

◆研究开发与生态设计◆

黑磷烯在高盐介质中对碳钢的缓蚀性能研究

凌 凌^{1,2,3}, 谢于辉^{1,2,3}, 谢德龙^{1,2,3}, 梅 毅^{1,2,3}

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南省磷化工节能与新材料重点实验室, 云南 昆明 650500;
3. 云南省可持续高分子材料国际联合实验室, 云南 昆明 650500)

[摘 要] 针对磷化工设备中碳钢的腐蚀问题, 探究黑磷烯在高盐介质 ($w(\text{NaCl})$ 3.5% 的溶液) 中对碳钢腐蚀行为的影响, 通过失重测试、电化学测试 (阻抗谱和动电位极化曲线) 以及表面分析测试 (SEM、XPS、XRD 和 CLSM 等), 研究了黑磷烯对碳钢的缓蚀作用机制。结果表明, 黑磷烯的加入显著提高了碳钢在高盐介质中的缓蚀效率。电化学阻抗谱测试表明, 黑磷烯初期通过扩散作用均匀吸附在碳钢表面, 阻挡部分腐蚀性离子的侵蚀; 后期黑磷烯氧化降解成磷酸根离子与铁基底溶解出的铁离子结合生成磷酸亚铁或磷酸铁沉淀, 有效阻止了碳钢的进一步溶解。相比于传统防腐材料黑磷烯更为环保, 该研究为磷化工产业在防腐领域绿色材料的开发和研究提供了新思路。

[关键词] 黑磷烯; 碳钢; NaCl 溶液; 缓蚀机制

[中图分类号] TQ174.42 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 04-0011-10

Study on corrosion inhibition of carbon steel by BPNs in high salt medium

LING Ling^{1,2,3}, XIE Yuhui^{1,2,3}, XIE Delong^{1,2,3}, MEI Yi^{1,2,3}

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus Materials, Kunming 650500, China; 3. The International Joint Laboratory for Sustainable Polymers of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

Abstract: Aiming at the corrosion problem of carbon steel in phosphorus chemical equipment, the effect of BPNs on the corrosion behavior of carbon steel in high salt medium ($w(\text{NaCl})$ 3.5% solution) is investigated. Weight loss test, electrochemical test (impedance spectrum and potentiodynamic polarization curve) and surface analysis test (SEM, XPS, XRD and CLSM, etc.) are conducted to study the corrosion inhibition mechanism of BPNs on carbon steel. The results show that the addition of BPNs significantly improves the corrosion inhibition efficiency of carbon steel in high salt medium. EIS test shows that BPNs is uniformly adsorbed on the surface of carbon steel through diffusion at the initial stage, which can block the erosion of some corrosive ions. At the later stage, BPNs is oxidized and degraded into phosphate ions that combine with dissolved iron ions from the iron substrate to form ferrous phosphate or iron phosphate precipitation, effectively preventing further dissolution of carbon steel. Compared with traditional anti-corrosion materials, the BPNs is more environment friendly, this study provides new idea for the development and research of green materials in the field of anti-corrosion in the phosphorus chemical industry.

Key words: black phosphorene (BPNs); carbon steel; NaCl solution; corrosion inhibition mechanism

随着磷化工产业持续扩张, 大量设备选用碳钢材质。但因常暴露于含氯等腐蚀性介质的复杂化学环境中, 碳钢设备面临着严重的腐蚀难题^[1-3]。世界腐蚀组织的数据表明^[4-5], 腐蚀代价约占全球 GDP 的 3%~5%; 我国每年为材料腐蚀付出的经济代价占国内生产总值的 3.4%~5.0%, 每年因金属腐蚀造成的经济损失高达 4 万亿~5 万亿元, 远大于自然灾害损失的总和。

昆明理工大学梅毅教授在其主持的红河州磷肥

厂 12 万 t/a 磷铵工程技术和 6 万 t/a 半水-二水湿法磷酸引进设备国产化等工作中, 深知设备腐蚀对产业发展的制约, 特别是碳钢设备在磷化工环境下的腐

[收稿日期] 2025-03-10

[作者简介] 凌 凌(1999-), 女, 重庆人, 在读硕士研究生, 研究方向为金属腐蚀与防护。

[通信作者] 谢于辉, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为金属腐蚀与防护、电化学、界面化学、有机-无机纳米复合材料、二维纳米材料。

[基金项目] 云南省重点研发计划(202403AA080003); 西双版纳州科技创新发展专项资金(202401005)

蚀问题。因此，研发高效适用的防腐蚀技术刻不容缓。

2014年，首次从块状黑磷中采用机械剥离的方式得到了层状黑磷，自此一种新型二维纳米材料（黑磷烯，BPNs）横空出世^[6]。这种材料弥合了无间隙石墨烯和宽带隙过渡金属二卤化物之间的差距，然而，层状黑磷（LBP）在O₂或H₂存在下的低稳定性导致其在几分钟或几小时内进一步分解成磷酸盐，严重影响了LBP的实际应用。以往的研究表明磷酸盐是一种阴极缓蚀剂。YOHAI等^[7]研究分析了磷酸盐作为砂浆中钢筋阻锈剂的缓蚀效果，发现磷酸根离子具有促进表面层的形成、抑制铁的溶解和延迟氧的扩散的作用。将钢筋埋在含氯化物的混合物中时，经过拉曼分析得知表面层是由Fe₃O₄、γ-Fe₂O₃和FeOOH形成的；然而当钢筋被埋在掺入磷酸盐的混合污染物中时，在短时间内表面层形成了磷酸亚铁沉淀物（Fe₃(PO₄)₂），且能有效抑制铁的溶解。MOROZOV等^[8]报道了将Ce(DEHP)₃引入环氧树脂中使碳钢具备智能防腐功能。当涂层遭受腐蚀时会产生局部pH梯度，刺激Ce-有机磷酸盐化合物的酸碱转化和水解，形成Ce³⁺和有机磷酸盐离子，从而达到协同缓蚀效果。实验证明，在酸性环境中，不稳定的有机磷酸根阴离子与Fe²⁺阳离子形成了稳定的不溶性化合物（如Fe(DEHP)₂）以及有机磷酸的疏水层，在碳钢表面形成保护膜从而有效抑制了碳钢的阳极溶解。以上不仅可以证明磷酸盐作为缓蚀剂的作用机制，更加突出了黑磷烯可降解为磷酸根离子（区别于其他二维材料）的独特优势，为碳钢防腐研究提供新思路，有望在磷化工设备防护方面发挥重要作用。本研究将深入探究黑磷烯在此领域的应用潜力。

1 实验部分

1.1 实验材料

Q235低碳钢（120 mm × 120 mm × 1 mm、20 mm × 30 mm × 1 mm、50 mm × 100 mm × 1 mm）购自欧帝富原材有限公司；红磷（w(P) 99.99%）、锡粉（w(Sn) 95%）购自天津市大茂化学试剂厂；四碘化锡（w(SnI₄) 95%）、四丁基溴化铵（w(C₁₆H₃₆NBr) 99.0%）、氯化钠（w(NaCl) 99.5%）购自阿拉丁试剂（上海）有限公司；N,N-二甲基甲酰胺（w(C₃H₇NO) 99.5%）购自上海泰坦科技股份有限公司；无水乙醇（w(CH₃CH₂OH) 99.7%）购自成都市科隆化学品有限公司。所有化学品均为分析级试剂，无需额外纯化即可使用。

