

可溶性镁合金的制备及其性能

姜 倩, 刘恩洋, 赵 严, 于思荣, 熊 伟✉

中国石油大学(华东)材料科学与工程系, 青岛 266580
✉ 通信作者, E-mail: xiongwei@upc.edu.cn

摘 要 针对传统可溶性压裂球材质存在的缺点,采用铸造法制备性能优异的可溶性镁合金,系统研究了铝含量对可溶性镁合金组织、溶解性能及力学性能的影响. 结果表明:可溶性镁合金组织由 α -Mg 和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相组成,随着铝含量的增多,组织中 β -Mg₁₇Al₁₂ 相数量增多,呈连续网状分布于 α 相晶界处,并且 α 晶粒也变得粗大. 可溶性镁合金在氯化钾(KCl)溶液中可自行溶解,且随 KCl 浓度的升高,溶解速率变大,在质量分数为 3% 的 KCl 中溶解性能最佳. 随着铝含量的增加,可溶性镁合金的溶解速率变大,室温下溶解速率最高可达 $7.42\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. 溶解产物粒度分析结果显示,中值粒径 D_{50} 为 $38.691\text{ }\mu\text{m}$,溶解产物物相为 Mg₁₇Al₁₂ 和 Mg(OH)₂. 可溶性镁合金的抗压强度最高可达 430 MPa,变形量为 3.0% 时试样断裂,随着铝含量的增加,可溶性镁合金的塑性降低.

关键词 可溶性镁合金; 显微组织; 溶解性; 压缩强度

分类号 TB31

Preparation and properties of soluble magnesium alloys

JIANG Qian, LIU En-yang, ZHAO Yan, YU Si-rong, XIONG Wei✉
Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China
✉ Corresponding author, E-mail: xiongwei@upc.edu.cn

ABSTRACT Based on the shortcomings of the traditional fracturing ball, the soluble magnesium alloy with excellent properties was prepared by casting. This study investigated the effects of aluminum elements content on the microstructure, solubility, and mechanical properties. The results reveal that the microstructure of soluble magnesium alloy comprises the following two phases: α -Mg and β -Mg₁₇Al₁₂. β -Mg₁₇Al₁₂ increases with an increase in aluminum content and continuously distributes in the α -Mg grain boundary. In addition, α -Mg becomes coarse. The soluble magnesium alloy could dissolve in the KCl solution, and the dissolution rate increases with an increase in KCl concentration until the rate reaches a maximum at 3% (mass fraction) KCl; the rate subsequently decreases after reaching this maximum. In addition, the dissolution rate increases with an increase in aluminum content until the dissolution rate reaches $7.42\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. The corrosion product of the soluble magnesium alloy is finer, and the median grain size is $38.691\text{ }\mu\text{m}$, which ensures a smooth discharge of products, and the corrosion products are Mg₁₇Al₁₂ and Mg(OH)₂. The compressive strength of the soluble magnesium alloy could reach 430 MPa and the material breaks when the deformation reaches 3.0%, which the plasticity of this material reduces with increased aluminum content.

KEY WORDS soluble magnesium alloy; microstructure; solubility; compressive strength

世界非常规能源页岩气资源很丰富,但目前尚未得到广泛地勘探与开发的根本原因在于页岩基质渗透率低,勘探开发困难较大. 页岩气井需要经过酸化、压裂等储层改造后才能获得比较理想的产量^[1],其中,压裂改造是增加低渗透油气藏的单井产量的最有效的措施,而压裂球在整个压裂过程中

起着至关重要的作用^[2-5]。传统的压裂球在完成压裂作业后,压裂球必须返排至地面或者钻铣掉以保证石油产品流出,导致操作复杂并且成本高昂。2011 年美国贝克休斯公司提出滑套压裂球的概念,并率先采用粉末冶金的方法生产出可溶性纳米合金球,在业界引起巨大轰动。由于技术垄断,该类产品在我国价格昂贵。而压裂球在实际应用中属于消耗品,需求量巨大^[6-8]。为了摆脱对国外压裂技术的依赖,同时满足国内页岩气开发的需要,有必要开发具有自主知识产权的可溶性压裂球材料,可溶性压裂球在性能方面需要满足溶解率可控、密度低、强度高特性。

目前,国内采用高分子材料如聚醚芳酮/碳纤维复合材料^[9]、聚乙交酯材料^[10]等制备可溶性压裂球,其在压裂作业结束后都能在压裂液中溶解,但是这些材料成本相对较高且极易发生严重的塑性变形;传统的铸铁压裂材料密度大,溶解速率不可控,压裂完成后溶解不完全,需要钻铣以保证产品流出^[11-12],增大了压裂成本;我国的镁资源非常丰富,发展镁合金产业,开拓镁合金的应用新途径具有得天独厚的优势,而镁合金具有较高的比强度、低密度,较快的溶解速率和优良的铸造性能,可作为可溶性压裂球的候选材料。近来,有研究者利用粉末冶金法制备了可溶性镁基合金材料,发现密度为 1.74 ~ 2.15 g·cm⁻³ 的镁合金材料在常温下质量分数为 3% 的 KCl 溶液中可自行分解^[13],同时也有研究者利用氢还原包覆技术结合粉末冶金法制备镁基可溶球,在压裂液中浸泡 10 d 可自行溶解^[14]。粉末冶金法虽然能保证材料成分分配比的正确性与均匀性但工艺复杂、成本高。

