

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.02.007

磷酸盐-柠檬酸盐体系中 Q235 钢焊接接头磷化处理及耐蚀性

于瑾佳¹, 王琳^{2*}

(1. 河北能源职业技术学院, 河北 唐山 063000; 2. 唐山学院, 河北 唐山 063000)

摘要: 将柠檬酸钠添加到锌锰系磷化液中配成磷酸盐-柠檬酸盐磷化液体系, 然后在该体系中对 Q235 钢焊接接头进行磷化处理。研究了磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度对 Q235 钢焊接接头表面磷化膜的微观形貌、成分、厚度和耐蚀性的影响。结果表明: 磷化处理后焊接接头的外观呈黑灰色, 磷化膜完整地覆盖母材和焊缝区域并且结合紧密。随着柠檬酸钠质量浓度的增加, 磷化膜的微观形貌发生明显变化, 厚度呈先增加后降低的趋势, 导致耐蚀性先提高后下降。柠檬酸钠的质量浓度为 2.5 g/L 时获得的磷化膜表面结构较致密且厚度最大(约 9.4 μm), 其腐蚀电流密度为 $1.36 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 且耐点滴时间达到 186 s, 可以起到较理想的防护作用。在此条件下磷化处理后的 Q235 钢焊接接头表现出良好的耐蚀性。

关键词: Q235 钢焊接接头; 磷酸盐-柠檬酸盐体系; 磷化处理; 柠檬酸钠; 耐蚀性

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Phosphating treatment and corrosion resistance of Q235 steel welded joint in phosphate-citrate phosphating solution system

Yu Jinjia¹, Wang Lin^{2*}

(1. Hebei Energy College of Vocation and Technology, Tangshan 063000, China; 2. Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: Sodium citrate was added into zinc-manganese phosphating solution to prepare the phosphate-citrate phosphating solution system, and then Q235 steel welded joint was phosphated in this system. The effects of the mass concentration of sodium citrate in the phosphating solution system on the morphology, composition, thickness and corrosion resistance of the phosphating film on Q235 steel welded joint were studied. The results showed that the appearance of the welded joint after phosphating treatment was black and gray, and the base metal and weld area were completely covered and closely combined by the phosphating film. With the increase of the mass concentration of sodium citrate, the morphology of the phosphating film changed significantly, and the thickness increased first and then decreased, resulting in the corrosion resistance improved first and then declined. When the mass concentration of sodium citrate was 2.5 g/L, the surface of as-prepared phosphating film was dense and the thickness was the largest (about 9.4 μm), the corrosion current density was $1.36 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ and the time of drip resistance was 186 s, which can play an ideal protective effect. The Q235 steel welded joint exhibited excellent corrosion resistance after phosphating treatment under this condition.

Keywords: Q235 steel welded joint; phosphate-citrate solution system; phosphating treatment; sodium citrate; corrosion resistance

收稿日期: 2022-03-08

修回日期: 2022-04-30

作者简介: 于瑾佳(1980—), 硕士, 副教授, 主要研究方向: 建筑材料、土木工程等, email: yjj531@126.com

*通信作者: 王琳(1980—), 硕士, 实验师, 主要研究方向: 建筑材料、腐蚀与防护等, email: 36460687@qq.com

基金项目: 唐山市应用研究基础创新团队资助项目(18130217A)

Q235 钢具有良好的塑性、力学性能和焊接性能,焊接结构是其主要应用形式。但在焊接过程中,由于不均匀受热和冷却造成焊接接头的成分和组织形态发生改变,同时还容易产生气孔、未熔合等缺陷,使焊接接头成为腐蚀失效敏感部位^[1-5]。因此,有必要通过表面处理提高焊接接头的耐蚀性,这对于保证焊接结构的可靠性具有重要意义。磷化是钢铁材料常用的表面处理工艺,也适用于相同及不同类的钢材焊接接头表面处理。磷化膜作为一种不导电、结合力好的膜层,能抑制焊接接头表面形成微电池,起到腐蚀防护作用^[6-10]。为进一步提高磷化膜的耐蚀性,改进磷化液成分是行之有效的措施。研究发现,向磷化液中添加环保型有机酸及其盐类(比如柠檬酸、酒石酸钾钠等)既可以改善磷化液的稳定性,使磷化膜趋于致密,耐蚀性进一步提高^[11-13],同时也能降低磷化液对环境的污染程度。