1.2 失重测试

失重实验的整个过程受外界干扰因素较少，所计算的金属平均腐蚀速率和缓蚀效率可以较为真实地反映出黑磷烯在w(NaCl) 3.5%溶液中的实际缓蚀性能。首先，准备一定数量规格为20 mm × 20 mm × 1 mm的Q235碳钢片，碳钢测试前使用砂纸打磨、丙酮清洗、去离子水清洗以及酒精棉球擦拭，最后冷风吹干备用。将同一碳钢片进行多次称量后取其中3次有效质量的平均值作为该碳钢片的真实质量。测试开始，将碳钢悬挂置于不同黑磷烯浓度的腐蚀溶液中，在固定温度25℃下浸泡12 h。浸泡完成后，按照上述相同操作，先用酸洗液冲洗碳钢表面的腐蚀产物，接着用去离子水清洗，再用酒精棉球擦拭，最后风干并称量。平均腐蚀速率的计算公式如下：

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (1)$$

(1)式中各参数含义如下：Δm代表碳钢片测试前后的质量差，单位为g；S表示碳钢片与腐蚀溶液的接触面积，单位是m²；t指碳钢片的浸泡时长，单位为h；v_{corr}则为碳钢片的腐蚀速率，单位是g/(m²·h)。

碳钢缓蚀效率的计算公式如下：

$$\eta = \frac{v_{\text{corr}}^{\circ} - v_{\text{corr}}}{v_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100\% \quad (2)$$

其中，v_{corr}[°]为碳钢在空白条件下的腐蚀速率；v_{corr}为碳钢在添加黑磷烯条件下的腐蚀速率。

1.3 电化学测试

碳钢样片的电化学腐蚀行为通过上海辰华电化学工作站（型号CHI660E）进行测试。采用典型的三电极体系，以不同腐蚀环境中的碳钢试样作为工作电极，参比电极选择饱和甘汞电极，铂电极作为对电极，配制不同黑磷烯浓度的腐蚀溶液，在25℃条件下进行电化学测试。

1) 电化学阻抗谱测试

电化学阻抗谱测试流程如下：先采用小幅度正弦波，让电极电流（或电位）按照正弦波规律随时间改变。与此同时，对相应的电极电位（或电流）的时间变化情况展开测量；也可直接测量电极的交流阻抗，之后再据此计算各类电极参数^[9-10]。本研究借助连续定时监测的电化学测试手段，对黑磷烯缓蚀剂于不同浸泡时间、不同浓度条件下的稳定性展开探究。测试过程中，施加幅值为5 mV的正弦波交流信号，测试频率范围设定在10⁻² ~ 10⁵ Hz。完

成所有阻抗测试后,利用Zview软件,通过构建与之对应的等效电路图,对测试结果进行拟合分析。

2) 动电位扫描测试

极化曲线直观展现极化电位与电流密度的关联,是探究腐蚀电化学机制的关键工具^[11]。动电位极化扫描测试在碳钢电极浸泡12 h后进行,扫描范围在-200~200 mV,扫描速度为1 mV/s。运用塔菲尔(Tafel)直线外推法对碳钢进行拟合,获取了一系列腐蚀参数,其中涵盖腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(I_{corr})、缓蚀效率(η)、阳极Tafel斜率(b_a)以及阴极Tafel斜率(b_c)。缓蚀效率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{I^0 - I}{I^0} \times 100\% \quad (3)$$

其中, I^0 为空白条件下的腐蚀电流密度; I 为添加黑磷烯条件下的腐蚀电流密度。

1.4 表面分析

扫描电子显微镜(SEM)用于观察碳钢样片表面的腐蚀形貌,与能谱仪(EDS)联用分析碳钢样片上腐蚀膜的元素组成。XPS分析既能确定被激发元素的种类与价态,还能对元素含量进行统计,基于这些特性,该分析方法可用于验证黑磷烯是否在碳钢表面发生吸附,以及深入探究黑磷烯吸附于碳钢表面后的成键状况。XRD测试是通过照射X射线,使不同种类的晶体产生不同的衍射图谱,再与对应元素的标准图谱进行比较,从而得出所测试样品结构的表征手段,用于判断黑磷烯在碳钢表面吸附后的缓蚀膜以及腐蚀产物的化学成分、分子(或原子)结构和形态,为分析缓蚀机制提供更多的客观依据。激光显微镜(CLSM)可在微纳米尺度下研究黑磷烯在碳钢表面的微观形貌和分布状态,同时也有助于探究缓蚀膜在碳钢表面的生长过程。

2 结果与讨论

2.1 黑磷烯的缓蚀性能

2.1.1 失重测试

图1是碳钢在含有不同浓度黑磷烯的 $w(\text{NaCl})$ 3.5%的溶液中挂片12 h后未清洗的宏观形貌,图2是碳钢被腐蚀后清洗后的形貌。通过对比观察,在空白的 $w(\text{NaCl})$ 3.5%溶液中浸泡之后的碳钢片表面出现了大量黑褐色的腐蚀锈迹,说明盐溶液中腐蚀性离子(Cl^-)对于碳钢的侵蚀十分严重;继而通过向空白溶液中加入不同浓度的黑磷烯,在相同温度条件25 °C下浸泡12 h后发现,加入黑磷烯后的碳钢片均有腐蚀被减轻的迹象,其中加入少量黑

磷烯(质量浓度为10 mg/L或20 mg/L)时,碳钢表面依然存在许多黄褐色的腐蚀锈迹,当黑磷烯添加质量浓度为40 mg/L和50 mg/L时,碳钢表面可以明显看到黑色沉淀物的堆积且腐蚀程度较轻;通过酸洗除去碳钢表面的腐蚀产物后发现,空白条件下浸泡后的碳钢出现较多腐蚀坑和清除不干净的腐蚀锈迹,而添加了40 mg/L和50 mg/L黑磷烯的碳钢片表面通过简单的清洗变得光滑平整,说明适量加入黑磷烯可以在 $w(\text{NaCl})$ 3.5%的溶液中起到一定的缓蚀作用。

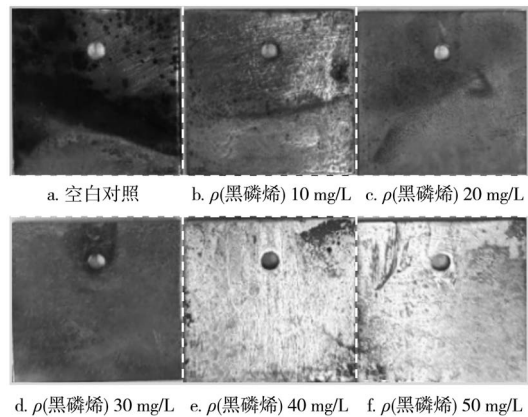


图1 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的NaCl溶液中挂片12 h后未清洗时的宏观形貌(25 °C)

Fig. 1 Unwashed carbon steel macroscopic morphology of hanging tablets in NaCl solution with different concentrations of BPNs after 12 hours (25 °C)