本文以 AZ91D 镁合金为基体,采用铸造法制备了可溶性镁合金材料,研究了铝含量对可溶性镁合金组织、溶解性能及力学性能的影响,并探讨了 β 相 (Mg₁₇Al₁₂) 对可溶性镁合金综合性能的影响。

1 实验材料及方法

以 AZ91D 镁合金、铝锭、锌(质量分数 < 5%)、铁、铜(质量分数均 < 0.5%) 等微量合金元素为原材料制备可溶性镁合金材料。具体制备工艺如下:开启间接加热式坩埚炉,预加热到 500 ℃,将 AZ91D 镁合金及铝锭放入坩埚炉中加热至镁合金熔化,熔化后保温一定时间,去除熔体表面的杂质和夹渣,将微量元素加入到熔化的镁合金中并搅拌均匀,保温 20 min 使微量元素充分溶解后,将其浇注到石墨模具中,整个熔炼及浇注过程中均采用 97% CO₂ +

3% SF₆ (体积分数) 的混合气体保护,防止氧化。

采用排水法测量可溶性镁合金的密度。材料的微观组织检测试样尺寸为 φ28 mm × 10 mm,在打磨抛光后,用质量分数为 5% 的草酸溶液腐蚀,采用 Leica 显微镜进行观察。采用溶解失重法测试材料的溶解性能,测试溶液为 KCl 溶液,溶解试样测试的尺寸为 φ28 mm × 10 mm。采用 CS310 电化学工作站进行电化学腐蚀试验。采用扫描电子显微镜 Hitachi S-3400N 观察试样的腐蚀形貌。试样的压缩性能用 WDW-300E 型电子万能试验机进行分析,按照国标制备 φ10 mm × 20 mm 的压缩试样,预加载力为 0.3 kN,加载速率为 2 mm·min⁻¹,加载至试样断裂。采用 X 射线衍射仪 (D/MAX-2000PC) 分析材料的物相组成。溶解产物的粒径用 Winner 2000 激光粒度分析仪进行分析,分析结果采用中值粒径 D₅₀ 来反映溶解产物粒径的大小。

2 结果与讨论

2.1 铸态样品及其密度

图 1 是通过铸造法制备的可溶性镁合金压裂球。表 1 为可溶性镁合金的铝含量及密度。可以发现,随着铝含量的升高,可溶性镁合金的密度依次升高,可溶性镁合金的密度在 1.86 ~ 2.01 g·cm⁻³ 之间,符合压裂材料对轻质的要求。



图 1 铸造法制备的可溶性镁合金
Fig. 1 Soluble magnesium alloy prepared by casting

表 1 可溶性镁合金的铝含量及密度

Table 1 Al element content and density of the soluble magnesium alloy		
试样编号	Al 质量分数/%	密度/(g·cm ⁻³)
Al-1	13.3	1.86
Al-2	17.9	1.94
Al-3	22.7	1.96
Al-4	25.6	2.01

