

船舶及海洋工程装备

牺牲阳极材料在深海中的研究进展

丁枫林¹, 李祯^{2*}, 张一晗², 张海兵², 马力², 马宁^{1*}, 张馨月¹(1. 哈尔滨工程大学 哈尔滨工程大学创新发展基地, 山东 青岛 266500; 2. 洛阳船舶材料研究所
海洋腐蚀与防护全国重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 重点归纳了对牺牲阳极性能影响较大的多个典型深海环境因素, 分析了适用于深海环境的牺牲阳极类型, 整理了基于大数据的元素基因图谱分析方法, 并总结出目前深海环境牺牲阳极存在的问题及相关解决办法。

关键词: 深海环境; 牺牲阳极; 腐蚀; 元素基因图谱; 深海工程; 大数据

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9242(2024)11-0100-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.11.013

Research Progress of Sacrificial Anode Materials in Deep Sea

DING Fenglin¹, LI Zhen^{2*}, ZHANG Yihan², ZHANG Haibing², MA Li², MA Ning^{1*}, ZHANG Xinyue¹(1. Qingdao Innovation and Development Base, Harbin Engineering University, Shandong Qingdao 266500, China;
2. National Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang Shipbuilding Materials Research
Institute, Shandong Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the several typical deep-sea environmental factors that have a great impact on the performance of sacrificial anodes, analyze the types of sacrificial anodes suitable for the deep-sea environment, and sort out the elemental gene map analysis method based on big data. Finally, the existing problems and related solutions of development of sacrificial anodes in deep-sea environments are summarized.

KEY WORDS: deep-sea environment; sacrificial anode; corrosion; element gene map; deep-sea engineering; big data

材料的腐蚀给国家带来了巨大的损失, 我国每年因为钢材腐蚀而带来的经济损失极大。因此, 在工程的设计中, 如何防止材料的腐蚀成为了当前急需解决的重要问题。目前工程中主要采取的防腐措施有选用耐蚀金属、添加防腐涂层、设计阴极保护、采用缓蚀剂等^[1-2], 其中在工程中应用最为广泛的是阴极保护。其原理是向被腐蚀金属结构物表面施加一个外加电

流, 被保护结构物成为阴极, 从而使得金属腐蚀发生的电子迁移得到抑制, 避免或减弱腐蚀的发生。按照电流施加方式的不同, 阴极保护可以分为牺牲阳极的阴极保护法和外加电流的阴极保护法。在海洋工程领域, 牺牲阳极的阴极保护方法因其简单可靠、成本效益高、对环境的污染较少、防腐效果显著以及无需维护的特点, 得到了大力的推广及应用。

收稿日期: 2024-07-30; 修订日期: 2024-09-07

Received: 2024-07-30; Revised: 2024-09-07

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB3808800)

Fund: National Key R & D Program of China (2022YFB3808800)

引文格式: 丁枫林, 李祯, 张一晗, 等. 牺牲阳极材料在深海中的研究进展[J]. 装备环境工程, 2024, 21(11): 100-109.

DING Fenglin, LI Zhen, ZHANG Yihan, et al. Research Progress of Sacrificial Anode Materials in Deep Sea[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(11): 100-109.

*通信作者 (Corresponding author)

基于我国人口、环境、能源等方面发展现状, 陆地资源已经不能满足我国需求, 因此深海的全面探索与资源开发成为研究热点。与浅海环境相比, 深海环境存在诸多严酷恶劣的环境因素, 深海压力、低温、低溶解氧和材料表面流速等问题会导致新的腐蚀问题, 深海工程装备在深海环境中的腐蚀防护成为了当前急需解决的重要问题。由于深海环境下的牺牲阳极保护体系与常规海水环境存在显著差异, 目前研制的牺牲阳极体系在深海环境中表现较差, 虽然一定程度上解决了部分深海工程装备的防腐问题, 但是由于深海环境的复杂性, 基本无法广泛使用。基于此, 本文系统归纳了对牺牲阳极影响显著的深海环境因素, 分析了适用于深海的牺牲阳极类型, 总结了牺牲阳极基因图谱的分析方法及以后的发展方向, 整理出了目前深海牺牲阳极存在的问题并提出了相应策略, 为后续深海牺牲阳极的发展提供参考。

1 深海环境条件对牺牲阳极的影响

深海一般指水深超过 200 m 的海洋环境, 相较于陆地和浅海, 深海有着高压、低温、光照接收少及低溶解氧等极端苛刻的环境, 同时深海中蕴藏着丰富的海底资源, 这些资源的开发能为我国可持续发展战略提供广阔前景。因此, 深海成为新时代海洋科技强国战略所争夺的重要领域^[3]。在当今陆地资源短缺的情况下, 深海资源的开发成为今后可持续发展的重中之重, 我国为深海资源的开发投入了大量精力。如我国首个深水高压气田项目“深海一号”, 以及首个超大型海上碳封存工程——恩平 15-1 油田碳封存工程, 涉及到的工程学科极多, 工程装备结构也极为复杂, 代表我国在海上开发工程进入了新的阶段。虽然这些设备已经取得成功, 但深海中独特的环境仍为后续深海装备的研究和开发带来了较大挑战, 同时许多在海面或浅海中较为成熟的牺牲阳极材料难以在深海中长时间使用。深海环境中主要使用的牺牲阳极材料是铝合金牺牲阳极体系, 深海环境中的活化问题成为限制这些材料应用的最大难题, 其中影响牺牲阳极金属基体活化的环境因素主要包括以下几个方面。

1.1 压力

在海洋环境中, 试样所处的深度每下降 10 m, 试样表面所承受的压强将增加 0.1 MPa。Poggi 等^[4]在海水介质中模拟探究了不锈钢在不同深度下的腐蚀行为, 结果表明, 在不同的海水压力下, 不锈钢表面的腐蚀情况受到该条件下表面腐蚀产物特性的影响。马荣耀等^[5]研究了静水压力对金属铁和铝阳极的影响, 结果表明, 静水压力较高时, 金属铁和铝阳极溶解反应的平衡电极电位会降低, 同时降低了其电流交换密度, 同样吸氧过程的平衡电极电位也会降低,

电流交换密度降低, 可能是由于较高的静水压力导致材料的活度上升。刘斌等^[6]研究了在 3.5% 的 NaCl 溶液的条件下, 静水压力的上升会导致纯镍的击穿电位降低, 钝化膜更容易被氯离子渗透, 从而使钝化膜更容易破裂, 纯镍的耐蚀性能降低。这说明静水压力对钝化膜的致密性和结构产生了重要影响, 因此静水压力的恶化作用对纯镍钝化膜的影响尤为显著, 导致纯镍钝化膜腐蚀速度增大。同时, 高压会加速 Cl⁻ 离子对基体的渗透效率, 更易导致材料晶界腐蚀等自腐蚀情况加重, 甚至出现基体剥落, 进而降低材料电流效率。由此可见, 静水压力的增大不仅会影响金属反应的平衡电极电位和电流交换密度, 而且对金属表面的氧化层或腐蚀层的致密性和膜结构也有显著影响, 使金属的耐蚀性能显著降低。