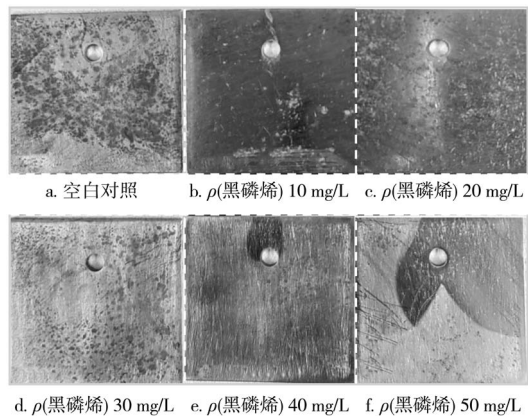


图2 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的NaCl溶液中挂片12 h清洗后的宏观形貌(25 °C)

Fig. 2 Washed carbon steel macroscopic morphology of hanging tables in NaCl solution with different concentrations of BPNs after 12 hours (25 °C)

表1列出了碳钢在含有不同浓度黑磷烯的 $w(\text{NaCl})$ 3.5%的溶液中挂片12 h后的质量损失(Δm)、腐蚀速率(v_{corr})和缓蚀效率(η)。相比于空白条件,加入黑磷烯之后的碳钢的腐蚀速率均有所

减小，缓蚀效率也显著增加。且腐蚀速率与黑磷烯添加浓度成负相关，缓蚀效率与黑磷烯添加浓度成正相关，当黑磷烯浓度到达一定量时缓蚀效率的递增趋势趋于平稳。

表1 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的NaCl溶液中挂片12 h后的失重测试结果 (25 °C)

Table 1 Carbon steel weight loss test results of hanging tablets in NaCl solution with different concentrations of BPNs after 12 hours (25 °C)

$\rho(\text{黑磷烯})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Delta m/\text{g}$	$v_{\text{cor}}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
0	0.009 5 ± 0.000 3	1.979 2	
10	0.007 8 ± 0.000 6	0.812 5	58.95
20	0.006 4 ± 0.000 9	0.666 7	66.32
30	0.005 4 ± 0.000 3	0.562 5	71.58
40	0.004 9 ± 0.000 4	0.510 4	74.21
50	0.003 7 ± 0.000 3	0.385 4	80.53

2.1.2 电化学阻抗谱测试

图3和图4分别是Q235碳钢在不同黑磷烯浓度下浸泡不同时间的Nyquist图和Bode图。在w(NaCl) 3.5%的溶液中，随着浸泡时间延长，容抗弧不断减小，说明在盐溶液的腐蚀下，碳钢表面由于腐蚀性离子(Cl⁻)不断地冲刷和溶液中溶解氧的存在使碳钢发生吸氧腐蚀，铁基底持续溶解伴随着氧化反应产生亚铁离子(Fe²⁺)，而此时水中的氧气发生还原反应产生大量的氢氧根离子(OH⁻)，一经结合生成

了氢氧化亚铁(Fe(OH)₂)沉淀，然而这种沉淀并不稳定，在氧气充足的环境中继续被氧化成氢氧化铁(Fe(OH)₃)沉淀，最终形成碳钢表面的腐蚀产物膜，但随着腐蚀溶液的浸泡会逐渐脱落，最终水解出铁离子(Fe³⁺)游离在溶液中，这也是碳钢在w(NaCl) 3.5%的溶液中随着浸泡时间的延长其容抗弧逐渐减小的根本原因。

随后加入不同浓度的黑磷烯，发现阻抗值相比于空白条件明显增加，在所有浸泡时间为1 h后的溶液中出现“浓度极值”的现象^[12-13]。当加入30 mg/L黑磷烯时，阻抗值($R_{ct}=543.9 \Omega$)达到浓度梯度研究范围内的极大值，说明添加高浓度和低浓度的黑磷烯都不能在短时间内达到一个最佳的缓蚀效果，这是由于少量的黑磷烯存在于溶液中，可能会导致在碳钢表面沉积不均匀，而高浓度的黑磷烯存在则会导致在碳钢被纳米粒子沉积之后少部分黑磷烯发生团聚，以上两种情况都会形成以黑磷烯为阴极相、部分裸露碳钢为阳极相的腐蚀微电池，反而加速腐蚀，引起阻抗值不理想。

当 $\rho(\text{黑磷烯})$ 为10、20 mg/L时，随着浸泡时间延长，阻抗半径均呈现先增大后减小的趋势，且都是在浸泡3 h左右时阻抗模值达到最大，说明添加少量黑磷烯时纳米粒子在溶液中的迁移速率较慢，在较长时间后才会形成较为均匀的保护层。当黑磷烯的添加浓度较大时，在浸泡时间

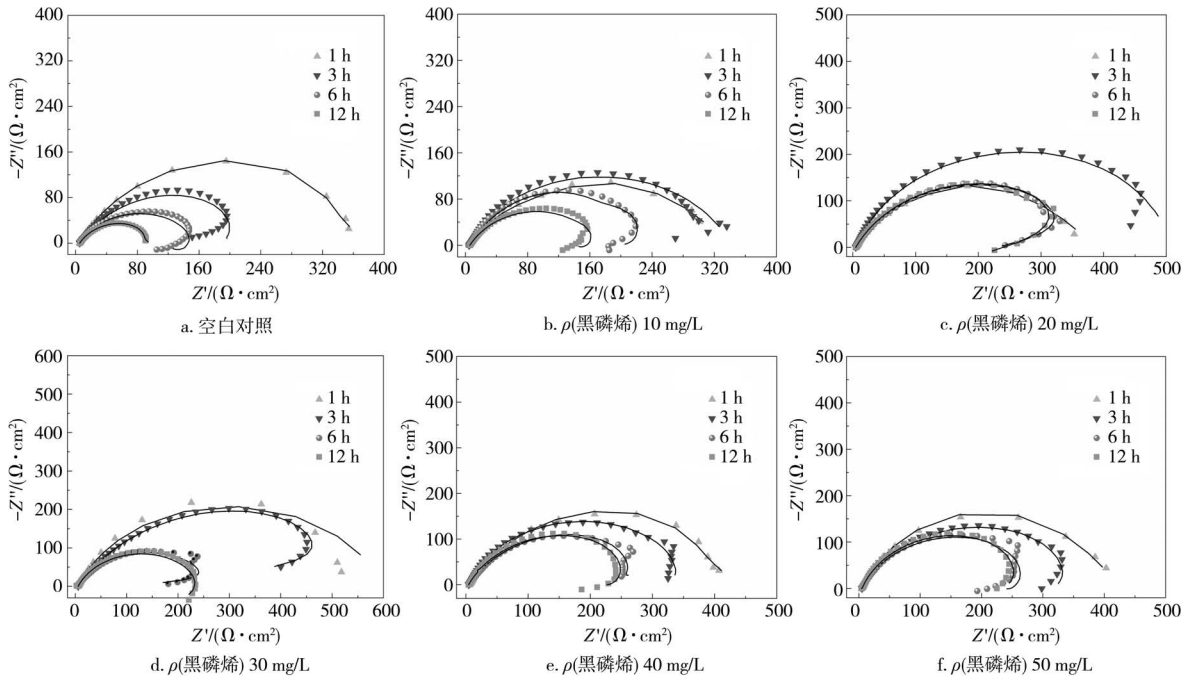


图3 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的NaCl溶液中浸泡不同时间后的Nyquist图

Fig. 3 Nyquist plots of carbon steel after soaking in NaCl solution with different concentrations of BPNs for different times