本文将柠檬酸钠添加到锌锰系磷化液中配成磷酸盐-柠檬酸盐磷化液体系,然后在该体系中对 Q235 钢焊接接头进行磷化处理。通过考察磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度对 Q235 钢焊接接头表面磷化膜的微观形貌、成分、厚度和耐蚀性的影响,旨在确定最佳的柠檬酸钠质量浓度,从而提高焊接接头的耐蚀性提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

选取两块 4 mm 厚的 Q235 钢板作为母材,打坡口后拼焊,如图 1 所示。通过线切割沿平行于焊缝方向截取试样,尺寸为 20 mm×10 mm。先用 800#、1500#砂纸逐级打磨,直到试样表面平滑后浸在丙酮中超声波清洗除油(90 W, 6 min),然后用清水冲洗,再浸入体积分数 10 %的盐酸溶液中活化(常温,浸泡 2 min),最后用去离子水清洗,随即吹干备用。

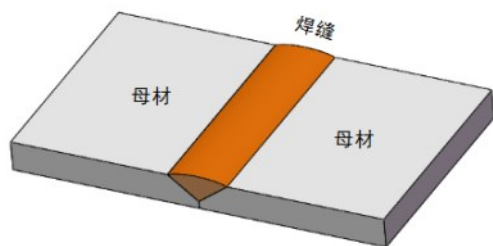


图 1 Q235 钢板拼焊示意图

Fig.1 Diagram of Q235 steel plate welding

1.2 磷酸盐-柠檬酸盐体系中磷化处理

采用分析纯磷酸二氢锰、硝酸锌、氧化锌、磷酸和柠檬酸钠配制磷酸盐-柠檬酸盐磷化液体系,主要成分为:磷酸二氢锰 64 g/L、硝酸锌 28 g/L、氧化锌 15 g/L、磷酸 45 mL/L、柠檬酸钠 0~5.0 g/L。将经处理的试样悬吊着浸没在磷化液中,66 °C 恒温下,试样在磷化液中发生溶解反应、磷酸根离解和磷酸盐沉淀结晶反应,持续 20 min 后形成一层磷化膜。

1.3 表征与测试

采用 EOS 7D 型数码相机和 MERLIN Compact 型扫描电镜表征磷化处理前后试样的外观及不同磷化膜的微观形貌,并用 X-max 80 型能谱仪分析不同磷化膜成分。采用 DX-2700B 型 X 射线衍射仪分析不同磷化膜的物相,靶材为 Cu 靶,步进角度为 0.02°,扫描速度为 4°/min,扫描范围从 20°到 90°。

采用 TT-260 型测厚仪测量不同磷化膜的厚度,在每个试样表面任意取 4 个点,测量结果取平均值以降低误差。

配制 3.5 wt.%氯化钠溶液模拟海水作为腐蚀环境,将由饱和甘汞电极、铂电极和磷化处理前后的试样组成的三电极体系浸在其中,待开路电位趋于稳定后,采用 PARSTAT 2273 型电化学工作站测试极化曲线。电位扫描范围为 -250~250 mV,扫描速率为 1 mV/s,将测试数据导入 PowerSuite 软件中拟合得到腐蚀电位和腐蚀电流密度,并根据腐蚀电流密度推算出不同磷化膜的保护效率。另外,采用数码相机表征磷化处理前后试样在 3.5 wt.%氯化钠溶液中浸泡 14 d 后的腐蚀形貌。

依照 GB/T 6807—2001《钢铁工件涂装前磷化处理技术条件》配制溶液(硫酸铜 41 g/L+氯化钠 35 g/L+0.1 mol/L 的盐酸 13 mL/L)并按规范步骤测定不同磷化膜的耐点滴时间。在每个试样表面各滴 3 滴溶液,测定结果取平均值以降低误差。结合极化曲线拟合结果、腐蚀形貌以及耐点滴时间,对磷化处理前后试样的耐蚀性进行评价。