2.2 铝含量对可溶性镁合金微观组织的影响

图 2 为可溶性镁合金的金相组织图,图 3 为可溶性镁合金的物相分析图,由图中能谱分析可知,含

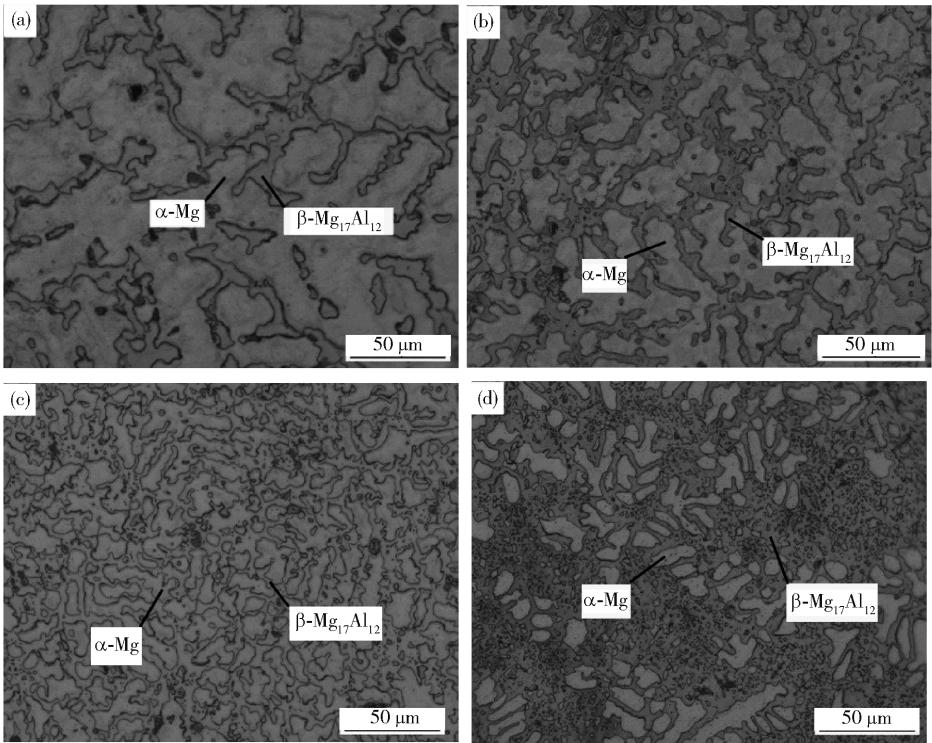


图 2 可溶性镁合金金相组织. (a) Al-1; (b) Al-2; (c) Al-3; (d) Al-4
Fig. 2 Microstructure of soluble magnesium alloy: (a) Al-1; (b) Al-2; (c) Al-3; (d) Al-4

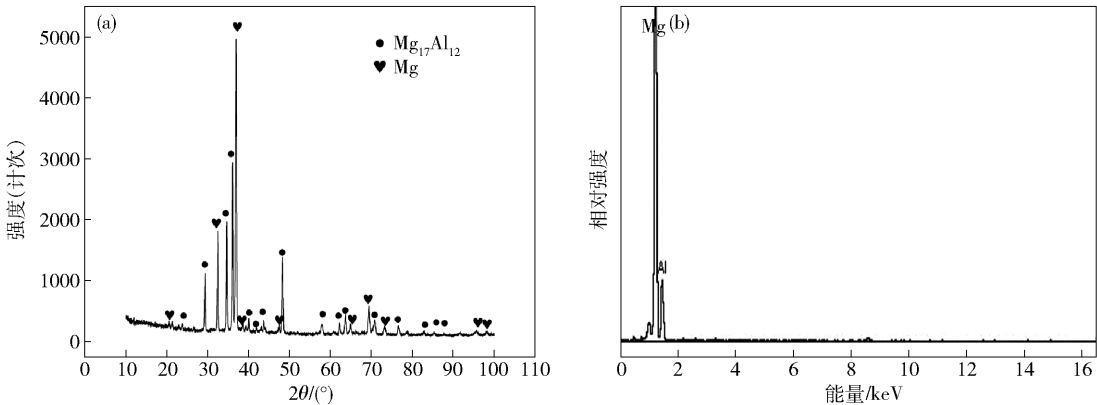


图 3 Al-1 可溶性镁合金的物相分析. (a) X 射线衍射图; (b) 能谱分析
Fig. 3 Phase analysis of Al-1 soluble magnesium alloy: (a) XRD patterns; (b) EDS

有 Mg、Al 两种元素,根据 Mg/Al 的原子比和 X 射线衍射物相组成分析,可以确定合金由 α 相 (Mg) 和 β 相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 组成. β 相大多数以不连续网状分布于 α 相晶界处,少量弥散、细小的块状 β 相分布于 α 相晶内. 在凝固过程中首先析出 α 相, β 相在 α 相晶界处长大,从而形成离异共晶组织,离异生长会导致 β 相聚集粗化,从而容易连成网状. 当 Al 含量较低时,Al 主要固溶于镁基体中,随着 Al 含量的增加, α -Mg 的固溶度增加,当 α -Mg 的固溶度达到极限时,随着铝含量的进一步提高, β 相会在 α 相晶界处不断析出,因此随着 Al 含量的增加,可溶性镁合

金的金相显微组织发生了明显变化,呈粗大网状的 β 相逐渐增多并大量聚集于 α 相晶界处,可溶性镁合金的 α 晶粒变得粗大.

2.3 溶解性能的影响因素

图 4 为可溶性镁合金试样在质量分数为 3% 的 KCl 溶液中剩余质量随时间的变化规律,可溶性镁合金的平均溶解速率列于表 2,可以看出,随着铝含量的增加,可溶性镁合金的溶解速率加快. 可溶性镁合金中组织存在 α -Mg 和 β 相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$),与基体 α 相比, β 相电极电位较正,在一定条件下, β 相作为电偶对的阴极相,促进 α 相的腐蚀^[15-18]. 可溶

性镁合金中 Al 的含量决定了合金中 β 相的数量,而 β 相对镁合金的溶解性能有着重要影响, β 相作为镁合金溶解的阴极驱动力,对于可溶性镁合金的溶解起到电偶加速效应,促进 α 相的溶解,随着 Al 含量的增加, β 相不断在 α 相的晶界析出,可溶性镁合金中的 β 相数量不断增多, β 相引起的电偶腐蚀作用逐渐加强,因此随 Al 含量的增加,可溶性镁合金的溶解速率增大,溶解速率正比于 β 相数量。

