

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 232**

51 Int. Cl.:

C22C 23/00 (2006.01)
C22C 23/02 (2006.01)
C22C 23/04 (2006.01)
C22C 23/06 (2006.01)
E21B 33/12 (2006.01)
E21B 34/06 (2006.01)
B22D 21/04 (2006.01)
B22D 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2015 PCT/GB2015/052169**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016628**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2015 E 15744320 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3175010**

54 Título: **Artículo pozo adentro corrosible**

30 Prioridad:

28.07.2014 GB 201413327

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2020

73 Titular/es:

**MAGNESIUM ELEKTRON LIMITED (100.0%)
Lumns Lane
Manchester M27 8LN, GB**

72 Inventor/es:

**WILKS, TIMOTHY y
TURSKI, MARK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 796 232 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículo pozo adentro corrosible

Esta invención se refiere a un artículo pozo adentro corrosible que comprende una aleación de magnesio y al uso del artículo.

5 Antecedentes

Las industrias del petróleo y el gas utilizan una tecnología conocida como fractura hidráulica o "fracking". Esto normalmente implica la presurización con agua de un sistema de perforaciones en rocas que contienen petróleo y/o gas para fracturar las rocas y liberar el petróleo y/o gas.

10 Para lograr esta presurización, se pueden usar válvulas para separar diferentes secciones de un sistema de perforación. Estas válvulas se denominan válvulas pozo adentro, la palabra pozo adentro se usa en el contexto de la invención para referirse a un artículo que se usa en un pozo o perforación.

Una forma de formar tales válvulas implica el uso de esferas de material conocidas como bolas de fractura para sellar partes de un pozo. Las bolas de fractura pueden estar hechas de aluminio, magnesio, polímeros o materiales compuestos.

15 Un problema con el uso de las bolas de fractura se refiere a como se retiran una vez que la operación de fractura se ha completado para permitir que el fluido fluya a través del pozo o perforación. Una forma de hacerlo es perforar a través de la bola de fractura. Sin embargo, este tipo de proceso de perforación puede dificultar la producción, además de ser caro, difícil y, por lo tanto, indeseable.

20 Una solución propuesta a este problema ha sido formar la bola de fractura a partir de un material que se disuelva o corra en las condiciones del pozo o perforación. Una cuestión que debe tenerse en cuenta en relación con dichos artículos corrosibles es asegurarse de que se corra a una velocidad que les permita seguir siendo utilizables durante el período de tiempo durante el que se les exige que realicen su función, pero que les permita corroerse o disolverse después.

25 Se han usado polímeros degradables para proporcionar un artículo corrosible para usar en tales métodos. Sin embargo, estos polímeros generalmente no tienen una resistencia mecánica particularmente alta.

30 Se describe un artículo corrosible alternativo en la patente de EE.UU. 8,425,651 a nombre de Xu et al. Este documento describe un material compuesto de metal en polvo que comprende una nanomatriz, preferiblemente hecha de Al o Ni o una combinación de los mismos, en la que se dispersan una pluralidad de primeras partículas, una pluralidad de segundas partículas y una capa de enlace en estado sólido. Las primeras partículas comprenden Mg, Al, Zn o Mn, o una combinación de las mismas, y las segundas partículas comprenden nanopartículas de carbono. El material compuesto puede producirse formando una mezcla en polvo de los componentes requeridos y luego aplicando temperatura y presión al polvo para sinterizar y deformar (pero no fundir) el material compuesto para formar un material compuesto en polvo. Un problema con tales métodos metalúrgicos en polvo es que son complicados y caros.

35 Otro artículo corrosible se describe en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. no 2012/0318513 en nombre de Mazzyr et al. En este documento, se describe que el artículo corrosible tiene un núcleo corrosible y una capa metálica que cubre el núcleo. El material del núcleo se describe como una aleación de magnesio. Sin embargo, aparece que la combinación de magnesio y uno o más materiales en una forma que no es una aleación también está destinada a ser cubierta por el uso del término "aleación" en Mazzyr et al. Por ejemplo, este documento se refiere a aleaciones de magnesio con wolframio, mientras que en realidad no es técnicamente factible formar una aleación de magnesio y wolframio. De manera similar, Mazzyr et al también mencionan que los polvos de magnesio recubiertos con un óxido metálico son útiles para formar el núcleo, que nuevamente no serían "aleaciones" de magnesio. Por lo tanto, Mazzyr et al. parecen utilizar el término "aleación de magnesio" para referirse a cualquier forma en que se combinan magnesio y otro metal. Se describe que la capa metálica incluye aluminio o níquel.

45 Un dispositivo de aislamiento de pozo soluble se describe en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. no 2014/0124216 en nombre de Halliburton Energy Services, Inc. Aunque hay una descripción mínima sobre cómo se fabrica el dispositivo, parece que nuevamente se forma un material compuesto en polvo en lugar de una "aleación". Además, este documento solo menciona el magnesio como uno de una gran lista de componentes, y el magnesio no es uno de los componentes preferidos. El dispositivo también requiere la presencia de un "compuesto electrolítico" que se disuelve en el fluido del pozo. Del mismo modo, relacionados La publicación de solicitud de patente de EE.UU. no 2014/0190705, también a nombre de Halliburton Energy Services, Inc., solo menciona el magnesio como uno de una lista grande de componentes, y el magnesio no es uno de los componentes preferidos. Este documento también requiere la presencia de un "compuesto electrolítico" que se disuelve en el fluido del pozo.

55 Aunque la fundición, la forja y el mecanizado se describen en Mazzyr et al, estos solo se mencionan en términos muy generales (por ejemplo, no se indican las etapas del método y las temperaturas de calentamiento) y no se describe la estructura de los materiales resultantes. Además, el método preferido para formar el artículo corrosible es

comprimiendo el polvo en la forma deseada, por ejemplo, mediante compresión en frío usando una prensa isostática. Como se señaló anteriormente, tales métodos metalúrgicos en polvo son complicados y caros. Además, los materiales compuestos en polvo resultantes pueden tener propiedades mecánicas deficientes.

- 5 El documento CN 103 343 271 A describe una aleación de magnesio fundido de descomposición rápida, ligera y a prueba de presión, que puede usarse como material de bola de disparo para una técnica de fractura por etapas de manguito deslizante de etapas múltiples. El documento CN 101 392 345 A describe una aleación de magnesio-tierras raras resistente al calor que contiene níquel. S. GONZÁLEZ et al., "Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of two Mg Ni Y RE alloys", MATERIALS CHARACTERIZATION vol. 64, páginas 53-61 (2012, ISSN: 1044-5803, DOI: 10.1016/J.MATCHAR.2011.12.001) describe aleaciones de Mg-Ni-Y-CeMM. D. V. LOUZGUINE et al. "Influence of Ni, Cu, Zn and Al Additions on Glass-Forming Ability and Mechanical Properties of Mg-Y-Mm (Mm = Mischmetal) Alloys", MATERIALS SCIENCE FORUM, vol. 350-351, páginas 123-130 (2000, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.123) describe aleaciones de Mg-Y-Mm-(Ni, Cu, Zn o Al). J.F. KING, P. LYON, K. SAVAGE "Influence of rare earth and minor additions on properties and performance of magnesium-yttrium in critical aerospace applications, ANNUAL WORLD MAGNESIUM CONFERENCE, PROCEEDINGS, UNDIAL ANUAL DE MAGNESIO, PROCEDIMIENTOS, 59, MONTREAL, QC, CANADÁ, MAY 19-21, CODEN: 69DIZX CODEN: 69DIZX, 1 de enero de 2002 (01-01-2002), páginas 15-21, describe aleaciones WE54 y WE43.