2 结果与讨论

2.1 焊接接头的外观及不同磷化膜的微观形貌

图 2 所示为磷化处理前后焊接接头的外观。对比可知,焊接接头的母材和焊缝区域基本都呈银白色,而磷化膜呈黑灰色,完整地覆盖母材和焊缝区域并且结合紧密。

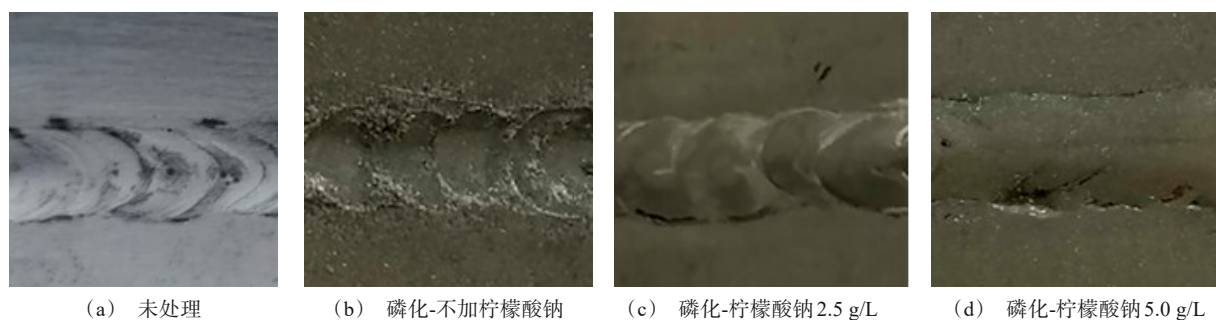


图2 磷化处理前后焊接接头的外观

Fig.2 Appearance of welded joint before and after phosphating treatment

改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度,虽然磷化膜的外观基本相同,但其微观形貌发生明显变化,其结果如图3所示。由图3(a)可以看出,当磷化液体系中不加柠檬酸钠时,磷化膜表面较粗糙疏松,晶体间存在较大空隙和许多微裂纹。随着柠檬酸钠的质量浓度增加到2.5 g/L,磷化膜的晶体堆积紧密,空隙减小,表面结构趋于致密。分析认为,适当增加柠檬酸钠的质量浓度,使基体溶解速度加快,向磷化液体系中提供较多的亚铁离子,有利于提高磷

酸盐的结晶形核率。与此同时,基体表面活性区域面积增大,为促进磷酸盐沉淀结晶并顺利形成磷化膜,创造了利好条件^[14]。另外,适当增加柠檬酸钠的质量浓度,有利于亚铁离子络合形成较稳定的可溶性络合物,避免了被氧化成铁离子,进而形成杂质,并促使大部分亚铁离子参与结晶反应形成磷化膜,也在一定程度上提高了磷酸盐的结晶形核率,从而使磷化膜表面结构趋于致密。

