水介质溶液会呈现酸性、中性和碱性，改变反应介质类型及介质浓度，相应地反应速率也会发生改变。利用不同介质溶液模拟不同油气开采井下工况环境，为油气开采实际作业提供数据支撑和理论支持。

黄等^[9]总结了介质对可降解金属材料降解性能的影响，表明随着 KCl 溶液中 Cl⁻浓度的增加，可降解材料的降解速率也将随之增加；可降解金属在 HCl 溶液中的降解速度随 HCl 溶液质量分数的增加而迅速增加，甚至可达几十倍。尚等^[48]在铝基合金材料 T5 (淬火及不完全人工时效) 状态下，其力学性能可达到压裂要求；在 90 °C 纯水中的降解速率最高为 0.348 g/h，而在 NaCl 溶液中降解速率明显增加，在 70 °C 时质量分数(下同)0.5% NaCl 溶液中为 0.476 g/h，在 90 °C 达到 2.087 g/h；在 70~90 °C 范围内，1.0% NaCl 溶液的降解速率在 0.551~3.046 g/h 之间，1.5% NaCl 溶液中则在 0.618~3.451 g/h，随着 NaCl 溶液浓度的增加，合金的

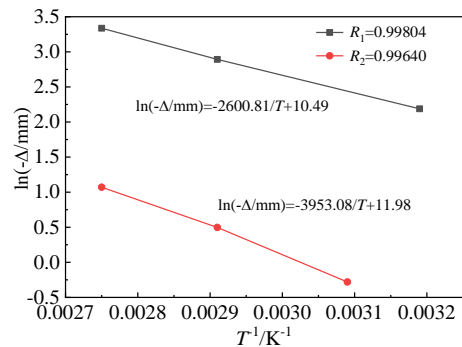


图 2 降解速率与温度之间的关系曲线
Fig.2 Relationship between degradation rate and temperature^[25,28]

降解速率也随之加快。王等^[49]研究了铝镁合金在 3 种反应液体（自来水、模拟地层水、压裂破胶液）中，随介质矿化度与成分复杂性增加，降解速率明显加快。

除温度、介质类型外，研究者对同一介质不同浓度对降解速率的影响也有研究。图 3 是 KCl 溶液浓度对可降解金属降解速率的影响。KCl 浓度-降解速度曲线可分为 3 个阶段：浓度小于或等于 0.5% 时为直线阶段；浓度在 0.5%~2.5% 时为抛物线阶段；浓度大于或等于 2.5% 之后为稳态阶段。

试样尺寸与温度共同作用下的影响见图 4。图 4 中实线为 93 °C，虚线为 38 °C。为更直观描述，设定可降解金属质量损失 30%，直径为 1.77'' ($\Phi=44.96$ mm) 的可降解合金在 38 °C 下需约 42 h，93 °C 下需约 11 h，温度较高时单位时间质量损失快，降解速率较快；尺寸为 3.75'' ($\Phi=95.25$ mm) 的试样同样满足此规律，因此升高温度对降解性能起促进作用，具体分析可见 4.1 温度部分。

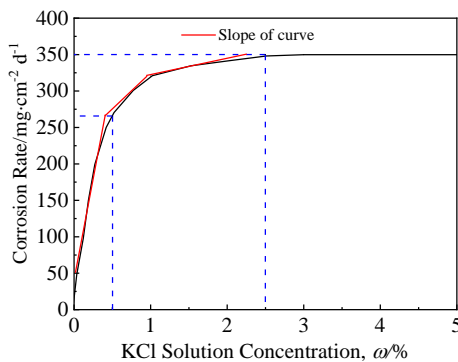


图 3 KCl 溶液浓度对可降解金属降解速率的影响

Fig.3 Effect of KCl solution concentration on degradation rate of degradable metals^[50-51]

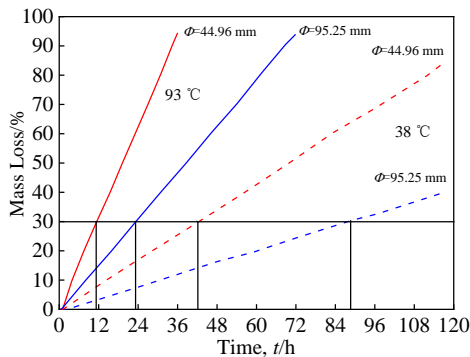


图 4 不同尺寸试样和不同温度下可降解金属质量损失

Fig.4 Mass loss of degradable metals with different sample sizes at different temperatures^[50-51]