Por lo tanto, existe una necesidad en las industrias de petróleo y gas para proporcionar un artículo corrosible que proporcione las características de corrosión deseadas, al mismo tiempo que tenga propiedades mecánicas mejoradas, y a un coste menor que el que se puede lograr actualmente. También es ventajoso que el artículo corrosible tenga una densidad relativamente baja (por ejemplo, en comparación con los metales en general). Esta invención busca mejorar estos problemas.

Declaración de invención

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Esta invención se refiere a un artículo pozo abajo corrosible que comprende una aleación de magnesio, comprendiendo la aleación de magnesio:

- (a) 0,01-10% en peso de uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu,
- (b) 1-10% en peso de Y,
- (c) 1-15% en peso de al menos un metal de tierras raras distinto de Y, y
- (d) 0-1% en peso de Zr,

30 en donde el resto de la aleación es magnesio e impurezas incidentales, y en donde la aleación tiene una velocidad de corrosión de al menos 50 mg/cm²/día en KCl al 15% a 93 °C y un límite elástico al 0,2% de al menos 50MPa cuando se ensaya usando el método de ensayo de tracción estándar ASTM B557-10.

En relación con esta invención, el término "aleación" se usa para referirse a una composición hecha mezclando y fusionando dos o más elementos metálicos fundiéndolos juntos, mezclándolos y volviéndolos a solidificar.

35 El término "metales de tierras raras" se usa en relación con la invención para referirse a los quince elementos lantánidos, así como a Sc e Y.

La aleación de magnesio comprende uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu. En algunas realizaciones, se prefiere Ni. Estos elementos metálicos promueven la corrosión de la aleación. En todas las realizaciones, la aleación comprende uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu, más preferiblemente Ni, en una cantidad entre 0,01% y 10% en peso (% en peso), y en algunas realizaciones más preferiblemente entre 0,1% y 10% en peso, incluso más preferiblemente entre 0,2% en peso y 8% en peso.

Las combinaciones de metales particularmente preferidas en la aleación de magnesio incluyen Mg-Y-RE-Zr. Estos elementos adicionales se pueden incluir formando una aleación de magnesio con esos elementos y luego añadiendo a la aleación fundida un elemento metálico promotor de la corrosión (es decir, Ni, Co, Ir, Au, Pd y/o Cu).

45 En una primera realización de la divulgación, que corresponde a la invención, la aleación de magnesio comprende (a) 0,01-10% en peso de uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu, (b) 1-10% en peso de Y, (c) 1-15% en peso de al menos un metal de tierras raras distinto de Y, y (d) 0-1% en peso de Zr.

En la primera realización, la aleación de magnesio comprende uno o más metales de tierras raras distintos de Y en una cantidad de 1-15% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 1-10% en peso, incluso más preferiblemente en una cantidad de 1,5-5,0% en peso. Un metal de tierras raras preferido distinto de Y es Nd. Una cantidad particularmente preferida de Nd en la aleación es 1,7-2,5% en peso, más preferiblemente 2,0-2,3% en peso.

En la primera realización, la aleación de magnesio comprende Y en una cantidad de 1-10% en peso, preferiblemente

en una cantidad de 2,0-6,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 3,0-5,0% en peso, incluso más preferiblemente en una cantidad de 3,3 -4,3% en peso o 3,7-4,3% en peso.

5 En la primera realización, la aleación de magnesio comprende Zr en una cantidad de hasta 1% en peso. En algunas realizaciones, la aleación de magnesio comprende Zr en una cantidad de 0,05-1,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,2-1,0% en peso, incluso más preferiblemente en una cantidad de 0,3-0,6% en peso. En algunas realizaciones, la aleación de magnesio comprende Zr en una cantidad de hasta 0,6% en peso, preferiblemente hasta 0,3% en peso, más preferiblemente de hasta 0,15% en peso. En algunas realizaciones, la aleación de magnesio está sustancialmente libre de Zr (por ejemplo, la aleación de magnesio comprende menos del 0,05% en peso de Zr).

Para la primera realización, el resto de la aleación es magnesio e impurezas incidentales.

10 Una composición particularmente preferida de la primera realización es una aleación de magnesio que comprende 3,3-4,3% en peso de Y, 0,2-1,0% en peso de Zr, 2,0-2,5% en peso de Nd y opcionalmente 0,3-1,0% en peso de otras tierras raras con Ni como el elemento metálico promotor de la corrosión. Una composición alternativa preferida de la primera realización es una aleación de magnesio que comprende 3,3-4,3% en peso de Y, hasta 0,2% en peso de Zr, 1,7-2,5% en peso de Nd y opcionalmente 0,3-1,0% en peso de otras tierras raras con Ni como el elemento metálico promotor de la corrosión.

15 En la primera realización, la aleación de magnesio comprende preferiblemente Ni en una cantidad de entre 0,01% y 10% en peso, más preferiblemente entre 0,1% y 8% en peso, incluso más preferiblemente entre 0,2% en peso y 7% en peso. Otra composición particularmente preferida es una aleación de magnesio que comprende 3,3-4,3% en peso de Y, 0,2-1,0% en peso de Zr, 2,0-2,5% en peso de Nd y 0,2-7% en peso de Ni. Otra composición alternativa particularmente preferida es una aleación de magnesio que comprende 3,3-4,3% en peso de Y, 0,2% en peso o menos de Zr, 1,7-2,5% en peso de Nd y 0,2-7% en peso de Ni. Se prefiere que el resto de la aleación sea magnesio e impurezas incidentales.

20 También se describe (pero no se reivindica) una segunda aleación de magnesio que comprende (a) 0,01-10% en peso de uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu, (b) 1-15% en peso de Al, (c) 0,1 -1% en peso de Mn, y (d) opcionalmente uno o más de Ca, Sn y Zn.

En la segunda aleación, la aleación de magnesio comprende 1-15% en peso de Al, preferiblemente 2-12% en peso de Al, más preferiblemente 2,5-10% en peso de Al.

En la segunda aleación, la aleación de magnesio comprende 0,1-1% en peso de Mn, preferiblemente 0,1-0,8% en peso de Mn, más preferiblemente 0,2-0,6% en peso de Mn.

30 En la segunda aleación, la aleación de magnesio opcionalmente comprende uno o más de Ca, Sn y Zn. Cuando la aleación comprende Sn, está preferiblemente en una cantidad de 2-6% en peso, más preferiblemente 3-5% en peso. Cuando la aleación comprende Zn, preferiblemente está en una cantidad de 0,1-3% en peso, más preferiblemente 0,2-2,5% en peso. En algunas aleaciones, la aleación comprende tanto Sn como Zn. Cuando la aleación comprende Ca, está preferiblemente en una cantidad de 1-10% en peso, más preferiblemente 2-6% en peso.