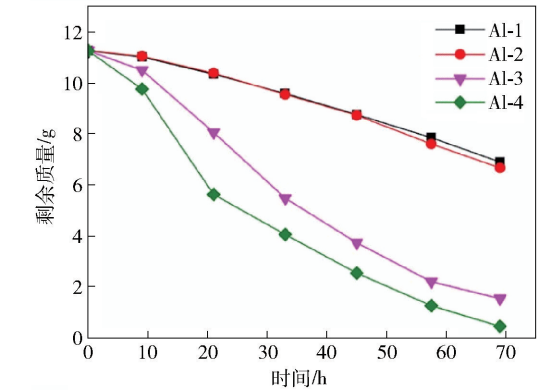


图4 含铝量不同的可溶性镁合金在质量分数为3%的KCl溶液中剩余质量随时间的变化规律

Fig.4 Time-variation of residual mass of soluble magnesium alloy in the 3% (mass fraction) of KCl solution at room temperature with different aluminum contents

表2 可溶性镁合金在室温质量分数为3%的KCl溶液中72h的平均溶解速率

Table 2 Average dissolution rate of samples in the 3% (mass fraction) KCl solution at room temperature for 72 h

试样编号	溶解速率/($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Al-1	2.99
Al-2	3.16
Al-3	7.34
Al-4	7.42

图5 为可溶性镁合金浸泡后形貌,试样在质量分数为3%的KCl溶液中浸泡48h后,试样体积明显减少,溶解后试样失去金属光泽,均匀分布着蜂窝状小坑,呈现多孔且不规则的腐蚀形貌,这是因为呈网状分布的 β 相分布在 α -Mg 周围,在溶解过程中 α -Mg 作为溶解的溶解相从合金基体上剥落,而 β 相作为阴极而保留下来使合金表面呈均匀分布的多孔腐蚀形貌。

图6 为不同浓度的KCl溶液中可溶性镁合金试样剩余质量随时间变化规律,可以看出:试样在常温下不同浓度KCl溶液中浸泡72h内,随着KCl浓度的增加,可溶性镁合金的溶解速率逐渐增大,KCl质量分数为3%时,可溶性镁合金溶解性能最好。镁合



图5 可溶性镁合金浸泡前后形貌

Fig.5 Morphology of soluble magnesium alloy before and after immersion

金在KCl溶液中主要发生析氢反应和电化学反应^[19],如式(1)~(3)所示。 Cl^- 是一种比较常见的腐蚀性离子, Cl^- 尺寸非常小且渗透性较高。在溶解初始阶段,可溶性镁合金溶解速率较慢,原因是试样表面附着疏松多孔的溶解产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,其作用相当于一层钝化膜,阻隔了KCl溶液与镁合金基体的直接接触,随着溶解时间的增加,溶解产物脱落, Cl^- 与新的合金界面接触导致溶解速率变大,镁合金在KCl水溶液中的溶解本质是微电偶腐蚀,包括试样在腐蚀液中表面膜的形成及增厚、活性氯离子的腐蚀浸入^[20]。腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cl^- 具有一定的阻挡作用,但是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结构疏松保护作用很弱,随着腐蚀时间的延长,活性 Cl^- 扩散和吸附增强并逐渐破坏了钝化膜,从而加速了镁合金的点蚀,最终导致基体失效,溶解的全过程都伴有大量气泡产生。

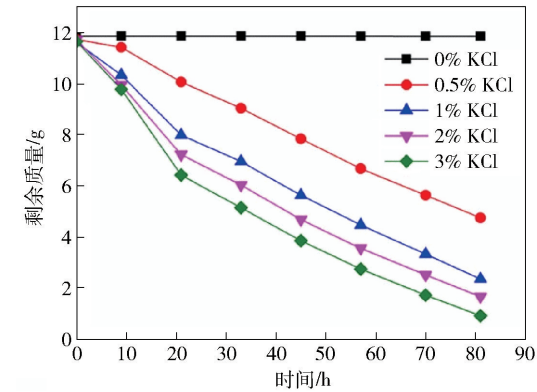
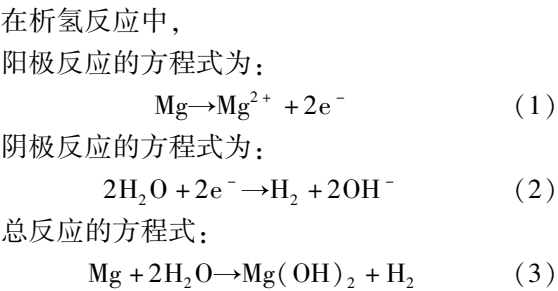


图6 可溶性镁合金在不同质量分数KCl溶液中剩余质量随时间的变化规律

Fig.6 Time-variation of residual mass of soluble magnesium alloy solution at room temperature in different mass fractions of KCl solution

图7 为可溶性镁合金试样的极化曲线,其中 i

是电流密度,可溶性镁合金的电化学数据列于表 3,可以看出,四种铝含量不同的可溶性镁合金极化曲线形状类似,极化曲线都不对称,随着 Al 含量的增加,可溶性镁合金的电势负移,阴极和阳极的电流密度增加,阴极分支斜率大于阳极分支斜率,表明合金在溶解过程中,阴极相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 发挥着重要作用, β 相作为镁合金溶解的阴极驱动力,与 α 相构成电偶对,促进 α 相溶解,随着铝含量的增加,组织中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 数量增多, β 相引起的电偶腐蚀作用逐渐加强. 由于镁合金的负差数效应,可溶性镁合金的极化行为相对复杂,仅从可溶性镁合金腐蚀的极化曲线并不能准确的判断铝含量对合金腐蚀速率的影响,因此采用合金的阻抗谱结合合金的失重曲线可以较好的说明可溶性镁合金的腐蚀行为.