1.2 溶解氧

随着海洋深度的不断增加, 海水中的溶解氧含量呈现逐渐降低的趋势。常规海水中的溶解氧质量浓度一般为 0~9 mg/L, 其中表层海水中含氧量最高, 随着深度增加, 海水中的溶解氧逐渐减少。在达到 1 000 m 水深时, 含氧量达到最低, 当超过这一深度后, 海水中的溶解氧含量反而持续上升, 最后稳定在一定数值范围内 (如图 1 所示)。这是由于随着海水深度的增加, 海水压强增大, 浅层海水中的氧通过扩散作用发生迁移, 与此同时, 深层海水中海生物的不断减少, 导致耗氧量显著降低, 溶解氧浓度升高。

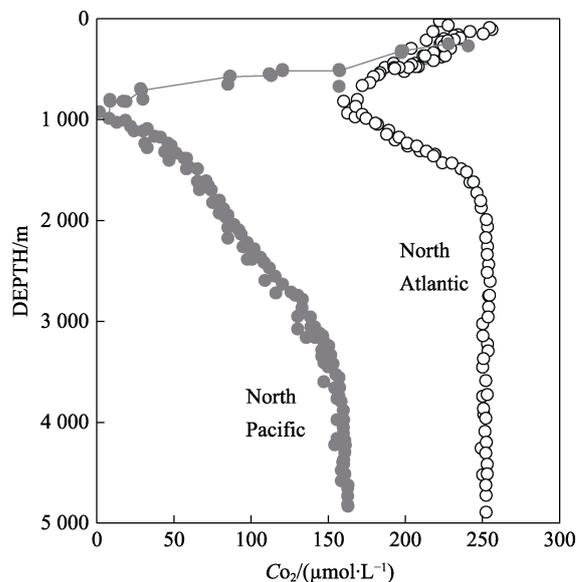


图 1 北太平洋及北大西洋溶解氧垂直分布图^[7]
Fig.1 Vertical distribution map of dissolved oxygen in the North Pacific and North Atlantic^[7]

在金属腐蚀的阴极反应中, 氧气通常作为去极化剂参与反应。对于钝化体系, 去极化剂可以促进金属的钝化, 降低腐蚀速率; 而对于非钝化体系, 去极化剂却会加速金属腐蚀。基体缺陷处或钝化膜被破坏处

是铝合金在海洋环境中点蚀的密集分布区,氧化环境是保持合金材料钝化膜完整性从而获得较好耐腐蚀性的关键。在氧含量较高的深海中,金属表面电位分布均匀,电偶腐蚀轻微,点蚀坑较浅,因此腐蚀程度较小。曲本文等^[8]在 8、4 °C 低温条件下,分别测试了有氧和无氧情况下的铝合金牺牲阳极的电化学性能,结果表明,溶解氧含量降低会使铝阳极的电流效率下降,自腐蚀电位正移。胡胜楠^[9]单独测试了模拟深海环境下有氧和无氧对牺牲阳极性能的影响,结果表明,氧含量降低会导致牺牲阳极自腐蚀电位降低,容易发生钝化,同时也会降低牺牲阳极的电流效率;另一方面,虽然 In、Zn 等合金元素“溶解-再沉积”占据了主导作用,但过程困难,造成牺牲阳极活性溶解能力下降。

1.3 温度

随着海洋深度的增加,温度呈现逐渐降低的趋势,但到了一定深度后,温度将不再降低,稳定在 3 °C 左右。温度的降低会使海水导电率降低,抑制腐蚀过程,同时也会抑制电极反应的进行,减缓氧的扩散速度^[10]。温度对于合金腐蚀具有重要影响,其中对于镁铝合金的影响是最大的,可能是由于镁铝合金存在晶间腐蚀的临界温度^[11]。例如,在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中,随着温度的升高,3003 铝合金和 6063 铝合金的变化规律出现显著差异。随着温度升高,3003 铝合金先呈现出腐蚀速率增大的现象,但是当温度达到 55 °C 后,腐蚀速率又会逐渐减小;当温度升高至 65 °C 时,腐蚀速率又升高至与常温相近。6063 铝合金的腐蚀速率随温度升高是一直减小的,6063 铝合金的耐受性更强,可能是由于 6063 铝合金中的镁元素增强了其耐受性^[12]。张一晗等^[13]在极地低温环境下对七元铝合金进行了测试,结果表明,牺牲阳极表面的致密蚀孔削弱了低温对离子运动的影响,抑制了牺牲阳极的自腐蚀行为。张海兵等^[14]在模拟深海环境下对研制的牺牲阳极进行了测试,发现在 4 °C 左右的海水环境中整体电化学性能较好,但活性比常温环境下的略低。研究分析可知,低温下阳极自腐蚀消耗所占比重低,且阳极活化成分含量较高,表面活性位点较多,表面微区电位分布均匀,从而整体电化学性能较好。在低温环境下,牺牲阳极的电化学反应速度降低,各种反应物活性降低,反应速度慢,因此导致低温环境下阳极活性比常温环境下略低。

1.4 pH 值

表层海水的 pH 值一般在 7.5~8.6,而深海的 pH 值略低于表层海水的 pH 值,当海水的 pH 由 8.6 降至 7.5 时,铝镁合金点蚀及裂缝腐蚀呈增加趋势^[15]。有研究表明^[16],碳酸盐层会减少材料的腐蚀,由动力学因素可知,随着海水深度的逐渐增加,海水的 pH 值

将逐渐降低,材料表面形成碳酸盐保护层的趋势变小。肖泽润等^[17]在 pH=6~8 的条件下对铝合金牺牲阳极进行了测试,结果表明,牺牲阳极的电化学性能与 pH 值存在较大关联。当 pH 值逐渐增大,开路电位呈现先正移、后负移的趋势,腐蚀速率的变化趋势则是先减小、后增加。当 pH 超过 8.5 时,牺牲阳极的自腐蚀速率较大,这是由于牺牲阳极腐蚀回路的腐蚀速率由原来的阳极控制转变为阴极控制或混合控制,降低了牺牲阳极的电流效率。

海水 pH 值、溶解氧含量、温度和压力等 4 种因素对 Al-Zn 系及 Al-Zn-In-Mg-Ti 系铝阳极自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 和自腐蚀电位的影响如图 2 所示。由图 2 可知,pH 值和溶解氧含量升高导致材料的 J_{corr} 下降,温度和压力升高则导致材料 J_{corr} 上升;对于自腐蚀电位,仅在 pH 值升高和温度降低时发生下降,其余影响因素作用不明显。综上所述,在不同的条件下,铝阳极的性能差异显著,因此在设计深海中牺牲阳极时,要综合考虑 4 种因素的影响来设计综合性能更强的牺牲阳极。

深海中上述几种因素对金属材料的耐蚀性能影响较为显著,且这些因素会随海水深度的变化而产生差异性变化,大多数金属材料无法适应这种复杂的环境变化,同时严酷的深海环境加速了海洋工程金属结构的腐蚀速率。因此,在设计新型阴极保护材料时,应综合考虑上述因素对金属腐蚀性能的影响,以满足服役于不同深海环境的工程装备防腐需求。综上所述,一方面要对成熟的浅海金属材料进行改性,以适应复杂的深海环境;另一方面,要对深海环境下金属的腐蚀机理加以研究,获得更加成熟完善的理论依据,以此为基础,才能开发出更能适应深海环境的新型牺牲阳极材料。