35 En la segunda aleación, la aleación de magnesio comprende preferiblemente Ni en una cantidad entre 0,01% y 10% en peso, más preferiblemente entre 0,01% y 5% en peso, incluso más preferiblemente entre 0,1% en peso y 3% en peso.

Además, se describe (pero no se reivindica) una tercera aleación de magnesio que comprende (a) 0,01-15% en peso de uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu, (b) 1-9% en peso de Zn y (c) opcionalmente uno o más de Mn y Zr.

40 En la tercera aleación, la aleación de magnesio comprende 1-9% en peso de Zn, preferiblemente 5-8% en peso de Zn, más preferiblemente 6-7% en peso de Zn.

En la tercera aleación, cuando la aleación comprende Mn, preferiblemente está en una cantidad de 0,1-1% en peso, más preferiblemente 0,5-1,0% en peso, incluso más preferiblemente 0,7-0,9% en peso.

En la tercera aleación, la aleación de magnesio comprende preferiblemente Ni en una cantidad de entre 0,01% y 10% en peso, más preferiblemente entre 0,01% y 7% en peso, incluso más preferiblemente entre 0,1% en peso y 5% en peso.

45 En la tercera aleación, la aleación de magnesio también puede comprender Cu, preferiblemente en una cantidad de 0,1-5% en peso, más preferiblemente 0,5-3% en peso, incluso más preferiblemente 1-2% en peso. En algunas aleaciones, la aleación comprende tanto Mn como Cu.

50 En la tercera aleación, cuando la aleación de magnesio comprende Zr, es preferiblemente en una cantidad de hasta 1% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,05-1,0% en peso, incluso más preferiblemente en una cantidad de 0,2-1,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,3-0,7% en peso.

En la segunda y tercera aleaciones, preferiblemente el resto de la aleación es magnesio e impurezas incidentales. Se prefiere que el contenido de Mg en la aleación de magnesio sea preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, incluso más preferiblemente al menos 87% en peso.

- Se prefiere que el elemento metálico promotor de la corrosión (es decir, Ni, Co, Ir, Au, Pd y/o Cu) tenga una solubilidad de al menos 0,1% en peso en magnesio fundido a 850 °C. Preferiblemente, el elemento metálico promotor de la corrosión tiene una solubilidad de al menos 0,5% en peso en magnesio fundido a 850 °C, más preferiblemente al menos 1% en peso. En algunas realizaciones, se prefiere que el elemento metálico promotor de la corrosión tenga una solubilidad de al menos 1% en peso en la aleación de magnesio fundido a la que se va a añadir a 850 °C. En relación con el material fundido, el término "solubilidad" se usa para significar que el elemento metálico promotor de la corrosión se disuelve en el magnesio o la aleación de magnesio fundida
- Preferiblemente, el elemento metálico promotor de la corrosión tiene una solubilidad de menos del 0,1% en peso, más preferiblemente menos del 0,01% en peso, en magnesio sólido a 25°C. En algunas realizaciones, se prefiere que el elemento metálico promotor de la corrosión tenga una solubilidad de menos del 0,1% en peso, más preferiblemente menos del 0,01% en peso, en la aleación de magnesio sólida a la que se va a añadir a 25°C. En relación con el material sólido, el término "solubilidad" se usa para significar que los átomos del elemento metálico promotor de la corrosión se distribuyen aleatoriamente por toda la aleación en una sola fase (es decir, en lugar de formar una fase separada).
- La aleación de magnesio tiene preferiblemente una velocidad de corrosión de al menos 50 mg/cm²/día, preferiblemente al menos 75 mg/cm²/día, incluso más preferiblemente al menos 100 mg/cm²/día, en KCl al 3% a 38 °C (100F). Se prefiere que la aleación de magnesio tenga una velocidad de corrosión de al menos 75 mg/cm²/día, preferiblemente al menos 250 mg/cm²/día, incluso más preferiblemente al menos 500 mg/cm²/día, en 15% de KCl a 93 °C (200F). Se prefiere que la velocidad de corrosión, en KCl al 3% a 38 °C o en KCl al 15% a 93 °C (200F), sea inferior a 15.000 mg/cm²/día.
- Se prefiere que la aleación de magnesio tenga un límite elástico al 0,2% de al menos 75MPa, más preferiblemente al menos 100MPa, incluso más preferiblemente al menos 150MPa, cuando se ensaya usando el método de ensayo de tracción estándar ASTM B557-10. Se prefiere que el límite elástico al 0,2% sea inferior a 700MPa. El límite elástico es la tensión a la que la deformación del material cambia de deformación elástica a deformación plástica, haciendo que el material se deforme permanentemente.
- Se prefiere que el límite elástico al 0,2% de la aleación de magnesio cuando se ha añadido uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu sea al menos 80%, más preferiblemente al menos 90%, del límite elástico al 0,2% de la aleación base. El término "aleación base" se usa para referirse a la aleación de magnesio sin que se haya añadido uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu. Incluso más preferiblemente, el límite elástico al 0,2% de la aleación de magnesio cuando se ha añadido Ni es al menos 80%, más preferiblemente al menos 90%, del límite elástico al 0,2% de la aleación base.
- Esta invención se refiere a un artículo pozo adentro corrosible, tal como una herramienta pozo adentro, que comprende la aleación de magnesio descrita anteriormente. En algunas realizaciones, el artículo pozo adentro corrosible es un conjunto de bola de fractura, tapón, empaquetador o herramienta. La bola de fractura preferiblemente tiene una forma sustancialmente esférica. En algunas realizaciones, la bola de fractura consiste esencialmente en la aleación de magnesio descrita anteriormente.
- También se describe (pero no se reivindica) un método para producir una aleación de magnesio adecuado para su uso como un artículo pozo adentro corrosible que comprende las etapas de:
- (a) fundir magnesio o una aleación de magnesio,
 - (b) añadir uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu a la aleación de magnesio o magnesio fundido de manera tal que el uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu se funda,
 - (c) mezclar la aleación de magnesio fundida resultante, y
 - (d) moldear la aleación de magnesio.
- Preferiblemente, el método es para producir una aleación de magnesio como se definió anteriormente. Se prefiere que la etapa de fusión se lleve a cabo a una temperatura de 650 °C (es decir, el punto de fusión del magnesio puro) o más, preferiblemente inferior a 1090 °C (el punto de ebullición del magnesio puro). Un intervalo de temperatura preferido es 650 °C a 850 °C, más preferiblemente 700 °C a 800 °C, lo más preferiblemente aproximadamente 750 °C.
- La etapa de moldeo normalmente implica verter la aleación de magnesio fundida en un molde y luego dejar que se enfríe y solidifique. El molde puede ser un molde de matriz, un molde permanente, un molde de arena, un molde de inversión, un molde de fundición por enfriamiento directo (DC) u otro molde.
- Después de la etapa (c), el método puede comprender uno o más de las siguientes etapas adicionales: (d) extrusión, (e) forja, (f) laminado, (g) mecanizado.
- Se prefiere que la etapa (a) comprenda fundir una aleación de magnesio. Preferiblemente, la aleación de magnesio de la etapa (a) comprende uno o más de Al, Zn, Mn, Zr, Y, metales de tierras raras, Cu, Nd, Gd, Ca, Sn y/o Ag. Las aleaciones de magnesio particularmente preferidas para la etapa (a) incluyen Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Al-Mn, Mg-Zn-Zr, Mg-Y-RE-Zr, Mg-Zn-Cu-Mn, Mg-Nd- Gd-Zr, Mg-Ag-RE-Zr, Mg-Zn-RE-Zr, Mg-Gd-Y-Zr, Mg-Al-Ca-Mn y Mg-Al-Sn-Zn-Mn.