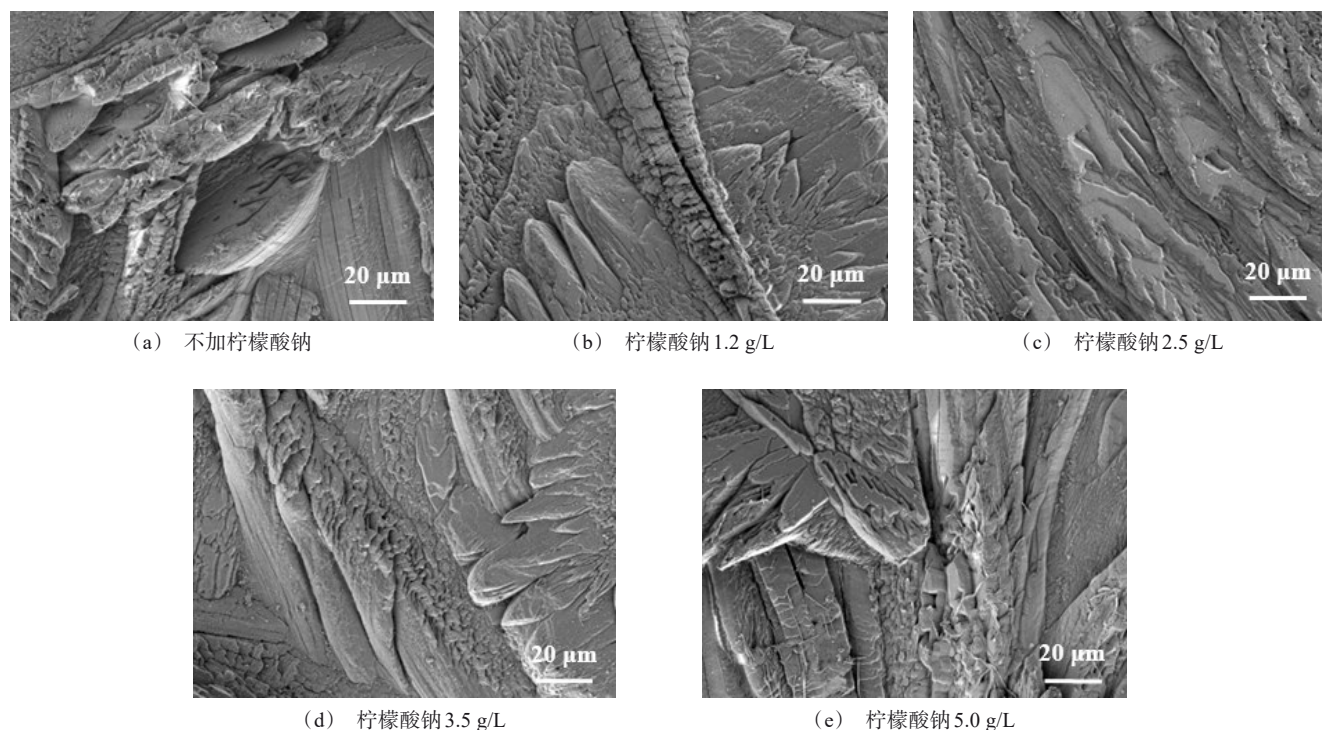


图3 改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度获得的不同磷化膜微观形貌

Fig.3 Morphology of different phosphating films obtained by changing the mass concentration of sodium citrate in phosphating solution system

但柠檬酸钠的质量浓度过高时,磷化膜表面反而变得粗糙疏松,存在较大空隙和许多微裂纹,如图 3(e)所示。由于柠檬酸钠的质量浓度过高导致基体过度溶解,磷化液体系中的亚铁离子被氧化成铁离子进而形成杂质(FePO_4)的概率升高,杂质生成量增多会导致磷化液的游离酸度改变,不利于磷酸盐沉淀结晶顺利形成磷化膜。另外,柠檬酸钠的质量浓度过高导致许多亚铁离子络合形成较稳定的可溶性络合物,可能抑制磷酸盐结晶成膜,因此磷化膜表面较粗糙疏松,致密性变差。

2.2 不同磷化膜的成分、物相和厚度

图 4、图 5 和图 6 分别为改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度获得的不同磷化膜的成分、物相和厚度变化曲线。

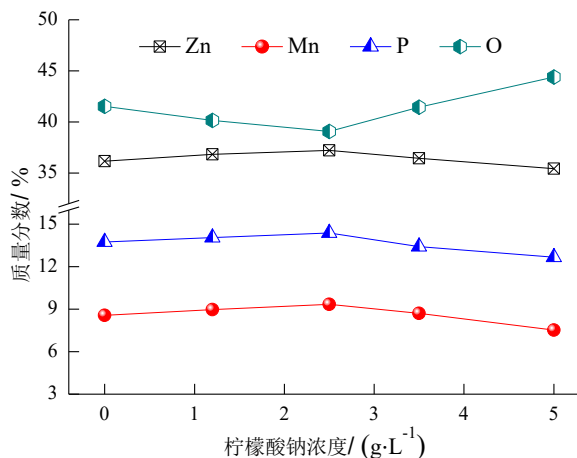


图 4 改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度获得的不同磷化膜成分

Fig.4 Composition of different phosphating films obtained by changing the mass concentration of sodium citrate in phosphating solution system

可以看出,改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度后,磷化膜的元素组成和物相均未改变,主要含有 Zn、Mn、P 和 O 元素,由 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 组成,但各元素的质量分数和厚度发生明显变化。当磷化液体系中不加柠檬酸钠时,磷化膜中 Zn、Mn、P 和 O 元素的质量分数分别为 36.17 %、8.56 %、13.74 %、41.53 %,厚度约为 8.6 μm 。随着柠檬酸钠的质量浓度增加到 2.5 g/L,磷化膜中 Zn、Mn 和 P 元素的质量分数都呈升高趋势,厚度从 8.6 μm 增加到 9.4 μm ,可以证实适当增加柠檬酸钠的质量浓度,促进了磷酸盐沉淀结晶,加