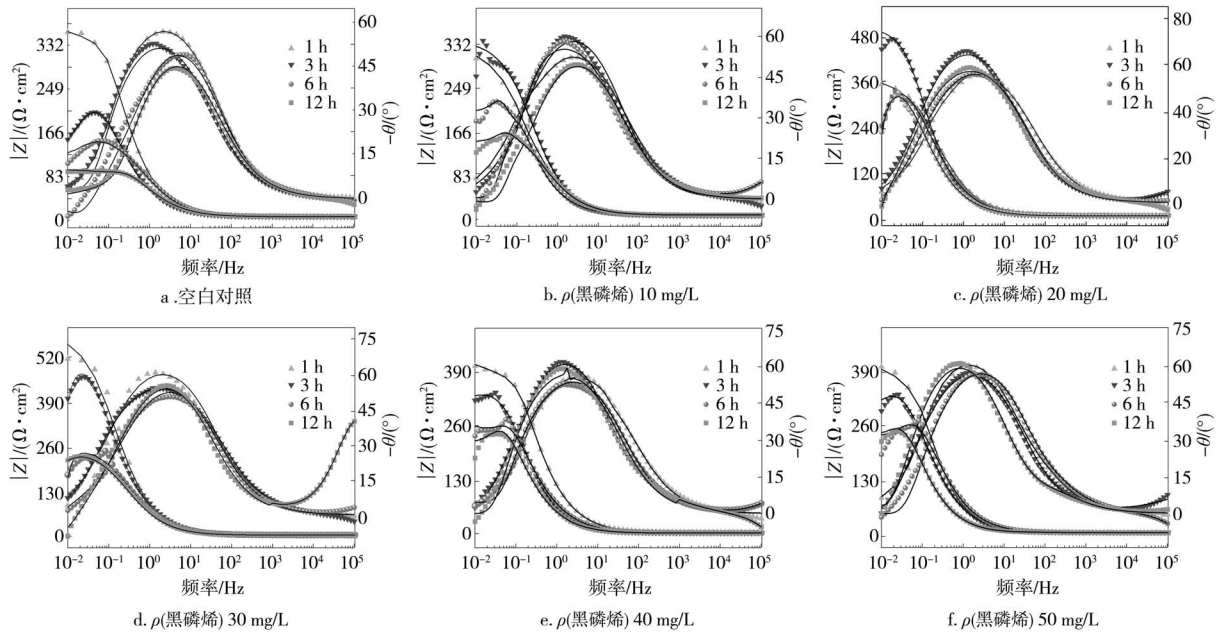


图 4 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Bode 图

Fig. 4 Bode plots of carbon steel after soaking in NaCl solution with different concentrations of BPNs for different times

1 h 内纳米粒子将会均匀占据碳钢表面发挥物理屏蔽作用, 阻抗值达到最大, 缓蚀性能最佳, 随着浸泡时间增加, 阻抗值逐渐减小。这是由于黑磷烯发挥的物理屏蔽作用在一段时间内会失效, 因其易氧化降解成磷酸根离子的特性, 加之铁基底的不断溶解, 溶液中存在越来越多的 PO_4^{3-} 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 当达到一定的饱和状态时就会生成磷酸铁 ($\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$) 和磷酸亚铁沉淀物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)。这种沉淀物是最终碳钢表面形成缓蚀膜的主要成分。所以, 在有黑磷烯存在的盐溶液中浸泡较长时间后阻抗值都有所减小, 是因为其中伴随着复杂的缓蚀膜的生成过程, 但同空白条件相比, 相同浸泡时间下阻抗模值始终处于较高水平, 说明黑磷烯在 $w(\text{NaCl})$ 3.5% 的溶液中起到了一定的缓蚀作用。

同样的, 在图 4 的 Bode 图中可以明显看到只显示出一个时间常数, 对应双电层电容的情况。在含有高浓度黑磷烯溶液中, Bode 图中的相位角表现出更宽的信号, 相比含低浓度黑磷烯的测试结果, 说明磷酸铁盐化合物在碳钢表面的沉积更致密, 有效地阻挡了溶液中氧气和氯离子的大量渗透从而减轻腐蚀。

为了更精准的分析黑磷烯在盐溶液中的缓蚀行为, 对空白条件和含有不同浓度黑磷烯的 NaCl 溶液中分别浸泡不同时间的阻抗进行了 Zview 软件拟合, 如图 5 所示。拟合结果的相关参数列于表 2 中, 其中包括溶液电阻 (R_s)、电荷转移电阻 (R_{ct})、

双电层电容 (电容用相位角元件表征, CPE_{ct})、膜电阻 (R_f)、膜电容 (CPE_f) 以及两个弥散指数 (n_1 、 n_2)。空白条件下, 随着浸泡时间延长, 样片的 R_{ct} 逐渐减小且对应的 CPE_{ct} 逐渐变大, 说明腐蚀性介质渗透至金属表面, 界面发生了电化学腐蚀, 导致腐蚀速率增大。与空白条件相比, 黑磷烯的加入使 CPE_{ct} 显著减小, R_{ct} 明显增加。并且同上述 Nyquist 图的分析结论一致, 在同一浓度不同浸泡时间下对比发现, 黑磷烯均匀沉积到金属表面与初始投放量、浸泡时间等有一定的关系, 其中还伴随着黑磷烯的动态吸脱附和缓蚀膜生成的复杂过程。综上所述, 黑磷烯的作用机制兼具几何覆盖和化学吸附, 初始时二维片层纳米材料发挥物理阻隔效应阻挡腐蚀介质的进攻, 后期黑磷烯氧化成磷酸根离子接着与溶液中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 参与了缓蚀膜的生成, 磷酸铁盐沉淀物继续阻止腐蚀的恶化。另外, 拟合参数中的 n_1 和 n_2 通常是常相位角元件的指数参数。在实际的电化学体系中, 由于电极表面的不均匀性、吸附现象、扩散限制等因素, 电极与溶液之间的双电层并不完全等同于理想电容, 会表现出弥散效应^[14]。

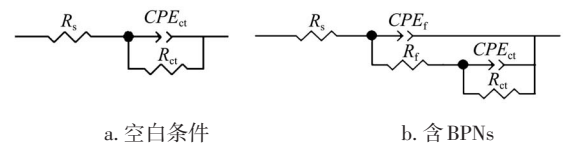


图 5 拟合阻抗谱的等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit diagram of impedance spectrum fitting

表2 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的溶液中浸泡不同时间后的电化学阻抗 (EIS) 拟合结果

Table 2 EIS fitting results of carbon steel after soaking in NaCl solution with different concentrations of BPNs for different times