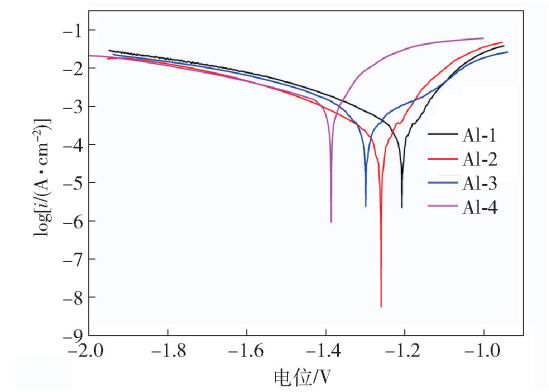


图 7 可溶性镁合金在质量分数为 3% 的 KCl 溶液中的极化曲线
Fig. 7 Polarization curves of soluble magnesium alloy in the 3% (mass fraction) KCl solution

表 3 可溶性镁合金的电化学数据
Table 3 Electrochemical data of soluble magnesium alloy

试样编号	电势/V	电流密度/ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	阳极斜率/ mV	阴极斜率/ mV
Al-1	-1.2074	7.8719×10^{-5}	41.148	54.199
Al-2	-1.2603	5.8892×10^{-5}	58.311	75.183
Al-3	-1.2983	2.6679×10^{-4}	119.400	150.210
Al-4	-1.3861	1.0488×10^{-3}	112.850	142.680

图 8 为在开路电位状态下,试样在质量分数为 3% 的 KCl 溶液中的阻抗谱变化趋势,其中 Z_r 是实部阻抗, Z_{im} 是虚部阻抗, Nyquist 曲线上的高频电容回路的半径可以反映活性腐蚀电极的电荷转移电阻,高频电容容抗弧越大,电荷转移电阻越大,可溶性镁合金在 KCl 溶液中溶解阻碍越大,即溶解速率越小. 可以发现,高频容抗弧半径大小与可溶性镁合金溶解速率相吻合,即高频容抗弧半径越大,可溶性镁合金的溶解速率越小. 随着铝含量的增加,高频容抗弧半径逐渐减小,且高频容抗圆半径由大到

小依次是: Al-1、Al-2、Al-3、Al-4,此规律与失重法测得的溶解速率规律一致.

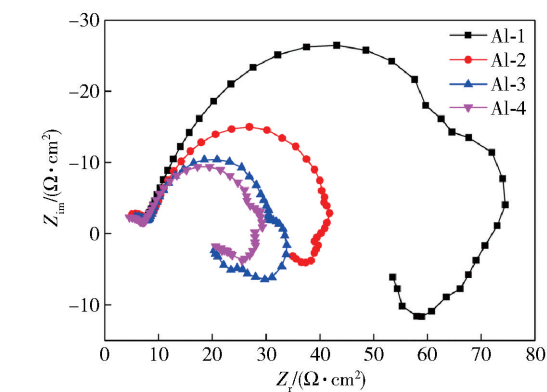


图 8 可溶性镁合金阻抗谱
Fig. 8 Nyquist plot of the soluble magnesium alloy

图 9 为可溶性镁合金在质量分数为 3% 的 KCl 溶液中浸泡 3、6、9 和 12 h 后清除腐蚀产物后合金的腐蚀形貌,随着溶解时间的延长,可溶性镁合金在 KCl 溶液中腐蚀程度逐渐加重,从溶解 3 h 的形貌上可以看到明显的点蚀坑,腐蚀坑较少,这是因为较小尺寸的 Cl^- 穿透镁合金表面,形成 Cl^- 通道^[21],随着腐蚀时间达到 6 h 后,合金表面被均匀腐蚀掉, β 相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 几乎呈网状分布,将 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒包括在 β 相内部,呈网状分布的 β 相不会轻易从合金表面脱落, $\alpha\text{-Mg}$ 首先溶解,从合金基体上剥落. 由于可溶性镁合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 和位于晶界的电偶腐蚀的阴极 β 相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 构成,因此可溶性镁合金的腐蚀机制是点蚀腐蚀,随着点蚀的扩展,腐蚀形貌变成局部腐蚀,点蚀坑不断增多加深,点蚀现象越来越明显.

2.4 溶解产物分析

图 10 为可溶性镁合金溶解产物的 X 射线衍射谱图,可以看出:溶解产物主要以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 含量较少,这是因为在溶解过程中,网状分布的 β 相内部的 $\alpha\text{-Mg}$ 逐渐从基体脱落, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 因为失去 $\alpha\text{-Mg}$ 的支撑也发生脱落,从而进入溶解产物中,这也表明在溶解过程中, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 仅作为可溶性镁合金溶解的阴极驱动力促进 $\alpha\text{-Mg}$ 的溶解,而自身由于较强的耐蚀性不会被溶解,这也表明 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 稳定性比 $\alpha\text{-Mg}$ 更强.