2 海洋环境牺牲阳极研究进展

目前海洋工程结构的保护措施主要有选用耐蚀材料、施加涂层保护和阴极保护等。其中,阴极保护分为牺牲阳极的阴极保护和外加电流的阴极保护,牺牲阳极的阴极保护法因具有维护成本低、可靠性强且保护效果好等优点而被广泛应用于海洋环境中。目前,工程中常用的阴极保护材料主要有镁合金、锌合金、铝合金三大类^[19],其中深海中应用最为广泛的是铝合金,但在个别工程的特殊环境中偶尔也需要用到锰合金或铁合金等。

作为深海环境中主要应用牺牲阳极体系,铝的标准电极电位 (vs. SHE) 为 -1.67 V,是一种非常理想的牺牲阳极材料,具有密度小、理论电容量大、易采集等优点。纯铝在使用中会形成氧化膜,阻止内部的铝继续反应,因此通常会将锌、铜、镁等合金元素添加到纯铝中,以此来改善铝的性能。相关研究表明^[20-21],

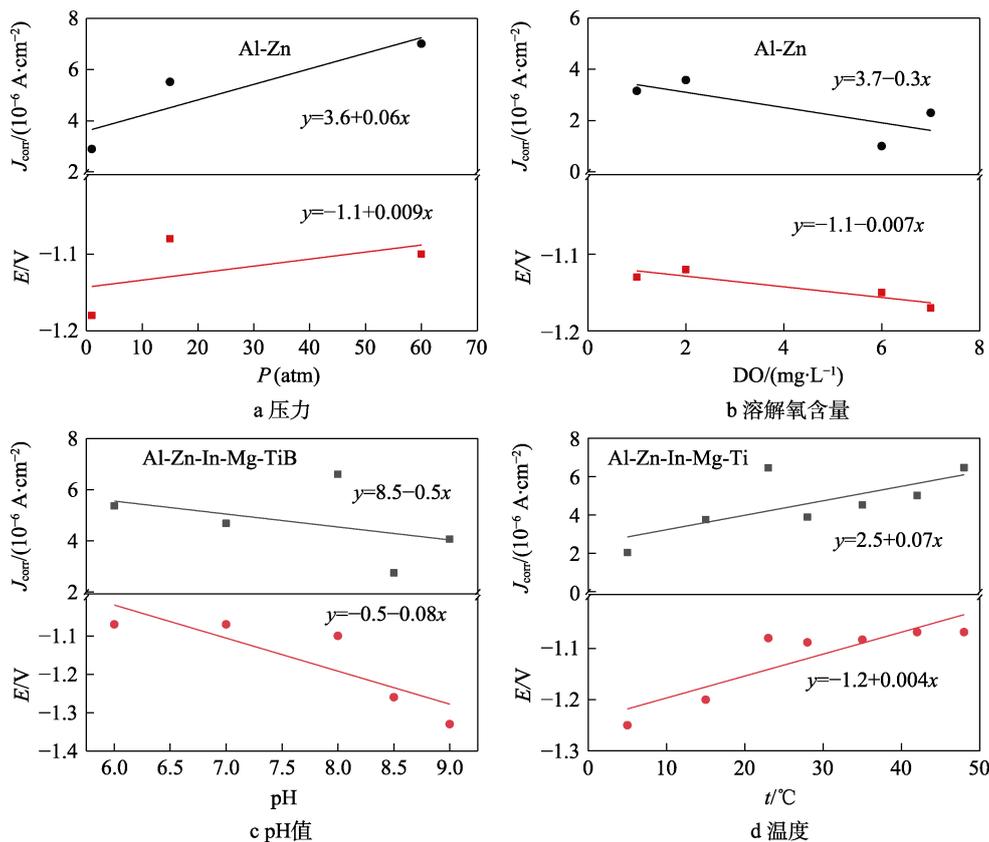
图 2 4 种因素对牺牲阳极自腐蚀电位和自腐蚀电流的影响^[17-18]

Fig.2 Impact of four factors on the self-corrosion potential and self-corrosion current of sacrificial anodes^[17-18]: a) pressure; b) dissolved oxygen content; c) pH value; d) temperature

将某些合金元素如锌、铜等添加到铝中, 可部分替代铝晶格上的铝原子, 氧化膜的连续性被破坏, 从而使这些部位的氧化膜产生缺陷, 促使阳极表面活化溶解。目前工程上常用的铝合金牺牲阳极材料有以下几种。

2.1 Al-Zn-Sn 系牺牲阳极

锌元素是铝合金牺牲阳极中极为重要的元素之一, 锌的存在可以增加保护层中的缺陷, 破坏铝阳极表面的氧化膜的完整性, 从而活化牺牲阳极^[22]。适量锌的添加可以均匀铝阳极内部成分, 使电位负移, 腐蚀产物更容易脱落。但当锌在铝中的质量分数达到 5% 左右时, 熔炼过程中的富锌成分容易在晶间析出, 形成伪共晶组织, 导致铝阳极更容易发生晶间腐蚀, 影响牺牲阳极的电流效率^[18]。锡元素可以与铝形成固溶体, 使晶界优先溶解, 活化牺牲阳极, 从而使阳极均匀溶解^[23]。因此, Sn 的加入使其合金晶粒组织更加细化, 晶界偏析得到抑制, 更多的合金元素被固溶到金属基体中^[24]。但是, Al-Zn-Sn 系牺牲阳极的稳定性和耐久性较差, 长时间使用后, 受环境因素的影响产生钝化, 导致牺牲阳极性能下降严重, 并且制作过程中需要进行热处理使材料中的元素溶解均匀, 大大增加了使用该类牺牲阳极的成本, 限制了该类牺牲阳极在工程装备上的使用。

2.2 Al-Zn-In 系牺牲阳极

Al-Zn-In 系及其衍生出来的牺牲阳极是目前研究最多、应用最广的铝基牺牲阳极材料。其中, 锌、铜元素对铝合金牺牲阳极有很强的活化作用, 加入少量的铜可以使阳极电位产生明显的负移, 均匀阳极溶解形貌, 使腐蚀产物易于脱落, 还可以抵消杂质元素铁和硅的有害作用, 其中锌存在明显的晶内偏析, Zn 含量的增加可以促使晶核的形成, 使晶粒组织更加细小并且非常均匀。但是当 Zn 的质量分数超过 5% 时, 会产生枝晶, 导致阳极自腐蚀倾向加重, 性能降低。因此, Zn 的质量分数在 0.6%~2% 时, 牺牲阳极具有较好的性能^[25]。Al-Zn-In 系及其衍生出来的牺牲阳极具有广阔的发展前景, 最具有代表性的阳极配比为 Al-2.5Zn-0.02In, 电流效率达到了 85% 左右, 同时电位 (vs. SCE) 基本稳定在 -1.2 V 左右。这种牺牲阳极的腐蚀产物较为松软, 在介质的冲刷下可以自行脱落, 具有很好的利用率。其缺点在于, 溶解过程中会形成许多孔洞, 溶解形貌差, 甚至会产生阳极开裂的现象。因此, 现在的研究方向通常是在 Al-Zn-In 系牺牲阳极的基础上添加其他合金元素 (如镁、锰、镓、铈等), 不仅可以保留腐蚀产物易脱落的优点, 也能改善牺牲阳极腐蚀形貌差的问题, 提高其电流效率和电化学性能。张海兵等^[26]在深浅海交替条件下测试了