ES 2 796 232 T3

Como se señaló anteriormente, estos elementos adicionales se pueden incluir formando una aleación de magnesio con esos elementos, y después añadir el elemento metálico promotor de la corrosión a la aleación fundida.

5 En una primera realización, la aleación de magnesio comprende 1-10% en peso de Y, 1-15% en peso de tierras raras distintas de Y y hasta 1% en peso de Zr. Una aleación de magnesio particularmente preferida comprende 3,3-4,3% en peso de Y, hasta 1% en peso de Zr, 2,0-2,5% en peso de Nd y opcionalmente 0,3-1,0% en peso de tierras raras. En esta aleación, Zr puede estar presente en una cantidad de 0,05-1,0% en peso, o la aleación puede comprender menos de 0,05% en peso de Zr. Preferiblemente, se añade Ni en una cantidad de entre 0,2% y 7% en peso. Se prefiere que el resto de la aleación sea magnesio e impurezas incidentales.

10 También se describe (pero no se reivindica) una segunda aleación de magnesio que comprende 1-15% en peso de Al y hasta 2% en peso en total de Zn y/o Mn. La aleación comprende preferiblemente 2-12% en peso de Al. Preferiblemente, la aleación comprende 0,2-1,2% en peso de Zn y/o Mn en total. Preferiblemente, se añade Ni en una cantidad de 0,1-3% en peso.

15 Además, se describe (pero no se reivindica) una tercera aleación de magnesio que comprende 1-9% en peso de Zn y opcionalmente uno o más de Mn y Zr. La aleación comprende preferiblemente 5-8% en peso de Zn. Preferiblemente, se añade Ni en una cantidad de 0,1-5% en peso.

20 La composición de la aleación de magnesio, en particular las de la primera realización, se puede adaptar para lograr una velocidad de corrosión deseada que cae en un intervalo particular. La velocidad de corrosión deseada en KCl al 15% a 93 °C puede estar en cualquiera de los siguientes intervalos particulares: 50-100 mg/cm²/día; 100-250mg/cm²/día; 250-500mg/cm²/día; 500-1000mg/cm²/día; 1000-3000mg/cm²/día; 3000-4000 mg/cm²/día; 4000-5000mg/cm²/día; 5000-10,000mg/cm²/día; 10000-15000 mg/cm²/día.

25 El método de producción de la aleación también puede comprender composiciones de adaptación de las aleaciones de magnesio, en particular de la primera realización, de modo que las aleaciones de magnesio moldeadas logren las velocidades de corrosión deseadas en KCl al 15% a 93 °C que caen en al menos dos de los siguientes intervalos : 50 a 100 mg/cm²/día; 100-250mg/cm²/día; 250-500mg/cm²/día; 500-1000mg/cm²/día; 1000-3000mg/cm²/día; 3000-4000 mg/cm²/día; 4000-5000mg/cm²/día; 5000-10000mg/cm²/día; y 10000-15000 mg/cm²/día.

30 Se prefiere que el elemento metálico promotor de la corrosión (es decir, Ni, Co, Ir, Au, Pd y/o Cu) tenga una solubilidad de al menos 0,1% en peso en magnesio fundido a 850 °C. Preferiblemente, el elemento metálico promotor de la corrosión tiene una solubilidad de al menos 0,5% en peso en magnesio fundido a 850 °C, más preferiblemente al menos 1% en peso. En algunas realizaciones, se prefiere que el elemento metálico promotor de la corrosión tenga una solubilidad de al menos 1% en peso en el magnesio fundido o la aleación de magnesio a la que se añade.

35 Preferiblemente, el elemento metálico promotor de la corrosión (es decir, Ni, Co, Ir, Au, Pd y/o Cu) tiene una solubilidad de menos del 0,1% en peso, más preferiblemente menos del 0,01% en peso, en magnesio sólido a 25°C. En algunas realizaciones, se prefiere que el elemento metálico promotor de la corrosión tenga una solubilidad de menos del 0,1% en peso, más preferiblemente menos del 0,01% en peso, en la aleación de magnesio o magnesio fundida a la que se añade una vez que se ha enfriado. a 25 °C y solidificado.

40 El elemento metálico promotor de la corrosión es uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu. En algunas realizaciones, se prefiere Ni. En relación con las composiciones de la primera realización, el elemento metálico promotor de la corrosión se añade en una cantidad entre 0,01% y 10% en peso, más preferiblemente entre 0,1% y 8% en peso, incluso más preferiblemente entre 0,2% y 7% en peso. En relación con las composiciones de la segunda aleación, el elemento metálico promotor de la corrosión se añade preferiblemente en una cantidad entre 0,01% y 15% en peso, más preferiblemente entre 0,01% y 5% en peso, incluso más preferiblemente entre 0,1% y 3% por peso. En relación con las composiciones de la tercera aleación, el elemento metálico promotor de la corrosión se añade preferiblemente en una cantidad entre 0,01% y 10% en peso, más preferiblemente 0,01% y 7% en peso, incluso más preferiblemente entre 0,1% y 5% en peso. peso.

45 Un método particularmente preferido comprende fundir en la etapa (a) una aleación de magnesio que comprende 3,3-4,3% en peso de Y, 0,2-1,0% en peso de Zr, 2,0-2,5% en peso de Nd y opcionalmente 0,3-1,0% en peso de tierras raras, y añadir en la etapa (b) Ni como el elemento metálico promotor de la corrosión. Se prefiere que en la etapa (b) se añada Ni en una cantidad entre 0,01% y 10% en peso, más preferiblemente entre 0,1% en peso y 8% en peso.

50 También se describe (pero no se reivindica) una aleación de magnesio adecuada para usar como un artículo pozo adentro corrosible que se puede obtener mediante el método descrito anteriormente.

Además, se describe (pero no se reivindica) una aleación de magnesio como se ha descrito anteriormente para uso como un artículo pozo adentro corrosible.

55 Esta invención también se refiere a un método de fractura hidráulica que comprende el uso de un artículo pozo adentro corrosible que comprende la aleación de magnesio como se ha descrito anteriormente, o una herramienta pozo adentro como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el método comprende formar un sello al menos parcial en un pozo con el artículo pozo adentro corrosible. El método puede entonces comprender retirar el sello al menos

parcial permitiendo que el artículo pozo adentro corrosible se corra. Esta corrosión puede ocurrir a una velocidad deseada con algunas composiciones de aleación de la descripción como se ha discutido anteriormente. Se prefiere que el artículo pozo adentro corrosible sea un conjunto de bola, tapón, empaquetador o herramienta de fractura. La bola de fractura tiene preferiblemente una forma sustancialmente esférica. En algunas realizaciones, la bola de fractura consiste esencialmente en la aleación de magnesio descrita anteriormente.