可降解铝合金能够发生降解归根结底属于化学反应和电化学反应的范畴，除材料因素外影响其反应速度快慢的因素主要有反应介质浓度、温度、接触面积、催化剂、压强等。对于油气田开采用材料的降解性能来讲，温度、介质的类型以及介质浓度是主要考虑的影响因素。综上所述，温度对降解行为表现出促进作用，介质类型、介质浓度影响复杂。因此根据不同压裂工况环境，应综合考虑温度、介质类型以及介质浓度的影响，选择不同降解速率的可降解铝合金，使其符合压裂工具需要满足的要求（见 3 力学性能部分）。

5 降解机理

活化解制氢铝合金、可降解铝合金、铝空气电池铝阳极材料以及其他铝合金的研究者对可降解铝合金的降解/腐蚀机理从场促进模型理论、溶解再沉积理论、离子电阻降低理论、微型腐蚀电池理论和第二相优先降解理论等都有相关论述^[20,30,34-35]。

为探寻 Al/H₂O 反应宏观过程，设计并记录了在室温为 24 °C 时，一滴质量分数 1% KCl 溶液与试样 Al-Ga-Sn-Mg 表面（直径 Φ 约 20 mm，厚度约 2 mm）反应 13 min 的宏观过程视频，截图如图 5 所示。将 1% KCl 溶液滴在试样中心，可以观察到 0 min 时，液滴在重力、表面张力和大气压力下呈球形，未铺散开（属于不浸润）；液滴在 Al/H₂O 界面开始反应，1 min 时，液滴内部含有少量肉眼可见的小气泡，表明 Al/H₂O 发生反应产生氢气，产生氢气量少；随着时间的延长，小气泡尺寸变大且相互接触并汇集成大气泡 1，但大气泡 1 仍被包裹在液滴内部；随着时间进一步延长，由于反应的不均匀性导致液滴内部大气泡旋转汇集，约 4 min 17 s 时大气泡 1 冲破了液滴表面张力从液膜中逸出，液滴铺展且 Al/H₂O 接触面不断增大（属于浸润）；4 min 到 5 min 09 s，液膜尺寸变小，大气泡 2 从形成到逸出约 40 s，而后续大气泡 3 从形成到逸出约 12 s；5 min 到 9 min 形成的氢气泡在向心部汇集过程中快速破裂；此后 9 min 45 s、10 min 16 s、10 min 37 s、10 min 50 s 和 11 min 10 s 分别有大氢气泡冲破反应产物与液滴形成的固液混合物逸出；此后，固液混合物附着在试样表面，氢气泡逸出后形成孔洞，且由于 Al/H₂O 反应是放热反应，固液混合物受热变干，形貌从深黑变灰白。此外，对比反应产物沉积处为初始液滴接触处；铺展后直径约为液滴直径的 2.6 倍（初始液滴直径约为 5.5 mm，试样上产物直径约为 14.3 mm）；持续反应后产物表面有大小不一的孔洞。

结合已有的实验结果，作者认为降解/腐蚀分为两个过程：开启降解和持续降解。开启降解是由于铝合金表面不完整性引起，微型腐蚀电池理论能较好解释点蚀

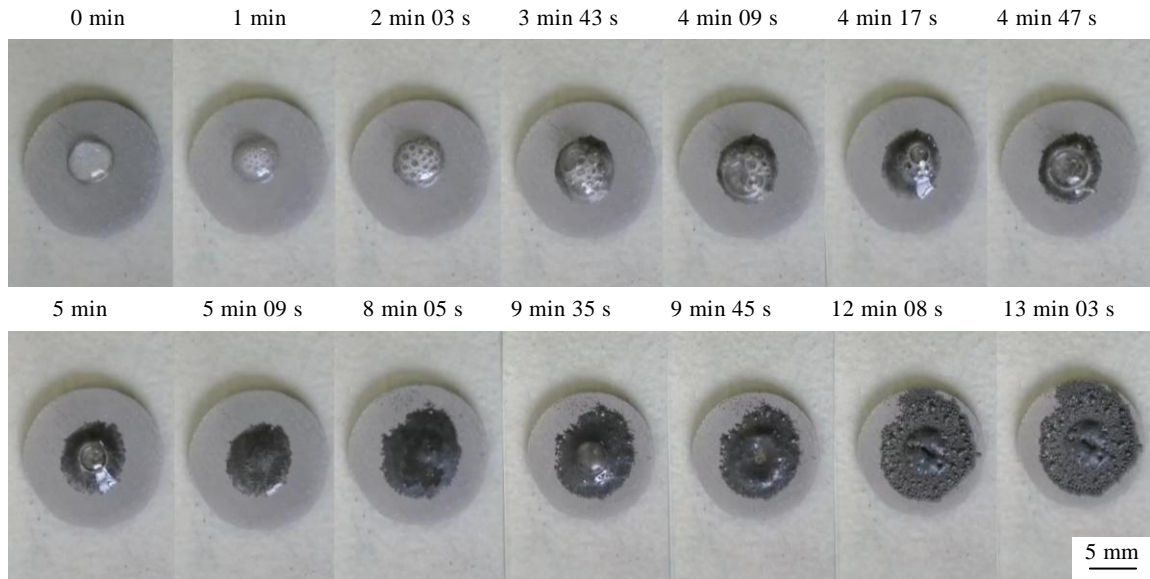
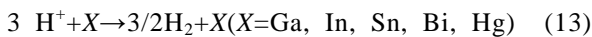