不同含量 Sb 的加入对铝阳极的影响, 结果表明, Sb 的加入可以促进阳极材料均匀活化溶解, 改善溶解形貌, 减少局部腐蚀。同时, 稀土元素也可加入到 Al-Zn-In 系牺牲阳极中来对阳极性能进行提升。Geng 等^[27]分别将 Ce、La、Y、Nd、Gd 等 5 种稀土元素加入到 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极中, 这几种稀土元素的加入能显著提升牺牲阳极性能和改善溶解形貌, 还能提升其抗菌性能。由于本文仅在实验室条件下进行测试, 没有进行实海实验, 尚不清楚在复杂的实海环境中阳极性能如何, 并且稀土元素成本较高, 若要商业化需进一步降低成本。当前铝合金多元牺牲阳极中较为成熟的体系为中船七二五所研发的 Al-Zn-In-Mg-Ti-Ga-Mn 牺牲阳极。宋卿源等^[28]在深海环境下测试了七元铝合金牺牲阳极 (Al-5%Zn-0.02%In-1.0%Mg-0.08%Ti-0.03%Ga-0.09%Mn) 的性能参数, 发现在加入镓元素后, 促进了牺牲阳极的活化, 原因是钢元素容易受温度和回沉积的影响, 导致钝化膜无法溶解, 阻碍牺牲阳极的进一步溶解, 而镓元素可以作为钢元素的补充, 同时不受温度和回沉积的影响, 与铝基体形成镓齐在晶间有效扩散, 保证了阳极对氯离子的吸附, 促进了阳极活化溶解。因此, 该七元牺牲阳极整体性能优秀, 在深海中表面溶解均匀, 腐蚀产物均脱落, 电流效率高于 90%, 具有优良的活化溶解性能。

2.3 新型牺牲阳极

与传统牺牲阳极相比, 新型牺牲阳极更能适应复杂的环境和多变的情况, 新型牺牲阳极与传统牺牲阳极的创新点就在于新型牺牲阳极与其他领域的学科进行结合, 如生物学、物理学等, 这样设计出来的牺牲阳极不但可以在用于牺牲阳极时的效率更好, 还可以用于其他领域。例如, 将传统牺牲阳极与物理学结合, 张伟等^[29]在传统牺牲阳极的结构上进行改造, 即以传统梯形阳极为基础, 运用了物理学知识, 在牺牲阳极的两侧延伸出 2 个翼翅, 这种设计不但增加了牺牲阳极与水的接触面积, 还能以此减少阻抗从而增加电流输出^[30]。导管架平台下水服役后, 由于新型翼翅接触面积较大, 会先于阳极本体溶解, 随着两侧翼翅的逐渐溶解, 整个牺牲阳极的表面积逐渐减小, 输出电流随之减小。随着初期牺牲阳极的翼翅也消耗完全, 剩余本体阳极还能满足平均和末期较小的保护电流需要, 大大节省了人力物力的消耗, 后续测试了该牺牲阳极在导管架平台阴极保护的效果, 发现后期电流并没有显著提高, 可能是由于钢结构表面形成了具有保护作用的钙镁沉积层, 这种保护层的生成有效减少了钢表面发生电化学反应的面积, 同时减少了后期由于涂层破损等问题导致的氧化还原反应。又如 Raji 等^[31]研究了适用于低碳钢阴极保护的碳牺牲阳极, 结果表明, 这种牺牲阳极具有制备简单、无毒及较好的生物相容性等优点。同时, 作为牺牲阳极, 其电流效

率和性能相对较好, 有着广阔的发展前景。本文仅是初步测试了碳牺牲阳极的性能, 没有对其稳定性进行测试, 同时表征手段较少, 对牺牲阳极性能测试并不全面。Xie 等^[32]在传统牺牲阳极的基础上与改性锐钛矿 TiO₂ 纳米管结合, 将其附着在牺牲阳极表面, 制备出了具有良好光电阴极保护性能的新型光阳极复合材料, 与传统阳极相比, 保护电流密度更大, 电流效率更高。

虽然目前服役的牺牲阳极在浅海或表层海水中的性能优秀, 但是一旦进入苛刻的深海环境中, 牺牲阳极保护系统便会产生显著差异。国外曾开展过室内模拟试验研究, Pekke 等^[33]在实验室中模拟深海 890 m 水深的深海环境, 研究了高静水压力、低温、低溶解氧等特征因素对铝合金牺牲阳极保护系统的影响, 并与相同条件下 890 m 获得的实海数据进行对比, 结果表明, 铝合金的耐蚀性随深度的增加而降低, 但是这种变化取决于合金成分。但是该研究仅研究了铝合金 1 种材料, 没有系统地研究深海环境对不同材料的牺牲阳极的影响, 更没有在长期深海环境中进行测试, 因此研究结果仍存在较大不足。Venkatesan 等^[34]在 500~1 000 m 的深海环境中, 测试了铝合金、低碳钢和铜合金的腐蚀速率和表面形态等, 持续时间长达 95 d。该研究讨论了材料在深海环境中一般性能的测试结果, 回顾了深水中遇到的环境因素及其对材料行为线索的影响。因为深海的长期性能无法在实验室中模拟, 所以该研究的结果将有助于深海材料的设计。Sun 等^[35]在模拟低溶解氧深海环境下对铝合金牺牲阳极进行了测试, 结果表明, 铝合金牺牲阳极的溶解速率降低, 活性元素的再沉积过程受到抑制, 阳极表面的氧化垢难以溶解, 相应地, 放电性能和电流效率都会下降, 因此在阴极保护设计过程中应预留相应的设计余量。

深海环境中铝合金牺牲阳极的表现等主要受压力、pH、溶解氧含量等因素的影响, 这些因素对于铝合金牺牲阳极的影响尤为显著, 尤其是对牺牲阳极的电流效率和腐蚀形貌的影响更大, 如图 3 所示。可以看出, 牺牲阳极外部的腐蚀层主要受到静水压力的影响, 使 Cl⁻更容易通过腐蚀层进入牺牲阳极内部, 增加牺牲阳极的自腐蚀倾向。因此, 在深海中, 这些因素对于牺牲阳极的电流效率往往起到负面影响。

目前关于深海牺牲阳极的数据及相关资料因军事保密而无法获得, 但是根据搜集到的资料, 现有大部分牺牲阳极都无法适用于深海环境, 因此关于牺牲阳极在设计时不能只注重电流效率等方面, 相应的力学性能也应优化, 这样才能保证设计出的牺牲阳极能适应多种不同的环境, 提升应用范围。其次, 目前牺牲阳极的测试周期较长, 一般都需要 20 d, 甚至更久, 严重影响了大规模生产的测试和效率, 应该将测试与大数据人工智能相结合, 以达到节省时间提升效率的