图 11 为溶解产物粒径分布,溶解产物的中值粒径 D_{50} 为 $38.691\text{ }\mu\text{m}$,平均粒径 D_{av} 为 $43.367\text{ }\mu\text{m}$. 传统的压裂球溶解过程中溶解产物多以层片状的形式从基体剥落,随石油产品流出过程中极易堵塞出油管道. 所以有必要分析可溶性镁合金溶解产物的粒径分布,相比于传统压裂球,可溶性镁合金的溶解产物是颗粒分布均匀的细粉末,粒度较细,消除了压裂

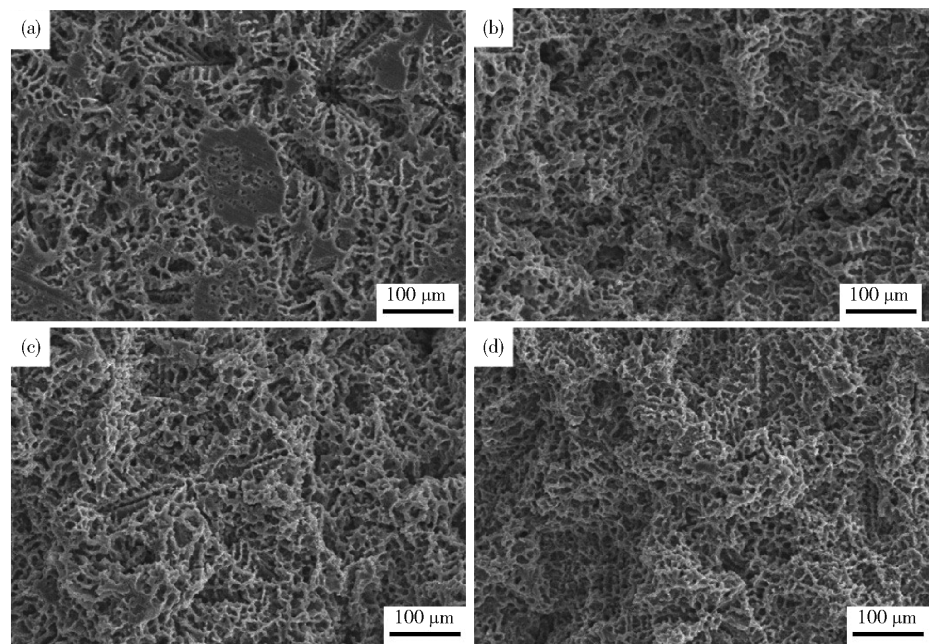


图9 可溶性镁合金在质量分数为3%的KCl溶液中溶解不同时间后的形貌。(a) 3 h; (b) 6 h; (c) 9 h; (d) 12 h

Fig. 9 Morphology after dissolving different time of soluble magnesium alloy immersed in the 3% (mass fraction) KCl solution: (a) 3 h; (b) 6 h; (c) 9 h; (d) 12 h

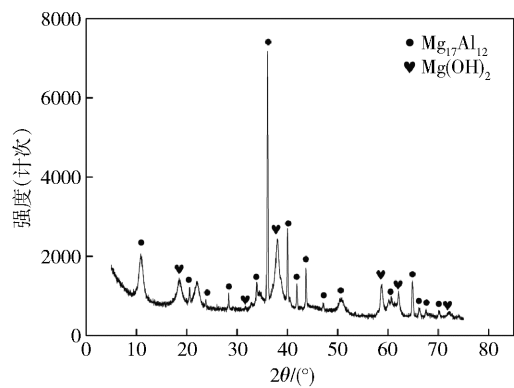


图10 溶解产物的X射线衍射谱图

Fig. 10 XRD patterns of the corrosion product

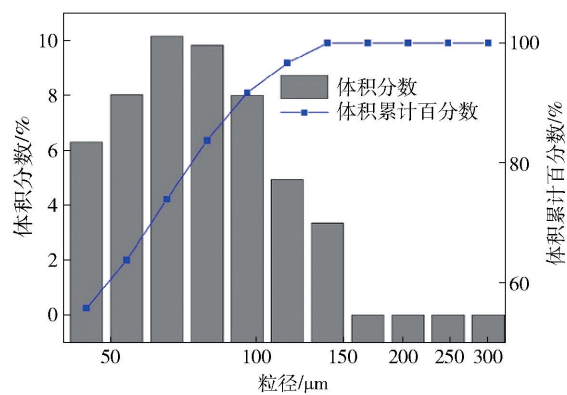


图11 溶解产物的粒径分布

Fig. 11 Particle-size distribution of the corrosion product

球溶解产物阻塞通道的可能性,免去了磨铣工序,在节约作业时间的同时可保证石油产品顺畅流出。

2.5 压缩强度

图12 为可溶性镁合金的应力-应变曲线,表4 为可溶性镁合金的综合力学性能,可以看出,随着铝含量的增加,可溶性镁合金的硬度增加,压缩强度提高,变形量明显减少,塑性降低。随着 Al 含量的增加可溶性镁合金的压缩强度提高、塑性降低,其原因首先是 Al 在镁合金中的固溶强化作用,铝原子与镁原子的原子半径相差很大,加之铝在镁中有很大的固溶度,铝融入 α 固溶体后产生了很大的晶格畸变,晶格畸变增大了位错运动的阻力,使滑移难以进行,通过融入铝元素而使可溶性镁合金的压缩强度提高,起到了固溶强化的效果,铝含量过高时由于先