图 5 一滴 1% KCl 溶液与 Al-Ga-Sn-Mg 试样表面反应的宏观过程

Fig.5 Macroscopic process of the reaction between a drop of 1% KCl solution and the surface of the Al-Ga-Sn-Mg sample

导致表面氧化铝薄膜破裂；持续降解是由铝基固溶体与第二相的电极电位差引起，第二相优先降解理论能较好解释铝合金表面不溶于水的降解产物剥落^[52-53]。

开启降解的微型腐蚀电池理论。在含水介质中，铝基合金表面氧化膜的破除，铝作为阳极，低熔点金属元素作为阴极，在铝合金基体上形成一个微型腐蚀电池。铝作为阳极时，发生式(12)所示的反应，生成 $\text{AlO}(\text{OH})/\text{Al}(\text{OH})_3$ ；低熔点金属元素 X 作为阴极时，发生式(13)所示的反应，生成氢气。



持续降解的第二相优先降解理论。降解一旦启动，新鲜的铝裸露与水体介质接触，且被不溶于水的反应产物 $\text{AlO}(\text{OH})/\text{Al}(\text{OH})_3$ 包裹，不易形成氧化膜。反应能否持续，取决于生成的氢气能否汇集并冲破沉积于反应表面固液混合物逸出。反应速度越快反应产物越难沉积，反应持续性越好。因此，要保证持续降解应该存在一个临界产氢速率，虽然目前缺少实验数据支持，但图 4 试样质量损失曲线及图 6 表明：持续降解材料的质量损失-时间曲线为线性关系，即由式(3)、式(4)化学反应决定，而化学反应速率与材料中第二相的电化学性质、类型、分布、体积分数有关。可采用扫描 Kelvin 探针力显微镜 (SKPFM)^[20] 研究铝合金中腐蚀电偶（铝合金基体与第二相）间的电位差，探寻铝合金的降解机制，预判降解发生的可能性和持续性。

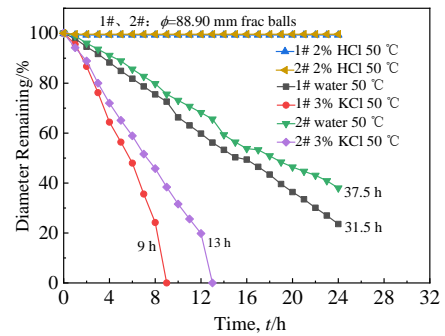


图 6 可降解球在不同介质中的降解行为

Fig.6 Degradation behavior of frac balls in different media

6 工程应用

$\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应在热力学上表现出明显的反应趋势，但铝表面的保护层氧化铝钝化膜往往会对其产生阻碍，研究者们从制备技术、合金化及复合化、环境介质等方面考虑开发了综合性能良好、满足油气开采压裂装备要求、较为成熟的可降解铝合金体系。本节列出了可降解金属应用于压裂球、球座和桥塞等的研究现状与发展。

6.1 可降解压裂球

斯伦贝谢用于压裂施工的可降解铝合金压裂球密度为 2.6 g/cm^3 ，工作温度在 $23.9 \sim 148.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间，降解速率可控，采用该公司的多级压裂技术配合完成了 5000 多级的压裂施工^[19]。贝克休斯的 In-Tallic 纳米可降解压裂球由镁、铝、镍等合金材料制成，密度在 1.8 g/cm^3

左右,强度高,压裂后可自行在含一定浓度的 KCl 的水环境下降解,已在页岩气开采现场成功应用;威德福研发的可降解金属压裂球能够实现多级数的压裂作业,密度为 2.6 g/cm^3 ,强度高,104 MPa 的压力下可分为 40 级,一定条件下可实现完全降解,公司对压裂球性能进行测试评价,现场应用成功率较高^[54]。