快磷化膜形成速度,使其厚度增加。但当柠檬酸钠的质量浓度过高时,由于基体过度溶解加上磷化液体系中可能形成较多亚铁离子络合形成的较稳定的可溶性络合物,抑制了磷酸盐沉淀结晶,从而导致磷化膜形成速度减慢,其厚度降低。

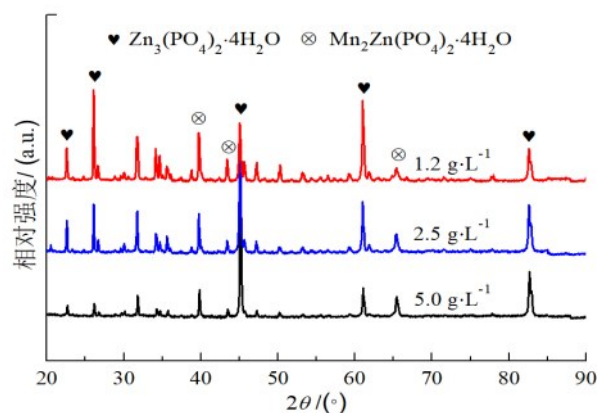


图 5 改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度获得的不同磷化膜 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of different phosphating films obtained by changing the mass concentration of sodium citrate in phosphating solution system

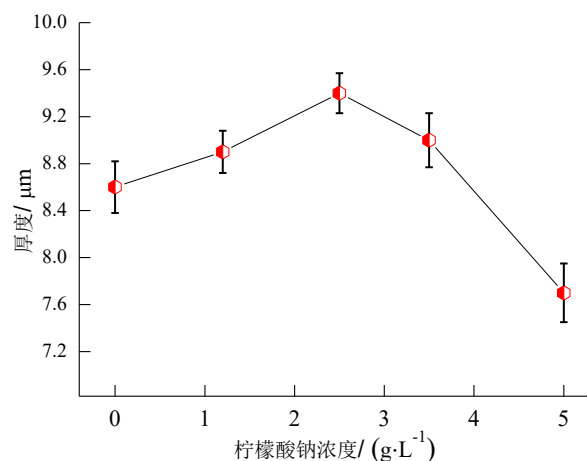


图 6 改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度获得的不同磷化膜厚度

Fig.6 Thickness of different phosphating films obtained by changing the mass concentration of sodium citrate in phosphating solution system

相关研究表明^[15-16],磷化过程中只有少量亚铁离子参与形成铁-锌混合磷酸盐初生膜(主要物相为 $\text{FeZn}(\text{PO}_4)_2$),但是其能为磷酸盐晶体的生长提供良好基础,有利于提高磷酸盐结晶形核率。大部分亚铁离子存在于磷化液中,维持磷化液的游离酸度。

由于参与成膜的亚铁离子很少,导致磷化膜中未检测到Fe元素。

2.3 焊接接头及不同磷化膜的耐蚀性

2.3.1 极化曲线分析

图7所示为焊接接头的母材和焊缝以及不同磷化膜的极化曲线,表2所示为与极化曲线相关的电化学腐蚀参数。研究表明,腐蚀电位越负,腐蚀发生的倾向越强。腐蚀电流密度越大,腐蚀速率越快^[17-20]。

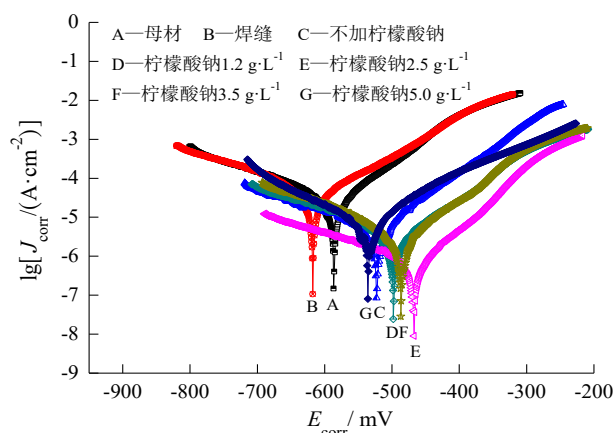


图7 焊接接头的母材和焊缝以及不同磷化膜的极化曲线
Fig.7 Polarization curves of base material and weld of welded joint and different phosphating films