期溶入 α 相的铝原子较多,阻碍了后续原子的扩散,使得 β 相在 α 固溶体中的溶解速度大大下降,在通常的保温时间内不能完全溶解,过饱和固溶体中会析出呈网状分布的、处于平衡态的 β 强化相,β 相在提高压缩强度的同时,由于自身的脆性,分布于 α 相的晶界处的 β 相割裂了基体组织,降低了的塑性。其次 Al 在镁合金中起到时效强化的作用,固溶了 Al 元素以后,在常温条件下,高温固溶的 Al 元素以 β 相的形式析出,形成弥散分布的硬质质点,对位错切过造成阻力,也会使可溶性镁合金的强度增加,塑性降低。

图13 为 Al-1 可溶性镁合金压缩断口形貌图,试样压缩断口与正应力方向成 45°切角,无明显显微粗现象,断面光亮,较为平齐,为解理面,根据晶体学

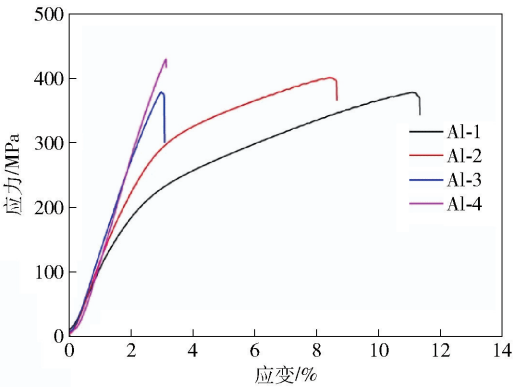


图 12 可溶性镁合金的压缩应力-应变曲线

Fig. 12 Compression stress-strain curves of soluble magnesium alloys

表 4 可溶性镁合金的力学性能

Table 4 Mechanical properties of the soluble magnesium alloy

试样编号	压缩强度/MPa	压缩量/%	硬度, HBS
Al-1	378	11.7	93
Al-2	401	9.0	116
Al-3	379	3.1	128
Al-4	430	3.0	134

知识可以推断出断裂面是晶体内原子排列密度较大的晶面,此类晶面间结合力较差,容易沿该面劈裂.利用扫描电子显微镜观察断口发现,微观形貌为台阶状,无明显韧窝存在,试样断口呈现许多撕裂棱,撕裂棱两边基本上由一个个排列整齐的小平台组成,是解理断口花样.网状不连续的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 分布于晶界处,由于在压缩时,硬而脆的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 导致裂纹很容易在晶界处形成和扩展, $\alpha\text{-Mg}$ 基体和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的界面上由于应力集中而产生裂纹,虽然试样压缩强度较大,但塑性较差,属于脆性材料.

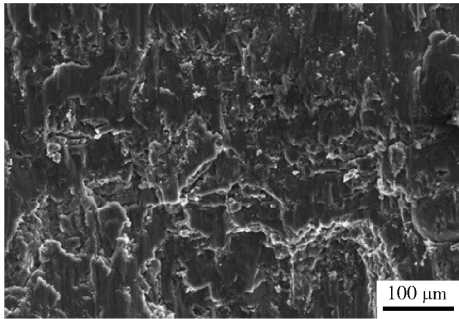


图 13 Al-1 可溶性镁合金压缩断口形貌

Fig. 13 Fracture morphology of the Al-1 soluble magnesium alloy

3 结论

(1)通过铸造法成功制得可溶性镁合金,材料的密度在 $1.86 \sim 2.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间.

(2)可溶性镁合金组织由 $\alpha\text{-Mg}$ 相和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相组成,随着铝含量的增多,组织中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 数量增多,呈连续网状分布于 α 相晶界处,并且 α 晶粒也变得粗大.

(3)可溶性镁合金在氯化钾 (KCl) 溶液中可自行溶解,且随着 KCl 质量分数的升高,溶解速率变大,在质量分数为 3% 的 KCl 中溶解性能最佳. 随铝含量的增加,可溶性镁合金的溶解速率变大,室温下溶解速率最高可达 $7.42 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. 溶解产物物相为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

(4)可溶性镁合金的抗压强度最高可达 430 MPa,变形量为 3.0% 时试样断裂,随着铝含量的增加,可溶性镁合金的塑性降低.