Esta invención se describirá adicionalmente haciendo referencia a las siguientes Figuras que no pretenden limitar el alcance de la invención reivindicada, en las que:

Figura 1 muestra una microestructura de la muestra DF9905D del ejemplo 1,

Figura 2 muestra un gráfico del % de pérdida de tensión de prueba frente a la adición de Ni (% en peso) para las aleaciones de los Ejemplos 3A, 3B y 3C,

Figura 3 muestra un gráfico del límite elástico frente a la adición de Ni (% en peso) para las aleaciones de los Ejemplos 3A, 3B y 3C, y

Figura 4 muestra un gráfico de la velocidad de corrosión frente a a adición de Ni (% en peso) para las aleaciones de los Ejemplos 3A, 3B y 3C.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Aleación de aluminio y magnesio (no de la invención)

Una aleación de magnesio base que consiste en la aleación comercial AZ80A que tiene una composición química típica de 8,5% en peso de Al, 0,5% en peso de Zn y 0,3% en peso de Mn, se fundió por calentamiento a 750 °C y se le añadió níquel en cantidades que oscilaban entre 0,01% en peso y 1% en peso. El producto luego se moldeó en un tocho y se extruyó en una varilla.

Con el fin de simular el comportamiento de corrosión leve y extrema en un pozo, el material se ensayó frente a la corrosión midiendo la pérdida de peso en una disolución acuosa de cloruro de potasio al 3% en peso a una temperatura constante de 38 °C (100F) y disolución acuosa de cloruro de potasio al 15% en peso a una temperatura constante de 93 °C (200F).

Las velocidades de corrosión se muestran en la Tabla 1 a continuación. Las muestras comprenden la aleación estándar (es decir, AZ80A sin níquel añadido) y dos muestras con diferentes cantidades de níquel añadido.

Tabla 1

ID muestra	Concentración de níquel % en peso	Velocidad de corrosión en KCL al 3% a 38 °C (100F) Mg/cm ² /día	Velocidad de corrosión en KCL al 15% a 93 °C (200F) Mg/cm ² /día
Aleación estándar	<0,005	<0,5	<0,5
DF9905B	0,016	113	449
DF9905D	0,61	161	1328

Los datos en la Tabla 1 muestran claramente el nivel de corrosión aumentado alcanzado en las muestras a las que se ha añadido níquel, con un mayor contenido de níquel que da como resultado una mayor velocidad de corrosión.

Las propiedades mecánicas de las muestras también se ensayaron utilizando ensayos de tracción estandarizados (es decir, la norma ASTM B557-10), y los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

ID muestra	Concentración de níquel% en peso	Límite elástico al 0,2% MPa	UTS MPa	% Alargamiento
Aleación estándar	<0.005	219	339	9
DF9905B	0,016	238	334	11
DF9905D	0,61	219	309	14

La Figura 1 muestra una microestructura de la muestra DF9905D (es decir, 0,61% en peso de níquel). El área oscura de la microestructura, marcada como "1", es la fase α -Mg (es decir, la fase que comprende magnesio en solución sólida con los otros elementos de aleación). El área luminosa de la microestructura, cuyo ejemplo está marcado como "2", es la fase que comprende el elemento promotor de corrosión (es decir, níquel en este caso) y magnesio.

5 **Ejemplo 2 - Aleación de tierras raras itrio y magnesio**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, pero se reemplazó la aleación de magnesio base AZ80A por la aleación comercial Elektron 43. Se usó una aleación WE43C con una composición de 3,7-4,3% en peso de Y, 0,2-1,0% en peso de Zr, 2,0-2,5% en peso de Nd y 0,3-1,0% en peso de tierras raras.

10 Las velocidades de corrosión se muestran en la Tabla 3 a continuación. Las muestras comprenden la aleación estándar (es decir, WE43C sin níquel añadido) y cinco muestras con diferentes cantidades de níquel añadido.

Tabla 3

ID muestra	Concentración de níquel % en peso	Velocidad de corrosión en KCl al 3% a 38 °C (100F) Mg/cm ² /día	Velocidad de corrosión en KCl al 15% a 93 ° C (200F) Mg/cm ² /día
Aleación estándar	<0,005	<0,5	<0,5
DF9911D	0,1	<0,5	94
DF9912A	0,2	78	308
DF9912B	0,4	199	643
DF9912C	0,62	203	929
DF9915C	0,65	302	1075
DF9915D	1,43	542	1811

Los datos en la Tabla 3 muestran claramente el mayor nivel de corrosión alcanzado en las muestras a las que se ha añadido níquel, con un mayor contenido de níquel que da como resultado una mayor velocidad de corrosión.

15 Las propiedades mecánicas de estas muestras también se ensayaron usando ensayos de tracción estandarizados, y los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

ID muestra	Concentración de níquel % en peso	Límite elástico al 0,2 % MPa	UTS MPa	% Alargamiento
Aleación estándar	<0,005	186	301	15
DF9911D	0,1	197	302	17
DF9912A	0,2	234	337	15
DF9912B	0,4	238	331	14
DF9912C	0,62	230	311	11
DF9915C	0,65	224	305	21
DF9915D	1,43	229	321	20

20 Los datos en la Tabla 4 muestran que las aleaciones de la invención tienen propiedades mecánicas mejoradas, en particular límite elástico al 0,2%, en comparación con las composiciones de la técnica anterior.

Ejemplo 3A - Aleaciones de aluminio y magnesio (no de la invención)

Se prepararon composiciones adicionales de aleación de magnesio combinando los componentes en las cantidades enumeradas en la Tabla 5 a continuación (siendo el resto magnesio). Estas composiciones se fundieron después calentando a 750°C. El producto después se moldeó en un tocho y se extruyó en una varilla.

5 **Tabla 5**

Mg-Al	Adiciones de aleación (% en peso, resto magnesio)					
ID muestra	Al	Ca	Sn	Zn	Mn	Ni
A1	8,4			0,4	0,2	0,00
A2	8,4			0,4	0,2	0,02
A3	8,4			0,4	0,2	0,15
A4	8,4			0,4	0,2	1,50
A5	6,5			0,7	0,3	0,00
A6	6,5			0,7	0,3	0,05
A7	6,5			0,7	0,3	0,15
A8	6,5			0,7	0,3	0,30
A9	6,5			0,7	0,3	0,60
A10	6,5			0,7	0,3	1,20
A11	3,0			0,7	0,3	0,00
A12	3,0			0,7	0,3	0,05
A13	3,0			0,7	0,3	0,15
A14	3,0			0,7	0,3	0,30
A15	3,0			0,7	0,3	0,60
A16	3,0			0,7	0,3	1,20
A17	3,5	3,0		0,0	0,3	0,00
A18	4,0	5,0		0,0	0,5	0,15
A19	4,0	3,6		0,0	0,4	0,50
A20	3,5	3,0		0,0	0,3	2,00
A21	8,0		4,0	2,0	0,3	0,00
A22	8,0		4,0	2,0	0,3	0,15