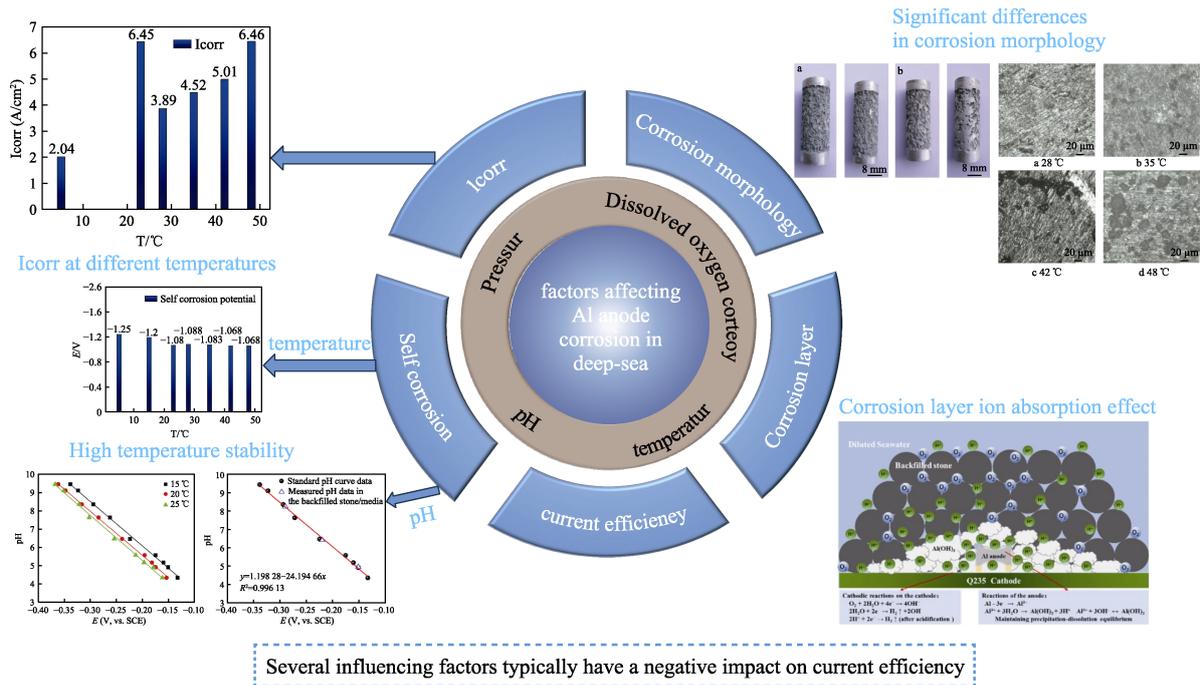


图 3 铝牺牲阳极受深海因素影响示意图
Fig.3 Schematic diagram of aluminum sacrificial anode affected by deep-sea factors

目的。因此,关于牺牲阳极材料基因组的设计变得尤为重要,其一旦成熟,牺牲阳极的设计将不必耗费长时间的测试,大大减少了设计的周期,提升了设计效率。

3 深海牺牲阳极材料未来设计展望

传统牺牲阳极材料的研发是通过材料研发者根据自身的知识储备及查阅资料等方式,通过反复地试错-纠错来改进材料性能,但是这种方法效率较低,研发速度较慢,因此利用互联网采用逆向设计等方法已经成为新型材料设计的趋势所在。2011年,美国正式发布材料基因组计划^[36],该计划以材料大数据技术、高通量计算和高通量实验技术为核心,并以研发周期和研发成本双减半为目标,构建出以核心内容为基础的三大平台^[37]。这三大核心技术对于材料的研发起到了重要作用,将传统的费时费力试错测试实验转变为通过人工智能与高通量实验结合的新型实验方式,不仅节省了大量人力物力,更能推动牺牲阳极材料的更新换代。

3.1 高通量材料研究

如第一性原理高通量材料研究的标准如图 4 所示,它通常被划分为 3 个主要步骤:基础架构、大数据生成以及大数据分析。在材料的设计中,高通量的方法被广泛应用,新型防腐材料的设计或者制备中,通过高通量策略可以实现材料的批量制备,对于提升传统耐蚀材料设计效率起到了重要作用。

Song 等^[39]提出了一种高通量策略,设计了 97 个可同步旋转的多工位制样台,用磁控共溅技术高通量

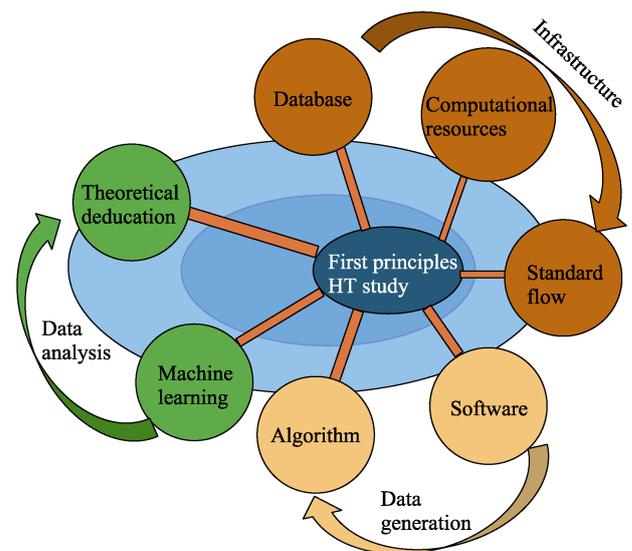


图 4 新型人工智能材料设计^[38]
Fig.4 Design of new artificial intelligence materials^[38]

合成出了多种不同含量的 Fe-Cr-Ni 纳米晶合金样品。Zhong 等^[40]以梯度电沉积的方法制备出不同组分含量的 Sn-Co-Sb 合金,并且在优化组分过程中,利用高通量制备的方法在每次电沉积过程中交替倾斜样品来改变每种金属元素在一个方向上形成梯度分布,实现了合金的复杂成分的同时,也实现了高通量制备。Liu 等^[41]开发了多种组合沉积系统,该系统可以通过高通量筛选快速制备多种化合物,能够实现从小批量组合材料合成技术到高通量材料生产线的规模化过渡,大大提高了锂离子电池材料发现研究的生产率,减少了时间和成本。

3.2 材料大数据技术

在信息时代的背景下,研究人员开始将大数据技术引入到材料领域中,利用大数据共享平台收集材料大数据信息,有助于提升数据的使用效率,推动材料数据的共享,加快材料的发现速度。Yuan 等^[42]提出了一种新型深层结构模型,将收集的 409 个低合金钢室外大气腐蚀样品作为大数据集合,采用随机森林-K、最近邻(RF-WKNN)和 DCCF-WKNN 等方法,构建出腐蚀数据建模,并验证了模型的性能,结果表明,该模型可以取得最佳的预测效果。Yan 等^[43]提出了互联网大气腐蚀检测的概念,利用大气腐蚀大数据,并提出通过隐马尔可夫模型开发基于气象参数和污染物影响的户外暴露电流模型,通过该模型预测腐蚀指数来评价大气环境的腐蚀。该模型在效率和准确性方面对在线腐蚀数据表现良好。Wei 等^[44]通过数据降维和人工神经网络(ANN)建立了低合金钢腐蚀电位与镍、铬等元素的关系模型,并探讨了关键合金元素对低合金钢腐蚀电位的影响。然后采用分类方法直观地表现出了低合金钢的腐蚀电位随镍、铬等关键因素的变化,开采结果利用了大数据和人工智能进行建模,直观地表现出了大数据技术的有效性,为改善低合金钢耐蚀性提供了帮助。