$\rho(\text{黑磷烯})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	时间/h	$CPE_{ct}/(\text{s}^n\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$CPE_{dl}/(\text{s}^m\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_j/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	卡方 (Chi-Squared)值
0	1	2.620×10^{-3}	0.769 4	387.3				5.045	0.003 2
	3	4.012×10^{-3}	0.750 9	223.5				5.199	0.024 5
	6	2.374×10^{-3}	0.769 8	144.0				5.679	0.022 8
	12	3.079×10^{-3}	0.758 2	92.9				5.220	0.006 7
10	1	2.291×10^{-3}	0.641 2	62.7	3.771×10^{-3}	0.707 7	271.400	4.868	0.000 9
	3	1.218×10^{-3}	0.722 3	235.7	2.882×10^{-3}	0.783 5	101.400	4.953	0.011 9
	6	2.177×10^{-3}	0.830 2	222.6	1.728×10^{-3}	0.819 3	4.682	4.243	0.012 6
	12	1.447×10^{-3}	0.781 3	152.1	1.584×10^{-3}	0.798 5	6.658	5.644	0.014 5
20	1	9.942×10^{-4}	0.739 1	366.4	1.718×10^{-3}	0.774 2	6.280	4.939	0.000 8
	3	1.615×10^{-3}	0.837 5	518.5	1.667×10^{-3}	0.837 2	3.931	4.458	0.003 9
	6	1.368×10^{-3}	0.771 8	344.4	1.648×10^{-3}	0.787 4	3.396	5.426	0.009 4
	12	2.000×10^{-3}	0.784 3	337.4	1.849×10^{-3}	0.805 4	3.809	4.413	0.011 9
30	1	1.040×10^{-3}	0.830 2	543.9	1.208×10^{-3}	0.833 1	10.540	5.273	0.003 8
	3	6.546×10^{-4}	0.730 6	495.3	2.097×10^{-3}	0.743 6	47.180	5.666	0.005 7
	6	1.881×10^{-3}	0.761 4	295.2	2.421×10^{-3}	0.770 6	14.980	5.518	0.013 0
	12	6.737×10^{-4}	0.861 2	239.3	2.323×10^{-3}	0.764 2	3.837	5.656	0.004 1
40	1	6.733×10^{-4}	0.771 3	414.9	1.111×10^{-3}	0.793 3	12.510	5.692	0.001 1
	3	1.832×10^{-3}	0.839 2	352.5	1.502×10^{-3}	0.824 7	3.925	4.314	0.002 8
	6	8.603×10^{-4}	0.931 4	196.2	2.345×10^{-3}	0.789 6	83.190	5.268	0.008 7
	12	2.330×10^{-3}	0.827 5	254.8	1.404×10^{-3}	0.841 8	3.739	4.124	0.014 1
50	1	1.399×10^{-3}	0.822 4	410.5	1.727×10^{-3}	0.824 7	8.378	4.512	0.001 4
	3	2.216×10^{-3}	0.782 1	359.3	1.389×10^{-3}	0.782 2	1.716	4.983	0.006 6
	6	1.266×10^{-3}	0.813 7	265.2	1.275×10^{-3}	0.834 9	7.060	4.326	0.017 2
	12	4.226×10^{-3}	0.843 2	273.3	1.818×10^{-3}	0.839 8	2.652	4.282	0.009 7

2.1.3 动电位极化测试

碳钢在含有不同浓度黑磷烯的 $w(\text{NaCl})$ 3.5% 的溶液中的极化曲线如图 6 所示, 表 3 所列为极化曲线的拟合参数。在拟合塔菲尔极化曲线时使用了直线外推法, 每一组极化曲线取 3 次有效的腐蚀电压和 3 次有效的腐蚀电流密度的平均值为该样品的真

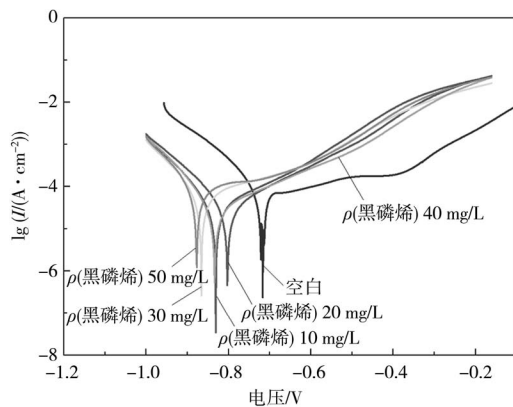


图6 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的 NaCl 溶液中的极化曲线 (25 °C)

Fig. 6 Polarization curve of carbon steel in NaCl solution with different concentrations of BPNs (25 °C)

实腐蚀电压和腐蚀电流密度。

由图 6、表 3 可知, 添加黑磷烯后, I_{corr} 相比于空白条件下明显降低, 缓蚀效率也有所提高, 但是 E_{corr} 发生负移, 表明阴极反应受到一定程度的抑制。界面吸附型缓蚀剂的缓蚀作用机制一般被分为 3 种类别: 几何覆盖效应、活性位点阻碍效应和反应活化能负催化效应^[15]。当缓蚀机制为几何覆盖效应时, 由于其对阴、阳极反应的抑制程度相近, 腐蚀电位不会出现显著的正向或负向移动。据此推断, 黑磷烯的作用机制并非单纯的几何覆盖效应。与空白条件相比, 加入不同浓度黑磷烯后, 极化曲线的阴阳极区均发生改变, 且阴极区变化更为显著, 这表明黑磷烯在 NaCl 溶液中是一种以抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂。

对黑磷烯吸附进程剖析发现, 黑磷烯纳米粒子占据了反应活性位点。在此情形下, 其对碳钢阳极区溶解的抑制作用并不突出, 对阴极还原反应却有着明显的抑制效果。参考表 3 数据, 相较于空白对照, 添加黑磷烯后, 阴极电流密度呈现出显著的下降趋势, 同时阴极 Tafel 斜率 (b_c) 的绝对值增大。

表3 碳钢在含有不同浓度黑磷烯的溶液中的极化曲线拟合结果

Table 3 Polarization curve fitting results of carbon steel in NaCl solution with different concentrations of BPNS

$\rho(\text{黑磷烯})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
0	$-0.676\ 5 \pm 0.003\ 1$	$(6.950 \pm 0.128) \times 10^{-5}$	-6.838	1.669	
10	$-0.827\ 9 \pm 0.002\ 3$	$(2.576 \pm 0.213) \times 10^{-5}$	-9.973	5.640	62.94
20	$-0.798\ 5 \pm 0.002\ 4$	$(2.572 \pm 0.114) \times 10^{-5}$	-10.330	7.265	62.99
30	$-0.862\ 1 \pm 0.003\ 1$	$(4.497 \pm 0.251) \times 10^{-5}$	-7.301	5.066	35.29
40	$-0.834\ 7 \pm 0.004\ 5$	$(2.626 \pm 0.146) \times 10^{-5}$	-10.620	4.233	62.21
50	$-0.879\ 9 \pm 0.003\ 2$	$(5.252 \pm 0.258) \times 10^{-5}$	-14.920	3.880	24.43

这一现象表明，电荷转移过程受到了较强的阻碍，电极反应不再单纯由扩散过程主导。

另外，随着黑磷烯浓度上升，阳极区域的“平台区”愈发宽阔，脱附电位也随之升高。这是因为金属表面吸附形成了更为致密的保护膜。综合上述表征结果，能够合理推测出该保护膜主要由磷酸铁和磷酸亚铁化合物构成。