Las propiedades mecánicas de estas muestras también se ensayaron utilizando los mismos ensayos de tracción estandarizados, y los resultados se muestran en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Clase de aleación: Mg-Al			
ID muestra	Límite elástico al 0,2 % (MPa)	Porcentaje de límite elástico restante (%)	Velocidad de corrosión en KCl al 15% a 93 °C (200F) (mg/cm ² /día)
A1	219	100	0
A2	239	109	449
A3	235	107	1995
A4	220	101	1328
A5	199	100	0
A6	197	99	2078
A7	203	102	2531
A8	198	99	2800
A9	197	99	2574
A10	199	100	2494
A11	211	100	0
A12	196	93	1483
A13	192	91	1853
A14	194	92	1854
A15	197	94	1969
A16	194	92	1877
A17	321	100	0
A18	329	102	3299
A19	312	97	4851
A20	309	96	2828
A21	258	100	0
A22	256	99	1205

5 Estos datos muestran que la adición de níquel a estas aleaciones de magnesio y aluminio aumenta significativamente la velocidad de corrosión de las aleaciones. Ventajosamente, para estas aleaciones, se proporciona este aumento en la velocidad de corrosión mientras se mantienen las propiedades mecánicas de la aleación (como se ejemplifica por el límite elástico al 0,2%). Por lo tanto, las aleaciones ensayadas en este ejemplo pueden encontrar uso como componentes en herramientas pozo adentro debido a su combinación de velocidades elevadas de corrosión y buenas propiedades mecánicas.

Ejemplo 3B - Aleaciones de tierras raras itrio magnesio

10 Se prepararon composiciones adicionales de aleación de magnesio combinando los componentes en las cantidades enumeradas en la Tabla 7 a continuación. Estas composiciones se fundieron luego calentando a 750°C. El producto luego se moldeó en un tocho y se extruyó en una varilla.

Tabla 7

Mg-Y-RE	Adiciones de aleación (% en peso, balance de Mg)			
ID muestra	Y	Nd	Zr	Ni
R1	4,0	2,2	0,5	0,0
R2	3,6	2,1	0,5	0,4
R3	3,6	2,1	0,5	0,6
R4	3,6	2,1	0,5	1,4
R5	3,5	2,1	0,4	1,8
R6	3,5	2,1	0,4	3,5
R7	3,5	2,1	0,4	5,0
R8	3,5	2,1	0,4	6,1
R9	3,7	2,1	0,0	0,4
R10	3,7	2,1	0,0	0,6
R11	3,6	2,1	0,1	1,5
R12	3,9	2,0	0,0	1,1
R13	3,5	1,8	0,0	2,2

Las propiedades mecánicas de estas muestras se ensayaron utilizando ensayos de tracción estandarizados, y los resultados se muestran en la Tabla 8 a continuación.

5 **Tabla 8**

Clase de aleación: Mg-Y-RE			
ID muestra	Límite elástico al 0,2 % (MPa)	Porcentaje de límite elástico restante (%)	Velocidad de corrosión en KCl al 15% a 93 °C (200F) (mg/cm ² /día)
R1	241	100	0.0
R2	229	95	198,6
R3	235	97	578,5
R4	234	97	1302,3
R5	238	99	2160,0
R6	263	109	6060,8
R7	253	105	7175,7
R8	232	96	7793,1
R9	221	92	636,0
R10	217	90	937,0
R11	206	85	1115,0
R12	209	87	1118,0
R13	256	106	3401,0

5 Estos datos muestran que, en cuanto a las aleaciones de magnesio-aluminio, la adición de níquel a estas aleaciones de magnesio-itrio-tierras raras aumenta significativamente la velocidad de corrosión de la aleación. Ventajosamente, para estas aleaciones, se proporciona este aumento en la velocidad de corrosión mientras se mantienen las propiedades mecánicas de la aleación (como se ejemplifica por el límite elástico al 0,2%). Sin embargo, además de estas propiedades ventajosas, para estas aleaciones el aumento en la velocidad de corrosión es sustancialmente proporcional a la cantidad de níquel añadido. Esto puede proporcionar la característica adicional de que la velocidad de corrosión de estas aleaciones es por lo tanto "sintonizable" y pueden producirse aleaciones con velocidades de corrosión específicas deseables, o intervalos de velocidades de corrosión particulares. Por lo tanto, las aleaciones ensayadas en este ejemplo pueden encontrar uso como componentes en herramientas pozo adentro debido a su combinación de altas velocidades de corrosión y buenas propiedades mecánicas.

Ejemplo 3C - Aleaciones de zinc y magnesio (no de la invención)

Las composiciones de aleación de magnesio se prepararon combinando los componentes en las cantidades enumeradas en la Tabla 9 a continuación. Estas composiciones se fundieron luego calentando a 750 °C. El producto luego se moldeó en un tocho y se extruyó en una varilla.

15 **Tabla 9**

Mg-Zn	Adiciones de aleación (% en peso, balance de Mg)				
ID muestra	Zn	Cu	Minnesota	Zr	Ni
Z1	6,5	1,5	0,8		0,00
Z2	6,5	1,5	0,8		1,00
Z3	6,5	1,5	0,8		2,00
Z4	6,5	1,5	0,8		4,00
Z5	6,5			0.5	0,00
Z6	6,5				0,15
Z7	6,5				0,30
Z8	6,5				1,00

Las propiedades mecánicas de estas muestras se ensayaron utilizando ensayos de tracción estandarizados, y los resultados se muestran en la Tabla 10 a continuación.

Tabla 10

Clase de aleación: Mg-Zn			
ID muestra	Límite elástico al 0,2 % (MPa)	Porcentaje de límite elástico restante (%)	Velocidad de corrosión en KCl al 15% a 93 ° C (200F) (mg/cm ² /día)
Z1	312	100	50
Z2	229	73	315
Z3	229	73	5474
Z4	216	69	9312
Z5	223	100	1
Z6	133	59	565
Z7	137	62	643
Z8	142	63	905

5 Estos datos muestran que, en cuanto a las aleaciones de magnesio-aluminio y magnesio-itrio-tierras raras, la adición de níquel a estas aleaciones de magnesio-zinc aumenta significativamente su velocidad de corrosión. Las aleaciones de magnesio y zinc son conocidas en la técnica por tener valores de resistencia elevados y se muestra en la descripción que la adición de níquel también aumenta su velocidad de corrosión. Sin embargo, los datos demuestran que las propiedades mecánicas de estas aleaciones (como lo demuestra el límite elástico al 0,2 %) disminuyen con el aumento del contenido de níquel.

10 Este ejemplo muestra que no todas las aleaciones de magnesio proporcionan la resistencia mecánica requerida para ciertos usos de la invención cuando se les añade níquel, y que de hecho es difícil predecir cómo se alterarán las propiedades de una aleación particular cuando se añade un elemento promotor de la corrosión como el níquel.

En las Figuras 2, 3 y 4, se han representado las propiedades mecánicas de las aleaciones de los Ejemplos 3A, 3B y 3C frente a la adición de Ni (% en peso).