因此,在实际应用中,关于设计深海用牺牲阳极

首先可通过第一性原理的计算,在微观层面上直接从材料的组分结构信息中获取与材料能量、电子结构等相关的功能参数,随后利用这些参数获取相应的阳极材料种类,筛选出不适合的元素种类,确定最终的合金化元素方案。最终的合金化元素种类一般要有较好的电化学性能和力学性能,这样设计出的牺牲阳极才能在深海中有较好的表现。随后通过随机森林和 Speaman 相关性分析的混合方法等建立预测模型,以材料化学成分和环境因素作为输入特征,化学元素种类通常较为固定,常选中铝、锌、钢、镁、钛等元素,然后推测出这些元素种类下表现最佳的几种元素成分含量,通过逆向设计法和正交设计法设计出高性能的牺牲阳极配方,以此来获得深海中性能较好的牺牲阳极。

经过大数据筛选后,常用于牺牲阳极设计的几种元素的含量与电流效率和开路电位的关系如图 5 所示。通过图 5 可以筛选出几种元素含量的最佳范围(图中虚框标注区域),在该合金化元素范围内,铝合金有较高的电流效率和相对较低的开路电压。以此成分范围为基础,设计元素含量梯度,然后通过正交设计法设计牺牲阳极材料配方,即可得到多种牺牲阳极元素成分表。之后利用高通量试验方法对设计出的牺牲阳极进行批量性能测试,以此获取性能表现最好的 1 种或几种成分。

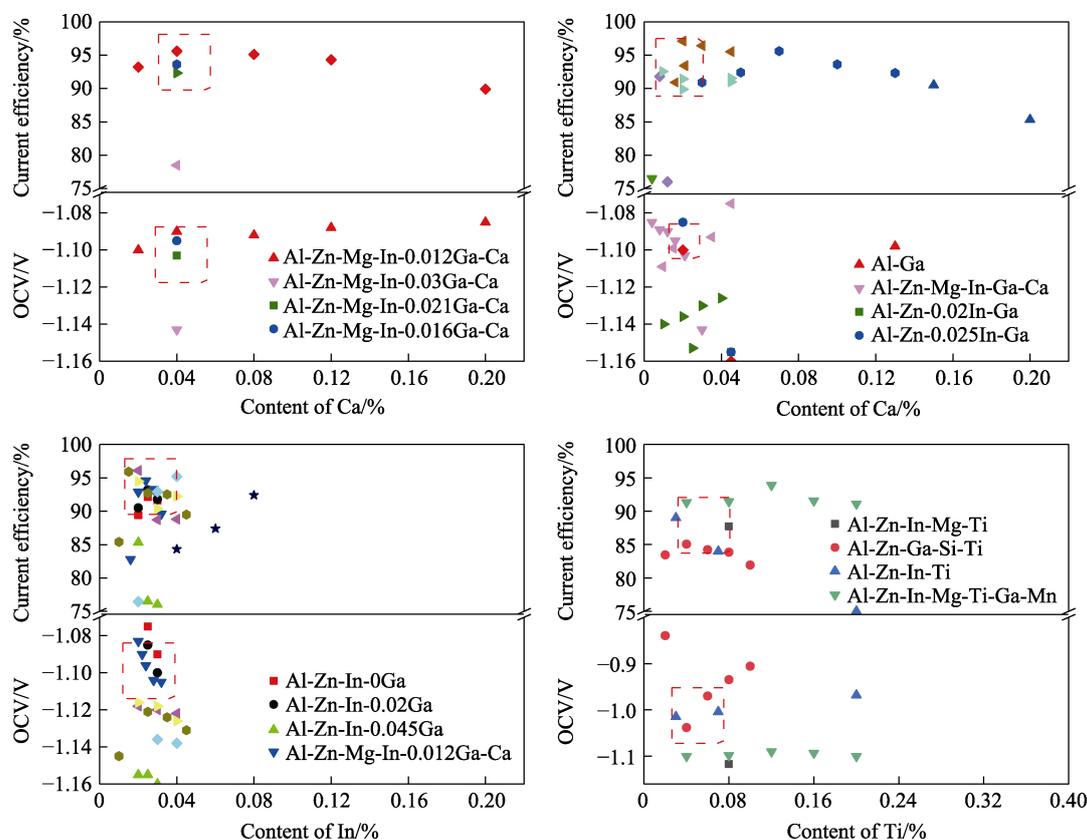


图 5 相关元素的电流效率和开路电位

Fig.5 Current efficiency and open circuit potential of relevant elements

3.3 机器学习

在当前技术飞速进步的背景下, 数据采集的数量也在不断增加, 人工智能作为近年来新兴的技术, 能够有效地处理和整合大量的数据, 将大数据与人工智能结合运用到材料设计等方面, 可以极大节省时间成本, 进一步加快材料的研发^[45]。Pei 等^[46]利用机器学习构建了 RF 模型来监测大气腐蚀数据, 由于原电池型大气腐蚀监测数据量庞大, 且包含许多受多种环境因素影响的腐蚀动力学信息, 若依靠人工搜集或者预定方程程序分析将耗费大量人力物力, 而利用 RF 模型则可以通过示例和经验学习, 具有更高的准确性。Wen 等^[47]将温度、溶解氧、盐度、pH 值和氧化还原电位等 5 种不同的海水环境因素作为输入特征, 建立了钢的腐蚀速率预测模型, 在大量样本中的预测结果误差不超过 1%, 预测结果有力地支持了向量回归法可以针对复杂的环境因素进行调整, 使预测结果更准确, 是一种很有前途的实用方法。

高通量、大数据、AI 人工智能学习在新型材料设计方面密不可分, 环环相扣, 能极大提高材料的研发效率, 因此基于材料大数据技术研究万米深海牺牲阳极, 分析材料微观基因组成与宏观电化学性能之间的内在关系, 建立牺牲阳极材料性能预测模型, 采用逆向设计方法设计高性能深海牺牲阳极配方是合理的。牺牲阳极的研发通常需要耗费大量的时间和资源来测试牺牲阳极的性能, 与高通量的试验方法及大数据人工智能的结合, 不仅可以缩短试验周期, 更能在牺牲阳极的设计方案中省时省力, 通过 AI 的算法学习可以将搜集到的大量研究数据进行整合, 以此构建牺牲阳极预测模型, 通过不断地学习, 数据模型的数据库将越发精确, 以后设计牺牲阳极便可以输入指定的环境参数和性能要求等, 通过逆向设计法来获得高性能的牺牲阳极成分配比。

4 结语

目前国内外关于 1 000 m 以下的深海牺牲阳极材料的研究鲜有报道, 主要研究方向局限于浅海或常规海水环境用牺牲阳极, 但是由于服役环境的不同, 深海环境中高压、低溶解氧、低温因素对牺牲阳极材料性能的影响较大, 浅海中的牺牲阳极明显不适用于苛刻的深海环境中, 所以对深海环境下牺牲阳极的活化机理研究和牺牲阳极材料研究便至关重要。当前, 将深海牺牲阳极的设计与先进的人工智能机器学习等联系起来已经成为大势所趋, 结合后的设计方法对比传统的设计方法将大大提高其综合效率, 深海牺牲阳极的更新换代也将更加便捷。针对目前深海环境的牺牲阳极, 存在以下几种问题:

1) 目前深海环境中牺牲阳极材料的腐蚀机理尚不明确, 因此要加紧研究在深海环境中的腐蚀机理,

尽快建立较为成熟的体系, 确立贴近实际应用的测试方法与评估标准, 为研究牺牲阳极材料提供准确的理论依据。

2) 关于深海仿真环境的耦合条件构建还不够成熟, 无法较好地模拟出深海环境。目前只能针对单一或几种因素构建模拟环境, 但是想要模拟更加真实的深海环境还有较大难度, 除了深海环境的高压需要较高的设备要求, 还要考虑其他方面如溶解氧、海洋微生物、海水流速、盐度等因素的影响, 这样才能构建出更为实际的深海应用环境场景。

3) 构建深海牺牲阳极大数据平台, 尽快将牺牲阳极的设计与大数据材料基因组结合。传统的牺牲阳极设计费时费力效率低下, 而采用机器学习与大数据结合的新型智能设计方法可以节省大量时间和精力。同时, 采用高通量的试验方法可以使深海用牺牲阳极的种类更为丰富, 可以设计出更多适应深海环境的牺牲阳极。

参考文献:

- [1] 薛鹏, 李小兵, 陈波, 等. TiAl 基金属间化合物表面涂层研究进展[J]. 精密成形工程, 2022, 14(11): 119-132. XUE P, LI X B, CHEN B, et al. Development Status and Prospect of Coatings for TiAl-Based Intermetallics[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(11): 119-132.
- [2] 孙跃, 胡津. 金属腐蚀与控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003. SUN Y, HU J. Metal Corrosion and Control[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2003.
- [3] 陈明娜. 东、西太平洋深海沉积物细菌多样性研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2007. CHEN M N. Study on Bacterial Diversity of Deep-Sea Sediments in the East and West Pacific Ocean[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [4] BECCARIA A M, POGGI G. Influence of Hydrostatic Pressure on Pitting of Aluminium in Sea Water[J]. British Corrosion Journal, 1985, 20(4): 183-186.
- [5] 马荣耀, 赵林, 王长罡, 等. 静水压力对金属腐蚀热力学及动力学的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(2): 281-290. MA R Y, ZHAO L, WANG C G, et al. Influence of Hydrostatic Pressure on the Thermodynamics and Kinetics of Metal Corrosion[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(2): 281-290.
- [6] 刘斌, 张涛, 邵亚薇等. 静水压力对纯镍钝化膜性能的影响[C]// 2008 年全国腐蚀电化学及测试方法学术交流会论文摘要集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2008. LIU B, ZHANG T, SHAO Y W, et al. The Effect of Hydrostatic Pressure on the Performance of Pure Nickel Passivation Film[C]// Summary Collection of Papers From the 2008 National Academic Exchange Conference on

- Corrosion Electrochemistry and Testing Methods. Beijing: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2008
- [7] DEXTER S C. Global Variability of Natural Sea Water[J]. *Materials Performance*, 1980, 19(9):16-28.
- [8] 曲本文, 马力, 闫永贵, 等. 海水温度对 Al-Zn-Ga-Si 低电位牺牲阳极性能的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(3): 259-263.
- QU B W, MA L, YAN Y G, et al. Influence of Temperature on Electrochemical Performance of Low Driving Voltage Al-Zn-Ga-Si Anode in Seawater[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2015, 27(3): 259-263.
- [9] 胡胜楠. 模拟深海环境下 Al-Zn-In 牺牲阳极性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- HU S N. Study on Properties of Al-Zn-In Sacrificial Anode in Simulated Deep Sea Environment[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [10] PIÑOL S, MORALES M, ESPIELL F. Low Temperature Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells Based on Gadolinium Doped Ceria Electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 169(1): 2-8.
- [11] 林乐耘, 刘增才, 徐杰, 等. 实海暴露防锈铝合金局部腐蚀敏感性研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2000, 12(4): 198-202.
- LIN L Y, LIU Z C, XU J, et al. Abnormal Corrosion Behavior of Al-Mg and Al-Mn Alloy in Seawater[J]. *Corrosion Science and Technology Protection*, 2000, 12(4): 198-202.
- [12] BAZZI L, SALGHI R, EL ALAMI Z, et al. Comparative Study of Corrosion Resistance for 6063 and 3003 Aluminium Alloys in Chloride Medium[J]. *Revue de Métallurgie*, 2003, 100(12): 1227-1235.
- [13] 张一晗, 张海兵, 辛永磊, 等. Al-Zn-In-Mg-Ti-Ga-Mn 牺牲阳极在极地低温环境中的电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(4): 1209-1219.
- ZHANG Y H, ZHANG H B, XIN Y L, et al. Electrochemical Performance of Al-Zn-In-Mg-Ti-Ga-Mn Sacrificial Anode in Polar Low Temperature Environment[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(4): 1209-1219.
- [14] 张海兵, 马力, 李威力, 等. 深海牺牲阳极模拟环境电化学性能研究[J]. *材料开发与应用*, 2015, 30(5): 63-67.
- ZHANG H B, MA L, LI W L, et al. Electrochemical Performance of Deep-Sea Sacrificial Anode in Simulated Environment[J]. *Development and Application of Materials*, 2015, 30(5): 63-67.
- [15] DEXTER S C. Effect of Variations in Sea Water Upon the Corrosion of Aluminum[J]. *Corrosion*, 1980, 36(8): 423-432.
- [16] 郑纪勇. 海洋生物污损与材料腐蚀[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(2): 171-176.
- ZHENG J Y. Influence of Marine Biofouling on Corrosion Behaviour[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2010, 30(2): 171-176.
- [17] 肖泽润, 游革新, 刘均泉. 温度和 pH 对 Al-Zn 牺牲阳极在某生产水中电化学腐蚀性能的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2015, 36(9): 836-839.
- XIAO Z R, YOU G X, LIU J Q. Effect of Temperature and pH on Electrochemical Corrosion of Al-Zn Sacrificial Anode in Production Water[J]. *Corrosion & Protection*, 2015, 36(9): 836-839.
- [18] 翁松干. 合金成分及海洋环境对 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极电化学性能影响研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- WENG S G. Effect of Alloy Composition and Marine Environment on Electrochemical Performance of Al-Zn-In-Mg-Ti Sacrificial Anode[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [19] 张克. 镁包铝型复合牺牲阳极的研制及性能研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2006.
- ZHANG K. Development and Performance Study of Magnesium-Clad Aluminum Composite Sacrificial Anode [D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [20] 翟秀静, 符岩, 郎晓珍, 等. 添加元素对铝基牺牲阳极的影响[J]. *有色金属*, 2006(1): 42-45.
- ZHAI X J, FU Y, LANG X Z, et al. Effect of Rare Earth Elements on Aluminum Alloy Sacrificial Anode[J]. *Non-ferrous Metals*, 2006(1): 42-45.
- [21] 李威力, 闫永贵, 陈光, 等. 合金元素对铝基牺牲阳极性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(2): 127-132.
- LI W L, YAN Y G, CHEN G, et al. Effect of Alloy Elements on Electrochemical Performance of Aluminum Sacrificial Anode[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2012, 32(2): 127-132.
- [22] 许刚, 曹楚南, 林海潮, 等. 纯铝在 NaCl 溶液中活化溶解时电化学行为研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1998, 10(6): 321-326.
- XU G, CAO C N, LIN H C, et al. Study on Electrochemical Behavior of Pure Aluminum during Activation and Dissolution in NaCl Solution[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1998, 10(6): 321-326.
- [23] 朱颖. 铝锌钢锡系合金牺牲阳极性能研究[J]. *材料保护*, 1986, 19(4): 20-24.
- ZHU Y. An Investigation in the Sacrificial Anode of Al-Zn-In-Sn Alloys[J]. *Materials Protection*, 1986, 19(4): 20-24.
- [24] 雷冰, 张华, 胡胜楠, 等. 深海环境用牺牲阳极材料研究进展[J]. *全面腐蚀控制*, 2016, 30(12): 18-23.
- LEI B, ZHANG H, HU S N, et al. Development of Sacrificial Anode under Deep Sea Environment[J]. *Total Corrosion Control*, 2016, 30(12): 18-23.
- [25] 罗维华, 王海涛, 于林, 等. Zn 含量对 Al-Zn-In-Mg 牺牲阳极电化学性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2023, 43(5): 1071-1078.
- LUO W H, WANG H T, YU L, et al. Effect of Zn Content on Electrochemical Properties of Al-Zn-In-Mg Sacrificial Anode Alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2023, 43(5): 1071-1078.
- [26] 张海兵, 张一晗, 马力, 等. 深浅交变环境牺牲阳极电