王^[55]对石油压裂用可降解铝基合金进行性能测试研究,力学性能能够满足压裂工具的要求,降解过程较好的保持球形,但降解速率与要求略有差距,因此经过稀土钝化防腐后,略改善降解速率,压裂球直径能够与配套球座相吻合,可满足压裂井下用压裂球的要求,说明了以可降解铝合金为原料的压裂工具用于实际井下作业的可行性。Liu 等^[56]开发了一种用于地层压裂的可降解铝合金,该材料可制备强度高、低温可控的压裂球,在高压和较宽的温度范围内,降解速率可控,提高了油气的回收效率,还可用于生产油井和管道设备的其他工艺组件。

图 6 是作者开发的 2 种可温控全降解铝合金球(直径为 88.90 mm)在不同介质 H_2O 、KCl、HCl 中的降解性能,温度一定的情况下,可降解球在不同介质类型下的降解行为不同,全降解完成时间有显著差异。由于降解到最后剩余物疏松取出测量时易碎化,而基于图 4 降解数据的直线规律和作者的数据,图 6 中曲线的延伸端数值为全降解完成所需时间。

6.2 可降解球座

球座材料需要高强度、高硬度、高冲蚀比和在含水介质中自行降解的性能要求。由于井下环境复杂,球座需要承受大的压力和流体的冲蚀磨损。球座首先要满足施工所要求的支撑强度和硬度,其次在压裂完成后能自行降解至完全降解,同时还要避免球座内流道表面受到冲蚀破坏^[57]。

斯伦贝谢公司的 INFINITY 可降解球座产品,作为桥塞的一种替代产品用于油气压裂作业,能够耐温 $176.7 \text{ }^\circ\text{C}$,承受压力差 69 MPa,几乎整个球座都可降解;该球座结构相对小,没有胶筒进行密封,避免了桥塞中可降解胶筒部分对降解性能不好的影响^[58]。

谷等^[44]通过粉末冶金-热等静压在现有铝合金基体(主要元素为 Al、Mg、Ni 等)的基础上添加碳纳米片和 SiC 陶瓷颗粒制备了一种高强度耐冲蚀复合材料,屈服强度 469 MPa,可满足压裂作业球座的承压和耐冲蚀要求;用该材料制造的球座,现场测试数据证明该材料可满足压裂作业的要求。

魏等^[45]通过粉末冶金-热等静压制备了复合石墨烯和碳化硅陶瓷颗粒增强铝基复合材料,屈服强度达 469 MPa,表面硬度 HBW 达 1666 MPa;加工成

可降解球座(外径为 110.0 mm,内径为 69.0 mm,高度为 45.0 mm),在温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、4% KCl 溶液中室内评价测试表明:浸泡 32.5 h 后能够完全降解,图 7 是可降解球座不同时间的宏观降解情况;现场试验表明:石墨烯增强铝基可降解球座满足现场高砂比的冲蚀要求,可完全降解,实现井筒全通畅。

6.3 可降解桥塞

压裂桥塞是分段压裂工艺技术的核心工具之一,不同类型的桥塞结构组成不同,但基本都包括中心管、卡瓦、锥体、胶筒、挡环、挤压套等核心零部件。

可降解桥塞适用于非常规油气井、多级桥塞射孔联作完井、大位移井、边远开发井和枯竭井等。根据可降解桥塞的应用工况要求、坐封类型和解封方式,在满足使用要求的前提下,对桥塞的结构进行优化,应尽可能的减少桥塞的最大外径;在强度满足要求的情况下,尽可能增大通畅、减小桥塞的有效体积^[59-60]。通常认为桥塞需要承受不小于 68.9 MPa 的压力差,认为耐压时效(指桥塞入井至压裂的时间间隔)达 24 h 可兼顾现场施工和压裂完成后的降解需求^[61]。

表 5 列出了国内外可降解桥塞的型号及性能。哈里伯顿的 Illusion 压裂桥塞能够在不需预置定位短节或上一级压裂作业留于井中的其他设备的情况下,便可坐封在井筒中的任意位置,优化射孔的位置,提高压裂的效果。哈里伯顿的 Illusion 可降解桥塞、贝克休斯的 SPECTRE 可降解桥塞二者耐压差满足压裂作业要求,但其长度较长、体积较大。国内的桥塞也存在体积大的问题,在桥塞的小型化上还有很大的研究

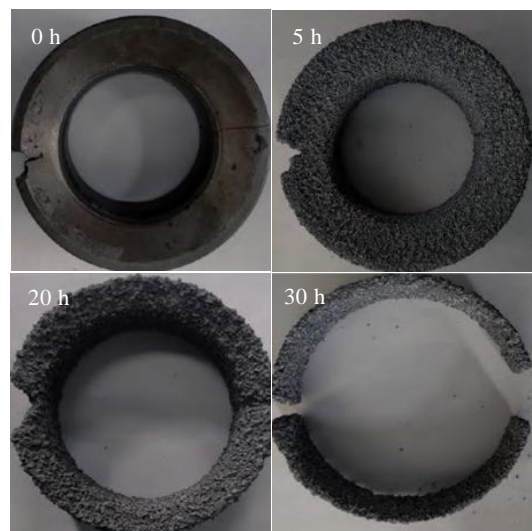


图 7 可降解球座不同时间的降解情况

Fig.7 Degradation of the degradable ball seat with different time^[45]