15 La Figura 2 en particular muestra que para las aleaciones de magnesio y zinc del Ejemplo 3C ("Mg-Zn", donde el zinc es el principal elemento reforzante), cuando se añade níquel se pierde entre 20% y 40% de la resistencia. Por el contrario, se mantiene la resistencia de las aleaciones de magnesio-aluminio ("Mg-Al") y de magnesio-itrio-tierra rara (Mg-Y-RE) (Ejemplos 3A y 3B). La Figura 3 es un gráfico que muestra los valores del límite elástico absoluto (MPa) frente a la adición de Ni (% en peso).

20 La Figura 4 es un gráfico de la velocidad de corrosión frente a la adición de Ni (% en peso). Para las aleaciones de magnesio-itrio-tierras raras, se ha trazado una línea a través de los puntos de datos que demuestra la correlación entre la velocidad de corrosión y la adición de Ni para estas aleaciones. Esto muestra que las aleaciones de magnesio-itrio-tierras raras se pueden adaptar ventajosamente para lograr una velocidad de corrosión específica deseada o un intervalo deseado de velocidades de corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo pozo adentro corrosible que comprende una aleación de magnesio, la aleación de magnesio comprende:
- (a) 0,01-10% en peso de uno o más de Ni, Co, Ir, Au, Pd o Cu,
 - (b) 1-10% en peso de Y,
 - 5 (c) 1-15% en peso de al menos un metal de tierras raras distinto de Y, y
 - (d) 0-1% en peso de Zr,
- en donde el resto de la aleación es magnesio e impurezas accidentales, y en donde la aleación tiene una velocidad de corrosión de al menos 50 mg/cm²/ día en KCl al 15% a 93 °C y un límite elástico al 0,2% de al menos 50MPa cuando se ensaya usando el método de ensayo de tracción estándar ASTM B557-10.
- 10 2. Un artículo pozo adentro corrosible según la reivindicación 1, en el que la aleación de magnesio tiene una velocidad de corrosión de al menos 75 mg/cm²/día en KCl al 15 % a 93 °C.
3. Un artículo pozo adentro corrosible según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la aleación de magnesio tiene un límite elástico al 0,2% de al menos 150 MPa cuando se ensaya usando el método de ensayo de tracción estándar ASTM B557-10.
- 15 4. Un artículo pozo adentro corrosible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la aleación de magnesio comprende 0,1-8% en peso de Ni.
5. Un artículo pozo adentro corrosible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la aleación de magnesio comprende Y en una cantidad de 2,0-6,0% en peso, preferiblemente 3,0-5,0% en peso.
- 20 6. Un artículo pozo adentro corrosible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la aleación de magnesio comprende al menos un metal de tierras raras distinto de Y en una cantidad de 1,5-5,0% en peso.
7. Un artículo pozo adentro corrosible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un metal de tierras raras distinto de Y es Nd.
8. Un artículo pozo adentro corrosible según se reivindica en la reivindicación 7, en donde la aleación de magnesio comprende Nd en una cantidad de 1,7-2,5% en peso.
- 25 9. Un artículo pozo adentro corrosible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la aleación de magnesio comprende Zr en una cantidad de hasta 0,3% en peso.
10. Un artículo pozo adentro corrosible según se reivindica en la reivindicación 1, en donde la aleación de magnesio comprende 3,3-4,3% en peso de Y, hasta 0,2% en peso de Zr y 1,7-2,5% en peso de Nd y opcionalmente 0,3-1,0% en peso de otras tierras raras.
- 30 11. Un artículo de fondo corrosible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo de fondo corrosible es una herramienta pozo adentro.
12. Un artículo pozo adentro corrosible según se reivindica en la reivindicación 11, en donde la herramienta pozo adentro es un conjunto de bola de fractura, tapón, empaquetador o herramienta.
- 35 13. Un método de fractura hidráulica que comprende el uso de una herramienta pozo adentro según la reivindicación 11 o la reivindicación 12.