- 化学性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(5): 867-872.
- ZHANG H B, ZHANG Y H, MA L, et al. Electrochemical Performance of Sacrificial Anodes in Alternating Depth and Shallowness of Seawater Environments[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(5): 867-872.
- [27] GENG Y H, JIANG Q T, WU X H, et al. The Influence of Rare Earth Elements (Ce, La, Y, Nd, Gd) on the Microstructure, Electrochemical and Antibacterial Properties of Al-Zn-in-Mg-Ti Sacrificial Anodes[J]. Corrosion Science, 2024, 235: 112196.
- [28] 宋卿源, 王培, 赵铭钰等. 深海压力环境下铝基牺牲阳极活化机理研究[C]// 第十一届全国腐蚀与防护大会论文摘要集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2021.
- SONG Q Y, WANG P, ZHAO M Y, et al. Research on the Activation Mechanism of Aluminum Based Sacrificial Anodes Under Deep Sea Pressure Environment[C]// Abstract Collection of Papers At the 11th National Corrosion and Protection Conference. Beijing: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021.
- [29] 张伟, 刘福国, 尹鹏飞, 等. 海洋工程用新型牺牲阳极设计与性能研究(V)——导管架平台阴极保护设计探讨[J]. 装备环境工程, 2019, 16(4): 136-139.
- ZHANG W, LIU F G, YIN P F, et al. New Type Sacrificial Anode Design and Performance Research Used in Marine Engineering(V)—Cathode Protection Design of New Type Sacrificial Anode for Jacket Platform[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(4): 136-139.
- [30] 张伟, 尹鹏飞, 张有慧, 等. 海洋工程用新型牺牲阳极设计与性能研究(I)——小尺寸阳极静态海水试验研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(2): 63-70.
- ZHANG W, YIN P F, ZHANG Y H, et al. New Type of Sacrificial Anode Design and Performance Research Using in Marine Engineering(I)—Experimental Study on Static Seawater of Small Size Anode[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(2): 63-70.
- [31] RAJI S A, POPOOLA A P I, OLORUNTOBA D T. Evaluation of the Electrical Properties of Carbon Electrodes Developed with Bio-Material Additions as a Sacrificial Anode in Cathodic Protection[J]. Next Materials, 2023, 1(4): 100050.
- [32] XIE X, LIU L, CHEN R Z, et al. Design of New Al Photoanode Composite for Cathodic Protection Based on Photocatalytic Material and Sacrificial Anode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(5): H3215-H3222.
- [33] PEKKE P. Effect of Deep Sea Environment on Corrosion of Somealuminum Alloys[J]. Offsetpaino: Espoo Research Reports, 1991.
- [34] VENKATESAN R, DWARKADASA E, RAGHURAM A. Effect of Deep Sea Environment on the Corrosion Behaviour of Metals and Alloys[J]. Transactions of the Metal Finishers Association of India, 1998, 7(1): 63-71.
- [35] SUN H J, LIU L, LI Y, et al. The Performance of Al-Zn-In-Mg-Ti Sacrificial Anode in Simulated Deep Water Environment[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 77-87.
- [36] WHITE A. The Materials Genome Initiative: One Year on[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(8): 715-716.
- [37] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation[J]. APL Materials, 2013, 1(1): 011002.
- [38] 李鑫, 席丽丽, 杨炯. 热电材料的第一性原理高通量研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(3): 236-246.
- LI X, XI L L, YANG J. First Principles High-Throughput Research on Thermoelectric Materials: A Review[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(3): 236-246.
- [39] SONG Y P, YAN L C, PANG X L, et al. High-Throughput Preparation and Electrochemical Screening of Nanocrystalline Fe-Cr-Ni Material Libraries with Homogeneous Element Distribution[J]. Corrosion Science, 2022, 196: 110028.
- [40] ZHONG C, GUO C, JIN X, et al. Gradient Electrodeposition Enables High-Throughput Fabrication and Screening of Alloy Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries[J]. Materials Today Energy, 2020, 18: 100528.
- [41] LIU P, GUO B K, AN T L, et al. High Throughput Materials Research and Development for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Materiomics, 2017, 3(3): 202-208.
- [42] ZHI Y J, YANG T, FU D M. An Improved Deep Forest Model for Forecast the Outdoor Atmospheric Corrosion Rate of Low-Alloy Steels[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 49: 202-210.
- [43] SHI Y N, FU D M, ZHOU X Y, et al. Data Mining to Online Galvanic Current of Zinc/Copper Internet Atmospheric Corrosion Monitor[J]. Corrosion Science, 2018, 133: 443-450.
- [44] WEI X, FU D M, CHEN M D, et al. Data Mining to Effect of Key Alloying Elements on Corrosion Resistance of Low Alloy Steels in Sanya Seawater Environment Alloying Elements[J]. J Mater Sci Technol, 2021, 64(5): 222-232.
- [45] 张艳松. 人工智能技术在教学中的应用研究——以高职数学教学为例[J]. 信息记录材料, 2019, 20(6): 129-130.
- ZHANG Y S. Research on the Application of Artificial Intelligence Technology in Teaching—Taking Mathematics Teaching in Higher Vocational Colleges as an Example[J]. Information Recording Materials, 2019, 20(6): 129-130.
- [46] PEI Z B, ZHANG D W, ZHI Y J, et al. Towards Understanding and Prediction of Atmospheric Corrosion of an Fe/Cu Corrosion Sensor via Machine Learning[J]. Corrosion Science, 2020, 170: 108697.
- [47] WEN Y F, CAI C Z, LIU X H, et al. Corrosion Rate Prediction of 3C Steel under Different Seawater Environment by Using Support Vector Regression[J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 349-355.