空间。斯伦贝谢的 ReacXion 可降解桥塞在结构上做出改变，长度明显变短，实现了桥塞的小型化。SWAGE 新型桥塞主体材料为金属膨胀部件，是一种简单的包含 3 个主要部分的桥塞，可膨胀至整个套管壁。在特定的井筒温度和盐水浓度条件下，材料的改变可以形成不同的降解时间和速率。

哈里伯顿研发的 Illusion 可降解桥塞如图 8a，它的结构与常规可钻桥塞相似，在国外某盆地完成了两口井的压裂施工，避免了钻塞作业带来的风险，节约了钻井干预时间和开采成本；国内在川渝页岩气示范区进行了现场的应用与测试，施工的泵压达到了 100 MPa，地层温度为 130 °C，Illusion 可降解桥塞在施工过程中表现出了稳定的性能；目前国内外累计使

用的 Illusion 可降解桥塞的数量已超过 5000 只，但该桥塞仍存在体积较大的问题会影响降解速率^[62]。斯伦贝谢研制了全新结构的 ReacXion 可降解桥塞如图 8b，改变了密封结构件和密封原理，实现桥塞体积的小型化，能够在 149 °C 的井下承受 69 MPa 的压力差，而长度只有 Illusion 可降解桥塞的一半左右^[63]。SPECTRE 可降解桥塞由贝克休斯研发，如图 8c，其降解速率会受不同工况返排液的温度与矿化度的影响，总体上具有良好的降解性能；在美国、加拿大等地区已投入使用该桥塞 2 000 多只，现场应用比较成功，国内青海油田引进 SPECTRE 可降解桥塞应用于井下作业现场试验，耐压及降解性能均能满足井下压裂的要求^[64]。

表 5 国内外部分可降解桥塞的性能

Table 5 Performance of some degradable bridge plugs at home and abroad

Trade mark	Company	Main material	Length /mm	Applicable temperature/°C	Pressure difference/MPa	Degradation property/d	References
SPECTRE	Baker Hughes	Metallic composite	550	70-155	>68.9	-	[64]
Illusion	Halliburton	Aluminum-based alloy material	443	-	>68.9	15-18	[62]
ReacXion	Schlumberger	-	226	149	>69	-	[65]
SWAGE	-	Metal expander parts	203	50-178	>68.9	3-5	-
WVP	-	High-molecular polymer	437	-	>70	10-12	-
WIZARD	-	Magnesium-based alloy material	-	150	>68.9	3-20	[66]
-	CNPC	Degradable alloy material	650	45-150	>70	7-25	[10, 67]



图 8 国内外部分可降解桥塞示意图

Fig.8 Schematic diagrams of some degradable bridge plugs at home and abroad^[10,62-66,68]: (a) Halliburton: Illusion degradable bridge plug, (b) Schlumberger: Reac Xion degradable bridge plug, (c) Baker Hughes: SPECTRE degradable bridge, (d) CNPC: degradable bridge plug, and (e) domestic oil and gas companies: WIZARD degradable bridge plug

中石油（China National Petroleum Corporation, CNPC）研发的桥塞主体由轻质高强的可降解合金材料制成，如图 8d，遇水可降解，降解时间可控，可根据矿化度与温度调整降解完成的时间，在四川威远某井顺利完成了首次页岩气的压裂施工；在吐哈油田和大庆油田中的 9 口油井中使用，桥塞耐压性能稳定，返排结束后发现井内所有桥塞基本全部降解，能够完成所有的压裂施工作业，现场应用成功^[10, 67]。WIZARD 可降解桥塞由国内某油气公司生产，如图 8e，主体是可降解镁基合金，它耐高温性能良好（可达 150 °C），承受的压力差达 68.9 MPa，降解时间可根据井况需求改变^[66]。

综上所述，可降解材料在油气田领域有广泛地应用，国外在油气压裂方面都已有趋于成熟的技术及工具，国内对于压裂工具的研究还处于发展期。目前，国内利用可降解铝合金制备压裂球，大部分的实验与现场测试表明，前期综合性能良好能够有效坐封，完井作业结束后能够降解成粉末不影响返排。未来，可降解铝合金在油气开采领域的应用会朝着精细化方向