参 考 文 献

[1] Chen P G, Zhao L X, Zhang L Z, et al. Development status of horizontal well fracturing technology. *West-China Explor Eng*, 2010, 22(2): 44
(陈朋刚, 赵丽霞, 张莲忠, 等. 水平井压裂工艺技术的发展现状. *西部探矿工程*, 2010, 22(2): 44)

[2] Zhang H Z, He Y Q, Liu J, et al. Current conditions and development trend of foreign phased fracturing technology for horizontal well. *Oil Forum*, 2012, 31(6): 47
(张焕芝, 何艳青, 刘嘉, 等. 国外水平井分段压裂技术发展现状与趋势. *石油科技论坛*, 2012, 31(6): 47)

[3] Xu Z Y, Agrawal G, Salinas B J. Smart Nanostructured Materials Deliver High Reliability Completion Tools for Gas Shale Fracturing // *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Denver, 2011: 1

[4] Pei X H, Wei S B, Shi B R, et al. Disintegrating fracturing ball used in ball injection sliding sleeve for staged fracturing. *Pet Explor Dev*, 2014, 41(6): 805

[5] Salinas B J, Xu Z Y, Richard B M. Optimizing gas lift operations using disintegrable gas lift valve plugs // *SPE Artificial Lift Conference & Exhibition-North America*. Houston, 2014: 1

[6] Fan J Z. *Research of Soluble Materials Based on Staged Fracturing Technology* [Dissertation]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2015
(樊金喆. 基于分段压裂技术的可溶性材料研究[学位论文]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2015)

[7] Shang X F, Fan J Z, Shang J. Study on surface modification of magnesium alloy sliding sleeve fracturing ball. *Mechanical Engineer*, 2015(3): 169
(尚晓峰, 樊金喆, 尚进. 镁合金滑套压裂球的表面改性研究. *机械工程师*, 2015(3): 169)

[8] Salinas B J, Xu Z Y, Agrawal G, et al. Controlled electrolytic metallics: an interventionless nanostructured platform // *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*. Noordwijk, 2012: 1

[9] Zhang L, Peng Z G, Yu J L, et al. Preparation and structure analysis of unconventional oil/gas fracturing ball. *Chem Eng Oil*

- Gas, 2012, 42(2): 165
(张磊, 彭志刚, 余金陵, 等. 非常规油气压裂球的研制及分析. 石油与天然气化工, 2012, 42(2): 165)
- [10] Zou P, Wang L, Zhang J H, et al. Degradation behavior and mechanism of degradable fracturing polymer ball. *Oilfield Chem*, 2016, 33(1): 29
(邹鹏, 王林, 张建华, 等. 可降解聚合物压裂球的降解行为及机理. 油田化学, 2016, 33(1): 29)
- [11] Wang Q L, Zhang L B, Hu J Q, et al. A dynamic and non-linear risk evaluation methodology for high-pressure manifold in shale gas fracturing. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 29: 7
- [12] Zhao X L, Rui Z H, Liao X W, et al. The qualitative and quantitative fracture evaluation methodology in shale gas reservoir. *J Nat Gas Sci Eng*, 2015, 27: 486
- [13] Li G B, Ma Z M, Sun S D. *Preparation Method and Application of Soluble Magnesium Alloy*. Type: China Patent, CN201410166267.8. 2014-7-2
(李国宾, 马忠民, 孙树德. 可溶性镁基合金材料, 其制备方法及应用: 中国专利, CN201410166267.8. 2014-7-2)
- [14] Liu Y L, Li B, Pan Y, et al. Research and development of soluble ball for staged fracturing. *Nat Gas Ind*, 2016, 36(9): 96
(刘运楼, 李斌, 潘勇, 等. 分段压裂用可溶球的研制. 天然气工业, 2016, 36(9): 96)
- [15] Zhang X, Li Y J, Zhang K, et al. Corrosion and electrochemical behavior of Mg-Y alloys in 3.5% NaCl solution. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2013, 23(5): 1226
- [16] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H, et al. Electroless nickel plating on magnesium alloy. *Met Finish*, 1998, 96(3): 10
- [17] Fairweather W A. Electroless nickel plating of magnesium. *Trans IMF*, 1997, 75(3): 113
- [18] Bai L J, Zhang H, Yuan Y, et al. Influence of β -Mg₁₇Al₁₂ phase content on corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy. *J Xi'an Univ Technol*, 2011, 27(1): 31
(白力静, 张华, 袁颖, 等. β -Mg₁₇Al₁₂ 相含量对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响. 西安理工大学学报, 2011, 27(1): 31)
- [19] Pardo A, Merino M C, Coy A E, et al. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5wt.% NaCl. *Corros Sci*, 2008, 50(3): 823
- [20] Jia R L, Yan C W, Wang F H. Influence of Al content on the atmospheric corrosion behavior of magnesium-aluminum alloys. *J Mater Sci Technol*, 2009, 25(2): 225
- [21] Ababy G M, Hilal N H, Rabiee M E, et al. Effect of Al content on the corrosion behavior of Mg-Al alloys in aqueous solutions of different pH. *Electrochim Acta*, 2010, 55(22): 6651