结合图7和表2可知,在相同的腐蚀环境中,焊接接头的母材和焊缝的腐蚀倾向和腐蚀速率存在一定差异,相比较而言,焊缝的腐蚀倾向强于母材,其腐蚀速率相对较快。经过磷化处理后,磷化膜完整地覆盖母材和焊缝区域,使其腐蚀倾向减弱,腐蚀速率明显降低。这是由于磷化膜起到防护作用,阻挡腐蚀性离子与母材和焊缝接触造成侵蚀,有效抑制电化学腐蚀过程^[21-22]。但改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度后,不同磷化膜的耐蚀性表现出明显差异。随着柠檬酸钠的质量浓度增加到2.5 g/L,磷化膜的腐蚀电位正移了约55 mV,腐蚀电流密度从 $7.45 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 降低到 $1.36 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,腐蚀倾向减弱的同时腐蚀速率也变慢。其原因归结为两方面:一方面是适当增加柠檬酸钠的质量浓度提高了结晶形核率,促进磷酸盐沉淀结晶形成磷化膜,并使磷化膜表面结构趋于致密,有效阻挡腐蚀性离子侵蚀,抑制电化学腐蚀反应;另一方面是适当增加柠檬酸钠

的质量浓度有利于磷化膜表面形成较致密的腐蚀产物膜,阻挡腐蚀性离子扩散,从而阻碍电化学腐蚀反应进一步发展。但当柠檬酸钠的质量浓度过高时,磷化膜的腐蚀电流密度反而增大。这是由于磷化膜表面较粗糙疏松,致密性变差,并且厚度降低,抑制电化学腐蚀能力下降。另外,柠檬酸钠的质量浓度过高导致磷化膜表面形成相对疏松的腐蚀产物膜,难以阻碍电化学腐蚀进一步发展,表现为耐蚀性下降。

表2 与极化曲线相关的电化学腐蚀参数

Tab.2 Electrochemical corrosion parameters related to polarization curves

试样	腐蚀电位/mV	腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)
母材	-586.1	3.24×10^{-5}
焊缝	-617.5	5.92×10^{-5}
磷化膜 (不加柠檬酸钠)	-522.3	7.45×10^{-6}
磷化膜 (柠檬酸钠1.2 g/L)	-497.4	3.80×10^{-6}
磷化膜 (柠檬酸钠2.5 g/L)	-467.1	1.36×10^{-6}
磷化膜 (柠檬酸钠3.5 g/L)	-486.0	3.03×10^{-6}
磷化膜 (柠檬酸钠5.0 g/L)	-535.2	8.28×10^{-6}

2.3.2 腐蚀形貌分析

图8所示为磷化处理前后焊接接头在3.5 wt.%氯化钠溶液中浸泡14 d后的腐蚀形貌。如图8(a)所示,未处理焊接接头的母材和焊缝区域均发生严重腐蚀,几乎布满腐蚀产物,形成疏松多孔层。如图8(b)~8(d)所示,磷化处理后焊接接头的腐蚀程度明显减轻。改变磷化液体系中柠檬酸钠的质量浓度,导致磷化膜的耐蚀性表现出差异,磷化处理后焊接接头的腐蚀形貌特征不同。

随着柠檬酸钠的质量浓度增加到2.5 g/L,磷化处理后焊接接头表面附着的腐蚀产物减少,腐蚀区域收缩。原因是适当增加柠檬酸钠的质量浓度促进磷酸盐沉淀结晶,并有利于形成较多亚铁离子的可溶性络合物,提高了结晶形核率,使磷化膜表面结构趋于致密,抵挡腐蚀性离子侵蚀能力增强,有效地将腐蚀性离子与焊接接头的母材和焊缝区域隔离,从而减轻了腐蚀程度。但当柠檬酸钠的质量浓度超过