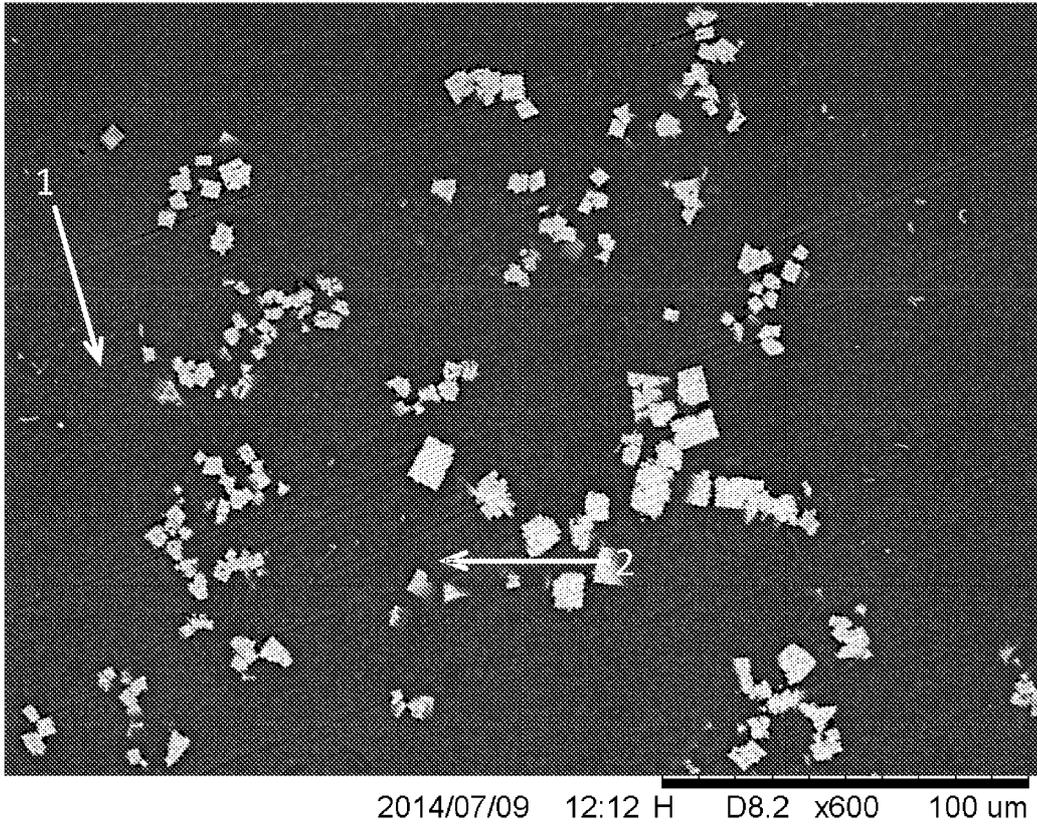


Figura 1

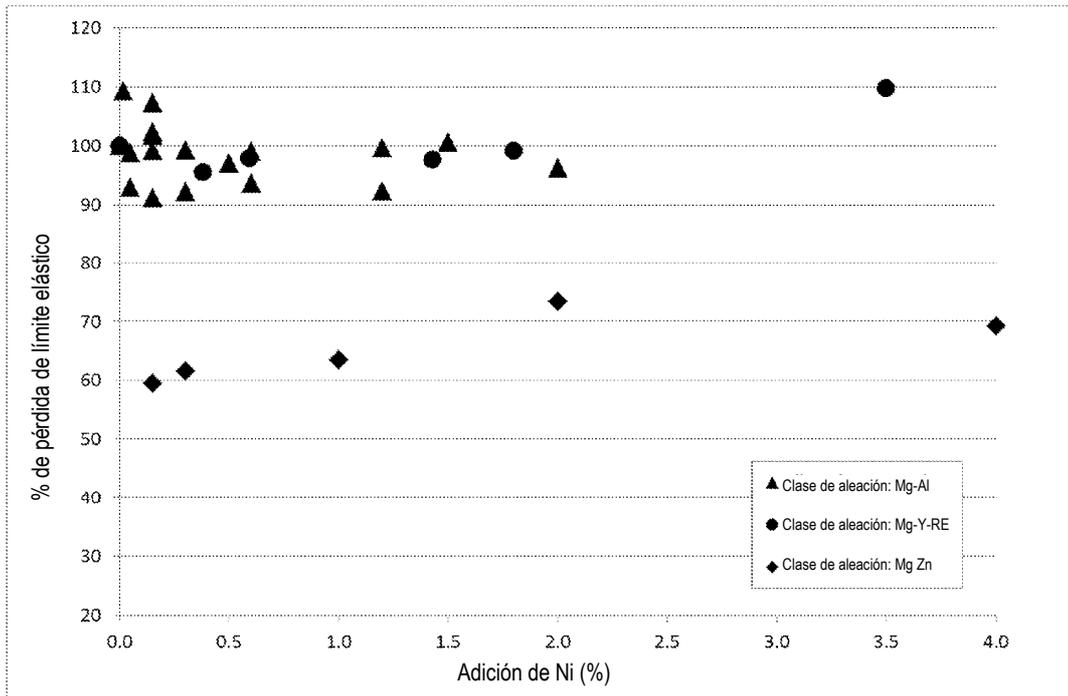


Figura 2

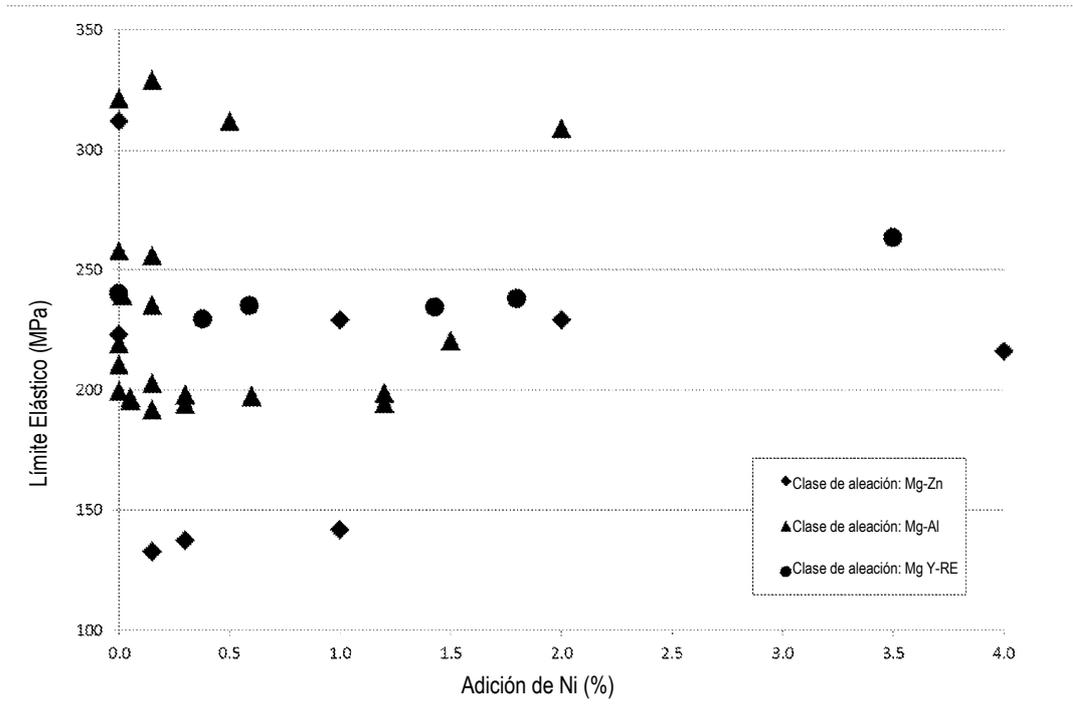


Figura 3

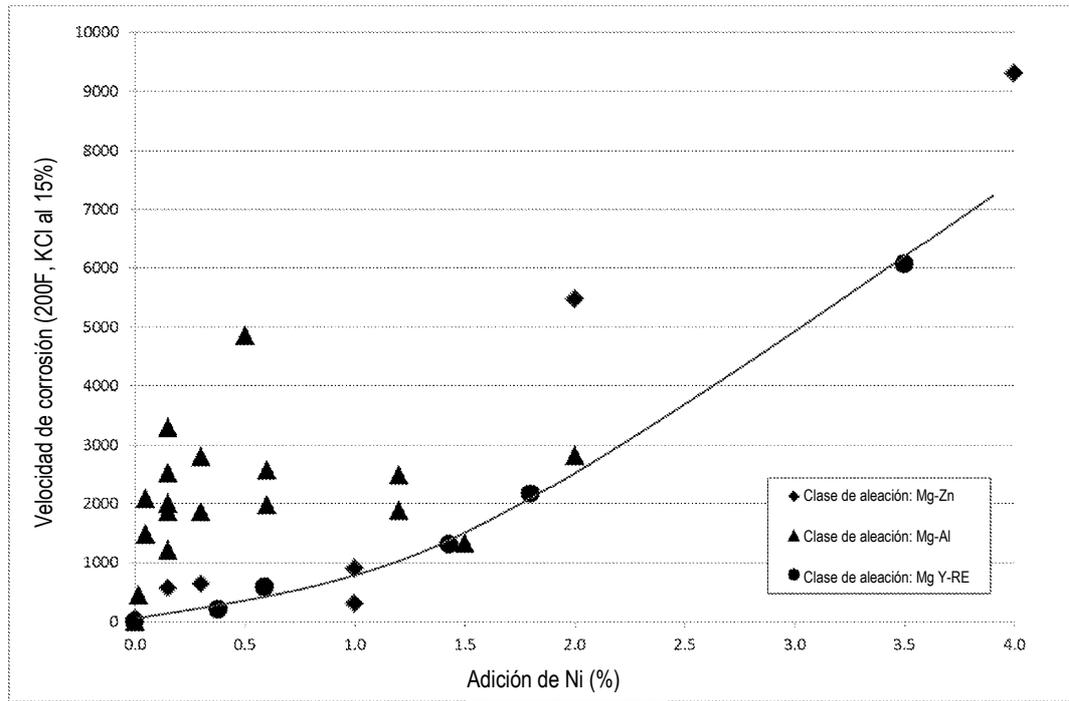


Figura 4