发展,不同油气田有不同的工况,对可降解铝合金桥塞、球座等大型复杂压裂装备的设计与制备方面还有很大的研究上升空间。

7 结语与展望

Al/H₂O 反应在热力学上表现出明显的反应趋势,但铝表面的保护层氧化铝钝化膜往往会对其产生阻碍,研究者们从制备技术、合金化及复合化和环境介质等方面提出活化铝表面的可行方法,发展出了 Al-Ga-In-X、Al-Ga-Sn-X、Al-Ga-In-Sn-X 等较为成熟的可降解铝合金体系。

随着非常规油气田开采技术的迭代进步,可降解金属在油气田开采装备中的使用包括但不限于压裂球、桥塞、球座等,目前在可降解金属材料研发、可降解装备设计制造已展现出了一定活力,但仍然存在以下亟需解决的问题:

1) 加强产学研用合作。从已发表的文章、专利等文献可以看出国内机构为一条龙服务,即“材料—装备—使用”全做。借鉴国外大型油服公司成果转化经验:专业的人做专业的事,各司其职加速转化应用,如大型油服公司仅负责专业装备设计及现场评价,可降解材料采购自专业材料生产企业。

2) 亟待制订可降解金属油气田行业标准。可降解合金工程化应用中物理性能、化学性能和力学性能指标要求还不明确,缺乏相关标准,可借鉴“GB/T 16886.15”^[69]中电化学试验、浸泡试验提出定性与定量的指标。

3) 从电化学角度提出能否降解的充分必要条件,加强降解反应的预判性和定量性研究。电化学实验数据测试为宏观腐蚀电位,微区(不同相之间)、环境变量(不同介质、不同温度)对腐蚀电位影响的实验数据极少,缺失从电化学角度对能否降解的预判。

4) 采用新材料、新设计理论方法。优化水平井分段压裂工具设计和制造技术,延长压裂工具的使用寿命,提升井下工作可靠度和智能化程度,降低压裂作业成本,为大型和复杂的同步压裂技术发展提供可靠的、先进的工具。

此外,随着油气田开发技术的进一步发展,可降解金属在油气田开采装备中的应用场景还有拓展空间如油管用螺钉、卡瓦配件和射孔枪等。随着可降解材料合金体系的进一步完善,可降解金属的成本还有下降空间如强化时引入低成本元素、制备技术的革新和规模化生产等。

参考文献 References

[1] An Q, Gao Q, Wang H C *et al.* *Journal of Alloys and*

Compounds[J], 2020, 842: 155 864

[2] Elitzur S, Rosenband V, Gany A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(28): 11 909

[3] Du B D, He T T, Liu G L *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(15): 7201

[4] Xiao F, Yang R J, Liu Z H. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(1): 365

[5] Kumar D, Muthukumar K. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2020, 835: 155 189

[6] Zhang Jianbin(张建斌), Yang Yaomin(杨耀民), Zhu Cheng(朱程) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4571

[7] Lv Fanglei(吕芳蕾). *Petrochemical Industry Technology*(石化技术)[J], 2015, 22(7): 135

[8] Yin Qiang(尹强), Liu Hui(刘辉), Yu Chenggang(喻成刚) *et al.* *Drilling & Production Technology*(钻采工艺)[J], 2018, 41(5): 71

[9] Huang Chuanyan(黄传艳), Li Shuanggui(李双贵), Li Lintao(李林涛) *et al.* *Oil Field Machinery*(石油矿场机械)[J], 2019, 48(1): 68

[10] Liu Tongliang(刘统亮), Shi Jianguo(施建国), Feng Ding(冯定) *et al.* *China Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 2020, 48(10): 103

[11] Zhang Wei(张威), Chen Hong(陈弘). *Petrochemical Industry Technology*(石化技术)[J], 2019, 26(12): 223

[12] Gong Xiaowei(龚小卫), Li Wei(李玮), Qiao Zhongshan(乔中山) *et al.* *China's Manganese Industry*(中国锰业)[J], 2017, 35(3): 108

[13] Li Yongchang(李永昌), She Kun(畚坤). *Unconventional Oil & Gas*(非常规油气)[J], 2021, 8(1): 83

[14] Zhao Jinzhou(赵金洲), Ren Lan(任岚), Jiang Tingxue(蒋廷学) *et al.* *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2021, 41(8): 121

[15] Li Yongchang(李永昌). *China Petrochemical Industry Observer*(中国石油和化工产业观察)[J], 2021(12): 76

[16] Zou Caineng(邹才能), Zhao Qun(赵群), Cong Lianzhu(丛连铸) *et al.* *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2021, 41(1): 1

[17] Zhang Jian(张健). *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*(中国石油和化工标准与质量)[J], 2016, 36(22): 68