2.5 g/L 时,磷化处理后焊接接头的母材和焊缝区域腐蚀程度加重,附着的腐蚀产物明显增多,局部形成疏松多孔层。这是由于柠檬酸钠的质量浓度过高时

形成的磷化膜较粗糙疏松,腐蚀介质会沿着磷化膜缺陷处渗透,造成腐蚀破坏。另外,腐蚀介质也会与焊接接头的母材和焊缝接触,从而加重腐蚀程度。

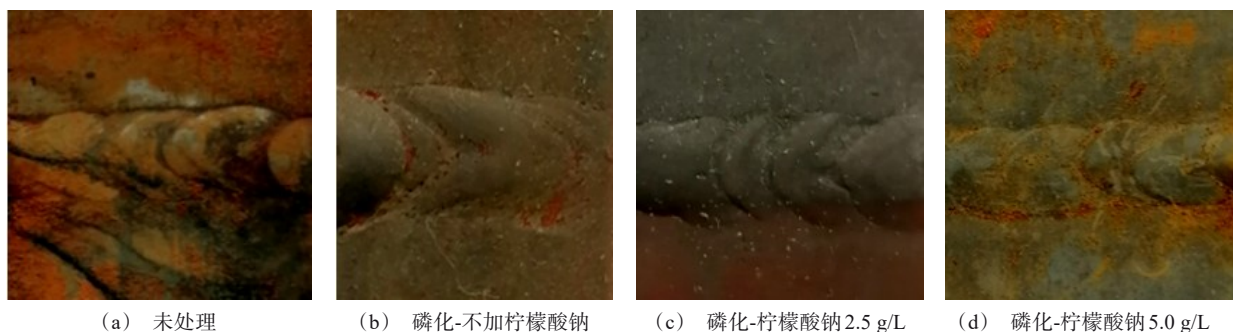


图8 磷化处理前后焊接接头在3.5 wt.%氯化钠溶液中浸泡14 d后的腐蚀形貌

Fig.8 Corrosion morphology of welded joint before and after phosphating treatment immersed in 3.5 wt.% sodium chloride solution for 14 d

2.3.3 耐点滴时间分析

图9所示为不同磷化膜的耐点滴时间。由图9可知,当磷化液体中不加柠檬酸钠时,磷化膜的耐点滴时间约为150 s。随着柠檬酸钠的质量浓度增加,磷化膜的耐点滴时间呈现先延长后缩短的趋势,同样可以表明改变磷化液体中柠檬酸钠的质量浓度,导致磷化膜的耐蚀性表现出差异。当柠檬酸钠的质量浓度为2.5 g/L时,磷化膜的耐点滴时间达到186 s,其耐蚀性最好,与极化曲线和腐蚀形貌分析结果相吻合。

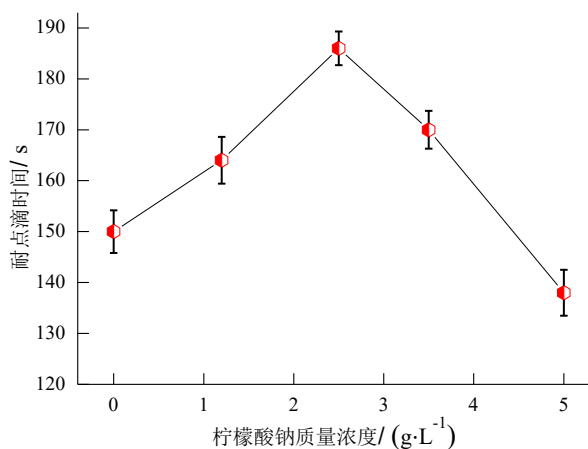


图9 不同磷化膜的耐点滴时间

Fig.9 Dripping resistance time of different phosphating films

3 结论

(1)在磷酸盐-柠檬酸盐磷化液体中磷化处理后Q235钢焊接接头的耐蚀性提高,原因在于磷化膜完整地覆盖焊接接头的母材和焊缝区域并且结合紧密起到防护作用,阻挡腐蚀性离子与母材和焊缝区域接触,有效地抑制腐蚀。当磷化液体中柠檬酸钠的质量浓度为2.5 g/L时,磷化处理后的Q235钢焊接接头表现出良好的耐蚀性。