2.2 样品腐蚀后的表面分析

2.2.1 SEM形貌分析

将碳钢在 $\rho(\text{黑磷烯})\ 50\ \text{mg/L}$ 的 $w(\text{NaCl})\ 3.5\%$ 的溶液中浸泡12 h后进行SEM形貌观察，结果见图7。图7a.至c.是在NaCl空白溶液中浸泡后的形貌图，可直观地看到碳钢表面出现了非常严重的腐蚀现象，除了腐蚀产物大量堆积，金属表面还有许多

腐蚀裂纹和沟壑。图7d.至f.是在 $\rho(\text{黑磷烯})\ 50\ \text{mg/L}$ 的NaCl溶液中的碳钢腐蚀形貌，在图7d.低分辨率模式下观察到金属表面存在一些沉淀物的堆积，在堆积物密集的地方放大分辨率观察并进行EDS扫描后发现，这些沉淀物中P元素质量分数为0.57%，Fe元素质量分数为85.79%，说明在金属表面的沉淀物为铁的氧化物等腐蚀产物。由此得出的结论是：黑磷烯的加入抑制了部分腐蚀性离子对金属表面的侵蚀，比如图7d.中未见腐蚀产物堆积的地方证明黑磷烯起到缓蚀的作用，通过化学吸附的方式在碳钢表面沉积，一旦沉积不均匀，随着浸泡时间的延长反而加速碳钢的腐蚀，破坏原本的保护层。通过与空白条件对比，黑磷烯在盐溶液中起到一定的缓蚀作用。

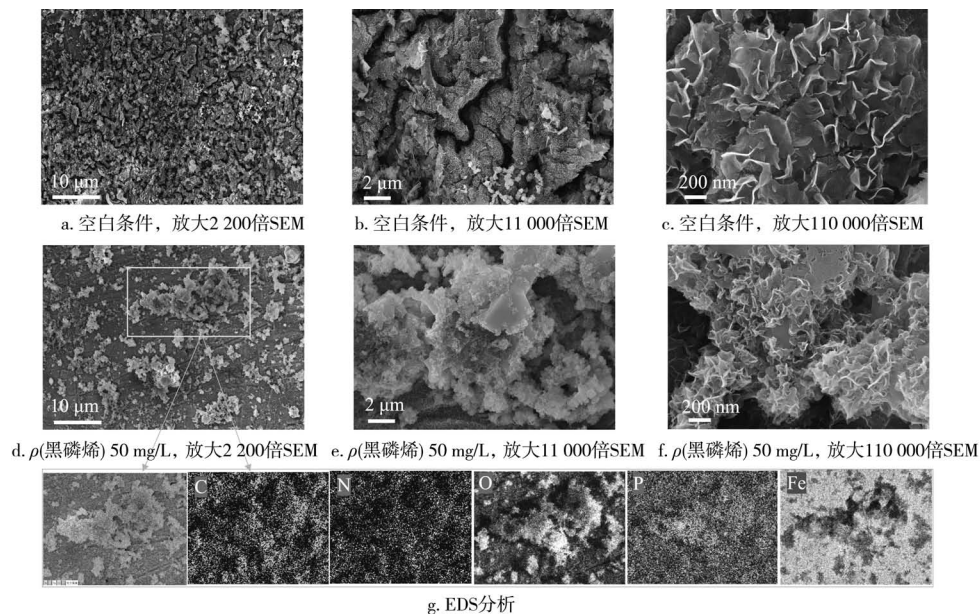


图7 碳钢腐蚀浸泡后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of carbon steel after corrosion immersion

2.2.2 XPS分析

将碳钢在 $\rho(\text{黑磷烯})\ 50\ \text{mg/L}$ 的 $w(\text{NaCl})\ 3.5\%$ 的溶液中浸泡12 h，干燥后进行XPS测试，通过图8的全范围谱图可以看到检测到C、N、O、P、Fe

等元素，初步证实了黑磷烯在碳钢表面的吸附。

分析5种元素的XPS高分辨率图和峰的拟合情况。C 1s高分辨率谱图分别代表了不同结构的碳元素，其中包含了284.7 eV处的C—C、288.3 eV处的

C—N/C—O 以及 288.9 eV 出的 C—P/C=O [16]。N 1s 谱中的 2 种不同的峰，分别是位于 398.6 eV 的 N—H 和 400.5 eV 的 C—N 结构 [17]。O 1s 谱拟合的出峰位置在 531.3、531.9、536.0 eV 处，分别与 Fe₂O₃、C=O 以及 O—C=O/C—O 状态下的结构相关 [18]。P 2p 谱拟合出的 4 种峰，分别对应 129.2 eV 处的 P 2p_{3/2}、129.9 eV 处的 P 2p_{1/2}、132.5 eV 处的 P—O 和 133.5 eV 处的 P—O—Fe，其中 P—O—Fe 峰的出现表明黑磷烯中的 P 原子与 Fe 形成了配位键 [19]，证

实了黑磷烯在碳钢表面化学吸附产生了某种新的化合物。Fe 2p 的 XPS 高分辨率图分解出 6 种峰，观察到 Fe 2p_{3/2} (711.0 eV, Fe²⁺; 713.6 eV, Fe³⁺) 和 Fe 2p_{1/2} (724.9 eV, Fe²⁺; 729.1 eV, Fe³⁺) 是主峰，卫星峰 (或附属峰) 为 719.4 eV 和 734.1 eV [20]，此结果充分说明碳钢在 ρ(黑磷烯) 50 mg/L NaCl 溶液中浸泡 12 h 后，溶液中会发生铁基体的溶解，即 Fe 发生氧化反应生成 Fe²⁺ 的过程；由于盐溶液中存在一些溶解氧导致 Fe²⁺ 进一步被氧化成 Fe³⁺。