[18] Aviles I, Dardis M, Marya M. *Journal of Petroleum Technology*[J], 2013, 65(11): 32

[19] Dong Mingjian(董明键), Guo Xianmin(郭先敏), Li Ziliang(李子良). *China Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 2015,

- 43(3): 31
- [20] Du Bangdeng(杜邦登). *Experiment and Mechanism Research on Al-Water Reaction of Dissolvable Al Alloy*(可溶铝合金铝水反应的实验和机理研究)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018
- [21] Li Zhenhua(李振华), Cui Changhai(崔长海), Kajet Valery Vladimir *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 111997560A[P], 2020
- [22] Zeng Rongchang(曾荣昌), Cui Lanyue(崔蓝月), Ke Wei(柯伟). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(9): 1215
- [23] Wang Wei(汪伟), Chen Demin(陈德敏), Chen Wei(陈伟) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 201310202648.2[P], 2014
- [24] Pan Bowei(潘博炜). *Effect of Alloy Element on Dissolve Properties of Al-based Alloy*(合金元素对Al基金属溶解性能的影响及机理分析)[D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2016
- [25] Zhu Jianfeng(朱建锋), Yang Bo(杨波), Ran Yunfei(冉云飞) *et al.* *Journal of Shaanxi University of Science, Natural Science Edition*(陕西科技大学学报,自然科学版)[J], 2016, 34(6): 47
- [26] Feng Lukuan(冯路宽). *Heat Treatment of Degradable Aluminum Alloy for Oil and Gas Field Development*(油气田开发用可降解铝合金热处理工艺研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020
- [27] Liu Junjun(刘军军). *Research on New High Strength and Degradable Al-Ga Alloy*(新型高强可降解Al-Ga合金研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019
- [28] Zhang Jianbin(张建斌), Liu Junjun(刘军军), Li Qinglin(李庆林). *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(6): 592
- [29] Zhao Fei(赵飞). *Study on the Preparation, Microstructure and Properties of Soluble Aluminum Alloy*(可溶铝合金的制备及其组织性能研究)[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020
- [30] Ma Li(马力), Zeng Hongjie(曾红杰), Yan Yonggui(闫永贵) *et al.* *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2009, 21(2): 125
- [31] Wang Mengfan(王梦凡), Xiao Daihong(肖代红), Sun Boru(孙伯儒) *et al.* *Special-Cast and Non-ferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2017, 37(12): 1374
- [32] Zhao Feiyan(赵飞燕), Zhang Xiaodong(张小东). *Nonferrous Metals, Extractive Metallurgy*(有色金属, 冶炼部分)[J], 2020(1): 60
- [33] Ilyukhina A V, Kravchemko O V, Bulychev B M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 690: 321
- [34] Reboul M C, Gimenez P H, Ramenu J J. *Corrosion*[J], 1984, 40(7): 366
- [35] Liu Shu(刘姝), Fan Meiqiang(范美强), Li Lu(李璐) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2011, 35(3): 334
- [36] He T T, Wang W, Chen W *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(4): 397
- [37] Zhu Jianfeng(朱建锋), Pan Bowei(潘博炜), Gou Yongni(苟永妮) *et al.* *Journal of Shaanxi University of Science, Natural Science Edition*(陕西科技大学学报,自然科学版)[J], 2016, 34(1): 46
- [38] He T T, Chen W, Wang W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 821: 153 489
- [39] Liu Yunlou(刘运楼), Li Bin(李斌), Pan Yong(潘勇) *et al.* *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2016, 36(9): 96
- [40] Liu Zhibin(刘志斌), Cheng Zhiyuan(程智远), Li Mei(李梅) *et al.* *Oil Field Equipment*(石油矿场机械)[J], 2016, 45(10): 54
- [41] Xiao Daihong(肖代红), Wang Mengfan(王梦凡). *Chinese Patent*(中国专利), 108251721B[P], 2020
- [42] Wang Wei(汪伟), Chen Mingde(陈德敏), Chen Wei(陈伟) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 105950920A[P], 2016
- [43] P M M. *US Patent*, US20100209288A1[P], 2010
- [44] Gu Lei(谷磊). *Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 2020, 48(5): 84
- [45] Wei Liao(魏辽). *Petroleum Drilling Techniques*(石油钻探技术)[J], 2022, 50(2): 113
- [46] Zhi Lingling(支玲玲), Zhang Dongxiao(张东晓), Wen Qingzhi(温庆志) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 110512123A[P], 2019
- [47] Zhao Hu(赵虎), Huang Zhenghua(黄正华), Zhou Nan(周楠) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 111876636A[P], 2021
- [48] Shang Xiaofeng(尚晓峰), Wang Danpeng(王丹鹏), Lin Zhongchao(林忠超). *Journal of Xi'an Shiyou University, Natural Science Edition*(西安石油大学学报,自然科学版)[J], 2018, 33(4): 88
- [49] Wang Xiyang(王熹颖). *Drilling Process*(钻采工艺)[J], 2019, 42(2): 86
- [50] Frazier W L. *US Patent*, US201715403739[P], 2017
- [51] Wilks T E, Turski M. *US Patent*, US201514810759[P], 2016
- [52] Trueba M, Trasatti S P. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 121(3): 523
- [53] Ji Y Y, Xu Y Z, Zhang B B *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2021, 31(11): 3205
- [54] Meng Fanbin(孟繁彬). *The Development of the Degradable*