(2)磷化液体中柠檬酸钠的质量浓度对磷化膜的微观形貌、成分、厚度和耐蚀性都有一定影响,适当增加柠檬酸钠的质量浓度,促进磷酸盐沉淀结晶,加快磷化膜形成速度,使磷化膜表面结构趋于致密且厚度增加,表现为耐蚀性逐步提高,对焊接接头的防护作用增强。但柠檬酸钠的质量浓度过高可能抑制磷酸盐结晶成膜,导致磷化膜致密性变差,耐蚀性下降,对焊接接头的防护作用减弱。

参考文献

- [1] 张聪惠, 荣花, 宋国栋. 喷丸表面粗糙度对纯Ti焊接接头在HCl溶液中应力腐蚀开裂行为的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(10): 1282-1290.
- [2] 李新梅, 张忠文, 杜宝帅, 等. EPR法评价HR3C钢焊接接头的晶间腐蚀敏感性[J]. 焊接学报, 2017, 38(7): 67-71.

- [3] 卓晓, 李立新, 安同邦, 等. Q420qFNH 耐候桥梁钢焊接接头的腐蚀行为研究[J]. 热加工工艺, 2021, 50(15): 20-25.
- [4] Shirinzadeh-Dastgiri M, Mohammadi J, Behnamian Y, et al. Metallurgical investigations and corrosion behavior of failed weld joint in AISI 1518 low carbon steel pipeline[J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 53: 78-96.
- [5] Makarenko V, Vynnykov Y, Manhura A. Influence of molybdenum on corrosion and mechanical properties of carbon steel joint welds[J]. Academic Journal Series Industrial Machine Building Civil Engineering, 2019, 1(52): 226-231.
- [6] 张明明, 张涵, 张圣麟. 三种促进剂对磷化膜耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(3): 200-204.
- [7] 陈力, 陈玉峰, 张鉴达. 镁合金表面硅酸盐封闭磷化膜的腐蚀失效行为[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(1): 57-62.
- [8] 袁志华, 夏春雷, 张爱黎, 等. 炮弹钢磷化膜的制备及耐腐蚀性研究[J]. 材料保护, 2020, 53(7): 105-109.
- [9] Chen Z M, Wu Z L, Zhang Q Y. The study of color film phosphating process in steel before coating[J]. Advanced Materials Research, 2012, 581-582: 1088-1091.
- [10] An K, An C Q, Yang C N, et al. Effect of phosphating and post-sealing on the corrosion resistance of electro-galvanized steel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12: 2102-2111.
- [11] 叶菁. 柠檬酸对磷化膜晶体组织与结构的影响[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(24): 7345-7349.
- [12] 黄晓梅, 章磊斌, 冯慧娟. 6 种促进剂对钢板常温磷化的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(3): 56-58.
- [13] 李亚娟, 梁平, 秦华, 等. 酒石酸钾钠对镁合金表面磷化膜耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(1): 26-29.
- [14] 李灿权, 孙雅茹, 徐炳辉. 柠檬酸钠在常温磷化中的作用[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 16-18.
- [15] 李永广, 廖景娣. 亚铁离子对磷化膜质量影响的研究[J]. 电镀与涂饰, 1998, 17(4): 12-15.
- [16] 王秋景. 磷化液中亚铁离子的快速测定及控制方法[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 48-49.
- [17] Zhang W W, Mei T Y, Li B S, et al. Effect of current density and agitation modes on the structural and corrosion behavior of Ni/diamond composite coatings[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 1473-1485.
- [18] Lopachak M M, Khrushchyyk K, Dnistryan V V, et al. Corrosion resistance of $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ amorphous metal alloys for the electrodes of hydrogen release from alkaline solutions[J]. Materials Science, 2021, 56: 673-677.
- [19] Siad S, Marmi S, Chala A, et al. Effect of pulse current electrodeposition on structural, mechanical and corrosion resistance properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings[J]. Defect and Diffusion Forum, 2021, 406: 292-299.
- [20] Sharma A K, Perumal G, Arora H S, et al. Slurry erosion-corrosion resistance of MoNbTaTiZr high entropy alloy[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2021, 7: 94.
- [21] 许兵, 司晓卉, 张立祥. 40Cr 钢表面锌-锰系磷化膜的制备与耐腐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(6): 13-17.
- [22] 周殿买, 姜磊, 王美婷, 等. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度及硅酸盐封孔处理对高铁枕梁用 Mg-Zn-Y-Ca 合金表面钙系磷化膜的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 849-856.