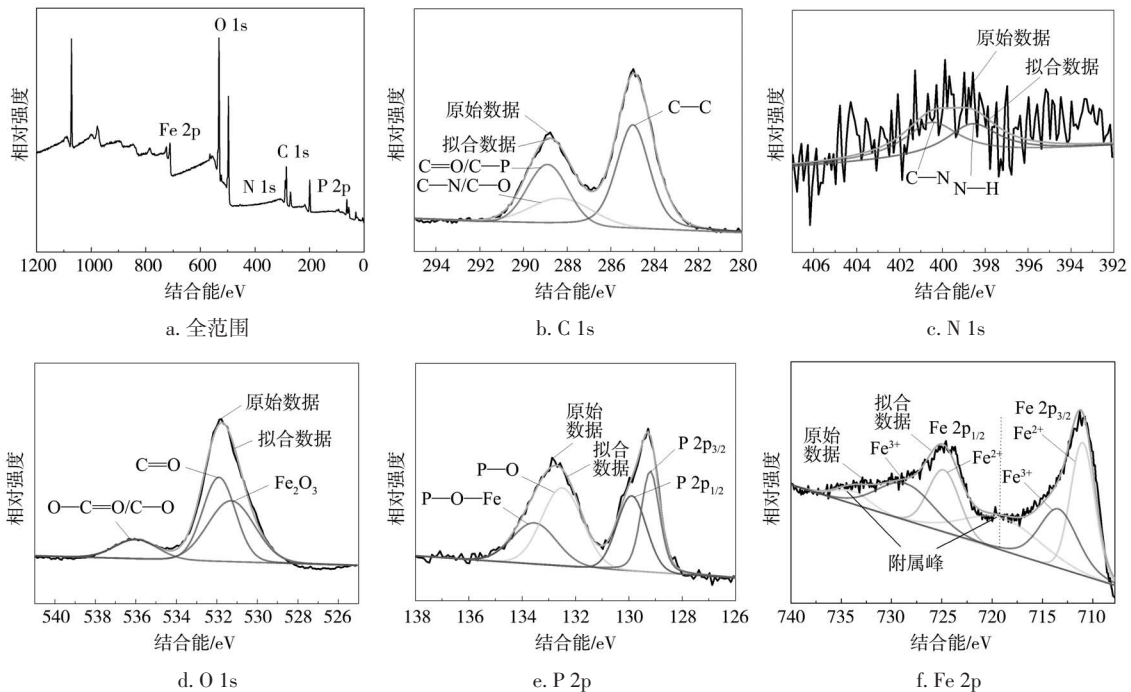


图 8 碳钢腐蚀浸泡后的 XPS 全范围谱图以及 C 1s、N 1s、O 1s、P 2p 和 Fe 2p 元素的 XPS 高分辨率图

Fig. 8 Full range XPS spectra of carbon steel after corrosion immersion, as well as high-resolution images of C 1s, N 1s, O 1s, P 2p and Fe 2p elements

2.2.3 XRD 分析

碳钢在 ρ(黑磷烯) 50 mg/L 的 NaCl 溶液中浸泡 12 h 后的 XRD 表征见图 9。由图 9 可知，裸碳钢在 64.851° 和 44.013° 出现了 Fe₂O₃ 和 Fe 的特征峰。在 w(NaCl) 3.5% 溶液中浸泡 12 h 之后的碳钢晶面在裸碳钢的基础上，还在 16.123° 位置检测出 Fe₃(PO₄)₂/Fe₂O₃ 的特征峰，说明碳钢在盐溶液的浸泡腐蚀中发生了铁基体的氧化。在 NaCl 溶液中加入黑磷烯进行浸泡实验后，在样品表面观察到了 64.851°、44.521° 和 16.123° 位置处 Fe₂O₃、Fe 和 Fe₃(PO₄)₂/Fe₂O₃ 的特征峰；其中 44.521° 处的 Fe 峰与前两组空白样品的出峰位置相比向右偏移了约 0.508°，这可能是由碳钢表面的杂质导致的测试结果误差 [21]。值得一提的是，在 13.337° 的位置

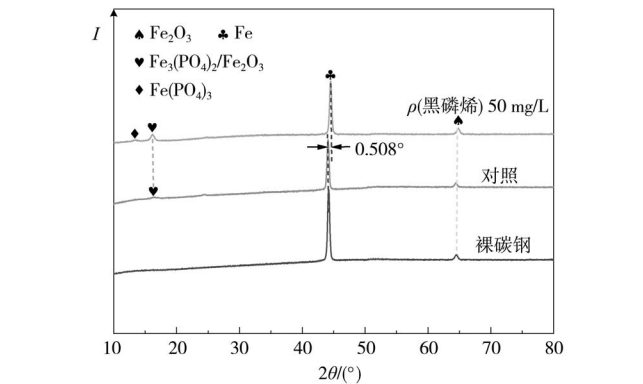


图 9 碳钢浸泡腐蚀后的 XRD 图

Fig. 9 XRD pattern of carbon steel after corrosion immersion

检测出了 Fe(PO₃)₃ 的特征峰 [22]，其与 Fe₃(PO₄)₂ 峰的出现共同验证了碳钢在 ρ(黑磷烯) 50 mg/L 的

$w(\text{NaCl})3.5\%$ 的盐溶液中浸泡后的腐蚀产物成分, 同时与XPS的表征结果一致。

2.2.4 CLSM分析

CLSM可直观地展现出在腐蚀反应过程中微米级缓蚀剂在金属基底的三维分布。碳钢在 ρ (黑磷烯) 50 mg/L的NaCl溶液中浸泡12 h后的二维/三维图像如图10所示。图中的三维图像展示了黑磷烯在碳钢表面的存在形貌, 表现为部分腐蚀产物的堆积和沉淀膜的覆盖, 表面的平均粗糙度为 $0.294\ \mu\text{m}$ 。综合以上的表征推断出该沉淀膜的主要成分为磷酸铁盐化合物。在盐溶液中, 氯离子的存在会破坏碳

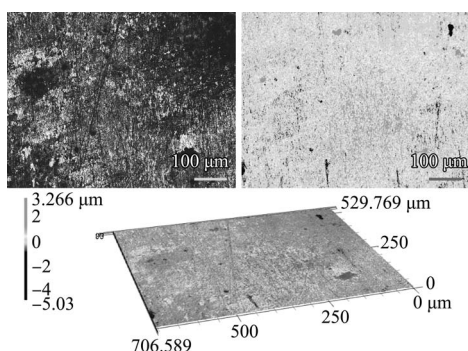


图10 碳钢腐蚀浸泡后的CLSM图

Fig. 10 CLSM diagram of carbon steel after corrosion immersion

钢表面原本的钝化膜, 而磷酸铁和磷酸亚铁沉淀膜的存在就好像在碳钢表面覆盖了一层“防护衣”, 减缓了氯离子的侵蚀。

2.3 缓蚀机制分析

通常, 有机缓蚀剂发挥缓蚀作用的主要原理是吸附和形成配位键。根据动电位极化曲线分析, 推断出黑磷烯在NaCl溶液中的作用机制不是纯粹的几何覆盖效应, 是一种以抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂。同时, 结合上述的电化学阻抗谱数据进一步验证黑磷烯在碳钢表面的动态吸附和缓蚀膜生成过程, 得出以下结论。黑磷烯在碳钢表面的缓蚀机制见图11。初始黑磷烯作为二维片层纳米材料发挥物理阻隔效应通过扩散作用覆盖在碳钢表面, 阻挡部分腐蚀性介质的侵蚀。后期由于黑磷烯的不稳定性, 被氧化成磷酸根离子, 与铁基体溶解出的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 形成配位键吸附在碳钢表面。通过XRD和XPS表征证实该沉淀物为一种不溶性的磷酸铁和磷酸亚铁沉淀物, 因此碳钢在含黑磷烯的盐溶液中浸泡后期的阻抗值均高于空白条件, 与该沉淀物在碳钢表面的均匀覆盖所形成的保护膜有关, 其提供了新的物理屏障阻挡了溶液中的氧气和氯离子对碳钢的侵蚀。