- Bridge Plug for Fracturing*(压裂用可降解桥塞的研制)[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017
- [55] Wang Danpeng(王丹鹏). *Performance Analysis of Soluble Metal Aluminum Based Alloy Based on Oil Downhole Tools* (基于石油井下工具可溶金属铝基合金性能分析)[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2018
- [56] Liu J L, Shao Z F, Zhang X B. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*[J], 2019, 54(6): 818
- [57] Chen Zhenyu(陈振宇). *Research on Soluble Spherical Seat Based on Oil Fracturing*(基于石油压裂开采的可溶球座技术研究)[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2018
- [58] Sun Jiang(孙江), Lin Zhongchao(林忠超), Li Qingzhong(李清忠) *et al.* *Oil Extraction Engineering*(采油工程)[J], 2019(3): 10
- [59] Qin Jie(秦杰). *Structural Design and Experiment Study of Dissolvable Bridge Plug for Horizontal Well Fracturing*(水平井分段压裂可降解桥塞的结构设计与试验研究)[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2018
- [60] Li Pengfei(李鹏飞). *Design and Research of Large Diameter Bridge Plug for Fracturing*(压裂用大口径桥塞的设计与研究)[D]. Jingzhou: Yangtze University, 2017
- [61] Zhu Zhengxi(朱正喜). *Oil Field Equipment*(石油矿场机械)[J], 2019, 48(3): 78
- [62] Nichols M, Eis A. *The SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium*[C]. Oklahoma: Society of Petroleum Engineers, 2017: SPE-185107-MS
- [63] Liu Ben(刘奔). *Oil Field Equipment*(石油矿场机械)[J], 2021, 50(4): 81
- [64] Burke S, Stolboushkin E. *US Patent*, US20220202334[P], 2022
- [65] Harris M J, Anton A J. *US Patent*, US011434715B2[P], 2022
- [66] Jin N, Zeng Q. *The SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*[C]. Jakarta: Society of Petroleum Engineers, 2017: SPE-186184-MS
- [67] Tian Gong(天工). *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2016, 36(5): 86
- [68] Liu Hui(刘辉), Yan Juntao(严俊涛), Zhang Shitong(张诗通) *et al.* *Oil Field Equipment*(石油矿场机械)[J], 2018, 47(5): 65
- [69] GB/T 16886.15-2003. *General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China* (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局)[S]. ISO 10993-15: 2000

Development and Application Progress of Degradable Aluminum Alloy in Oil and Gas Field Exploitation

Zhang Jianbin^{1,2}, Lu Yu¹, Xue Fei^{2,3}

- (1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)
- (2. Shandong Laboratory of Yantai Advanced Materials and Green Manufacture, Yantai 264006, China)
- (3. Yangtze River Delta Research Institute, Northwestern Polytechnical University, Taicang 215400, China)

Abstract: Degradable metals decompose into powders in aqueous environment after completing the set function. With the progress of unconventional oil and gas field exploitation technique, the potential applications of degradable metals include but are not limited to fracturing balls, bridge plugs, ball seats, etc. Taking degradable aluminum alloy as an example, this paper summarizes the meaning of degradable performance, the degradation principle of aluminum, and the advantages of degradable aluminum in oil and gas field exploitation equipment. The mechanical properties, degradation properties, environmental compatibility and other requirements of downhole tools are summarized. The degradable aluminum alloy systems are introduced, such as Al-Ga-In-X, Al-Ga-Sn-X, and Al-Ga-In-Sn-X (X is Mg, Cu, Zn, Ti and other elements). The factors affecting degradation performance, such as temperature, medium and manufacture technology, are summarized. The application cases of degradable metals in oil and gas field exploitation equipment are introduced. The to-be-solved issues of industry-university-research-application cooperation and commercial standards are proposed, and the development direction in the future is forecasted.

Key words: aluminum; oil and gas fields; fracturing; degradation

Corresponding author: Zhang Jianbin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2341538, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com; zhangjb@lut.edu.cn