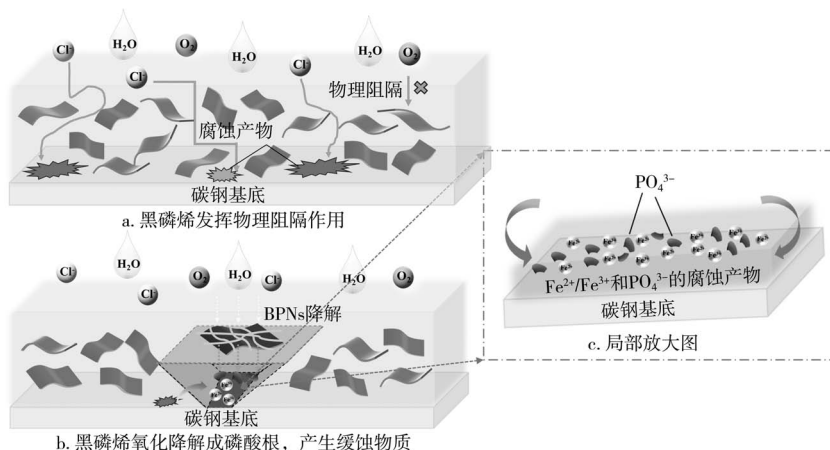


图11 黑磷烯在碳钢表面的缓蚀机制图

Fig. 11 Corrosion inhibition mechanism of BPNs on carbon steel surface

3 结论

针对磷化工产业中碳钢设备的腐蚀问题, 采用一系列不同的评价方法探究黑磷烯在模拟磷化工高盐介质中对碳钢的缓蚀性能, 结论总结如下:

(1) 由失重挂片测试宏观分析了黑磷烯在盐溶液中的缓蚀情况, 发现相比于空白条件, 加入黑磷烯之后碳钢的腐蚀速率均有所减小, 缓蚀效率也显著增加, 当 ρ (黑磷烯)为50 mg/L时缓蚀效率达到

80.53%。这与后续的EIS测试结果相符合, 加入黑磷烯之后的阻抗值均呈现增大的趋势。

(2) 黑磷烯的加入可以缓解碳钢在NaCl溶液中的腐蚀, 对Tafel极化曲线的分析推断出黑磷烯在NaCl溶液中是一种以抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂。

(3) 通过SEM扫描电镜从微观的角度观察碳钢在加入黑磷烯之后表面的腐蚀情况, 其中P元素

的出现指引实验下一步对于缓蚀物质成分的探究。接着结合 XPS 和 XRD 表面测试, 探究到底是何种物质缓解了碳钢在盐溶液中的腐蚀, 结果发现碳钢表面生成了一种磷酸铁和磷酸亚铁沉淀膜, 此处涉及黑磷烯氧化降解产生的磷酸根离子和铁基体溶解出的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的化学结合。

综上, 本研究为黑磷烯在磷化工产业中碳钢设备防腐领域的应用提供了关键实验数据支撑, 也为化工行业从事腐蚀研究的工作者们提供了极具价值的参考。

[参考文献]

- [1] 胡翔云. 904L 钢在湿法磷酸装置中的应用及应注意的问题[J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(4): 70-78.
- [2] 旷衡浦, 陈群. 湿法磷酸生产中设备的选材[J]. 磷肥与复肥, 2005, 20(5): 35-38.
KUANG H P, CHEN Q. Selecting the materials of construction for equipment in WPA production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2005, 20(5): 35-38.
- [3] 姚立刚. 湿法磷酸生产中设备管道材质的选用[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(1): 54-55.
YAO L G. Selection of materials for equipment and pipe in WPA production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2012, 27(1): 54-55.
- [4] 侯保荣, 路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(6): 601-609.
HOU B R, LU D Z. Corrosion Cost and Preventive Strategies in China [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(6): 601-609.
- [5] 马秀敏, 郑萌, 徐玮辰, 等. 腐蚀成本及控制策略研究[J]. 海洋科学, 2021, 45(2): 161-168.
MA X M, ZHENG M, XU W C, et al. Study of corrosion cost and control strategy [J]. Marine Sciences, 2021, 45(2): 161-168.
- [6] GUI R, JIN H, WANG Z, et al. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47: 6795-6823.
- [7] YOHAI L, VALCARCE M, VÁZQUEZ M. Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars [J]. Electrochimica Acta, 2016, 202: 316-324.
- [8] MOROZOV Y, CALADO L, SHAKOOR R, et al. Epoxy coatings modified with a new cerium phosphate inhibitor for smart corrosion protection of steel [J]. Corrosion Science, 2019, 159: 108128.
- [9] 刘惊, 胡吉明, 张鉴清, 等. 基于高频电化学阻抗谱测试的涂层防护性能评价方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 325-328.
LIU L, HU J M, ZHANG J Q, et al. Evaluation of Protectiveness of Organic Coatings by means of High-Frequency EIS Measurement [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(4): 325-328.
- [10] 施锦杰, 孙伟. 等效电路拟合钢筋锈蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 387-392.
SHI J J, SUN W. Equivalent Circuits Fitting of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(5): 387-392.
- [11] LEI L, LI F M, JIANG X L, et al. Corrosion and Protection of Electrocatalysts toward Advanced Energy Technologies [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(44): 2405726.
- [12] YANG Q R, HONG S X, LIU W J, et al. Unveiling the corrosion inhibition mechanisms of Anion-Mediated LDH nanopores on water and ion transport by molecular dynamics simulations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 403: 124868.
- [13] XU Z X, GAN Y, ZENG J, et al. Green synthesis of functionalized fluorescent carbon dots from biomass and their corrosion inhibition mechanism for copper in sulfuric acid environment [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144425.
- [14] 钱建刚, 李荻, 王纯, 等. 镁合金阳极氧化膜腐蚀过程的电化学阻抗谱研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(8): 1280-1284.
QIAN J G, LI D, WANG C, et al. EIS Study on Corrosion Process of Anodized Film on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(8): 1280-1284.
- [15] 王佳, 曹楚南, 陈家坚. 缓蚀剂理论与研究方法的进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992(2): 79-86.
WANG J, CAO C N, CHEN J J. The recent progress in the theory and the approach for the study of inhibitors [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1992(2): 79-86.
- [16] MORAES S R, HUERTA-VILCA D, MOTHEO A J. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 48(1): 28-33.
- [17] CHEN X B, YANG H Y, ABBOTT T B, et al. Corrosion protection of magnesium and its alloys by metal phosphate conversion coatings [J]. Surface Engineering, 2014, 30(12): 871-879.
- [18] WENG D, JOKIEL P, UEBLEIS A, et al. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 88: 147-156.
- [19] HOSSEINI M G, SABOURI M, SHAHRABI T. Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(3): 178-185.
- [20] DAI X B, QIAN J S, QIN J H, et al. Preparation and properties of gradient fire & corrosion protection magnesium phosphate cement coatings [J]. Developments in the Built Environment, 2024, 17: 100327.
- [21] YANG C, WANG C, ZHAO X, et al. Superhydrophobic surface on MAO-processed AZ31B alloy with zinc phosphate nanoflower arrays for excellent corrosion resistance in salt and acidic environments [J]. Materials & Design, 2024, 239: 112769.
- [22] SU G Y, XIE D L, WU F, et al. Corrosion mechanisms of 316L stainless steel in polyphosphoric acid at elevated temperature: Behavior and mechanistic insights [J]. Corrosion Science, 2024, 236: 112277.