

## 甲酸水溶液体系中减缓金属腐蚀的缓蚀剂的研究

陈希挺, 周雅, 蒋利民, 许海东

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

**[摘要]** 为降低酸性脱漆剂对飞机金属材料的腐蚀, 以脱漆剂中经常使用的甲酸水溶液为研究介质, 以 AIL4130、TC4、LY12、20<sup>#</sup> 钢等材料为研究对象, 通过腐蚀失重法、塔菲尔曲线测量和 SEM 观察, 筛选出对以上各金属材料缓蚀效果较好的复配缓蚀剂体系, 即苯甲酸钠、硫脲、六次甲基四胺、十二烷基磺酸钠、苯并三氮唑等缓蚀剂的优化组合。缓蚀效率分别为: AIL4130 95.73%; TC4 88.49%; LY12 92.47%; 20<sup>#</sup> 钢 86.49%。金属的失重和点蚀深度低于飞机用金属材料腐蚀允许量的相关标准。

**[关键词]** 复配缓蚀剂; 甲酸; 金属材料; 缓蚀效率; 飞机

**[中图分类号]** TG174.42

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0007-03

## Study on Inhibitor for Reducing Metal Corrosion in Formic Acid Solution

CHEN Xi-ting, ZHOU Ya, JIANG Li-ming, XU Hai-dong

(School of Materials Science & Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**[Abstract]** In order to reduce the corrosion of acidic paint stripper to aeronautical metals and provide with better anti-corrosion additive for AIL4130, TC4, LY12, and 20<sup>#</sup> steel, a series of inhibitors and their composite were investigated. Weight loss experiment, Tafel curves measurement and SEM observation were carried out for the above metals in the formic acid solution which was normally used in the paint stripper. The experimental results indicate that the optimizing composite inhibitor consists of sodium benzoate, 2-thiourea, hexamethylenetetramine, sodium laurylsulfonate and 1,2,3-benzotriazole. The anti-corrosion efficiency for AIL4130, TC4, LY12 and 20<sup>#</sup> steel is 95.73%, 88.49%, 92.47%, 86.49% respectively. The weight losses of the four metals and the pitting depth are far lower than the related standard of the material corrosion of airplane metal.

**[Key words]** Composite inhibitor; Formic acid; Metal material; Anti-corrosion efficiency; Airplane

## 0 引言

添加缓蚀剂是腐蚀防护中应用较广, 效果比较显著的手段之一。和其他防腐蚀方法比较, 使用缓蚀剂有如下明显优点: 1) 基本上不改变腐蚀环境, 就可获得良好的防腐蚀效果; 2) 基本上不增加设备投资; 3) 缓蚀剂的效果不受被保护设备形状的影响; 4) 同一配方的缓蚀组合有时可以同时防止多种材料在不同腐蚀环境中的腐蚀破坏。缓蚀剂大规模应用于油气开采、化学清洗、水处理等传统部门以及能源、电子器件、航天工业、国防工业等高新技术领域, 成为应用最广泛的防腐蚀技术之一。缓蚀剂的应用对象从黑色金属发展到有色金属, 其配方从单一组分到复配使用, 应用体系从水介质到油介质、气相、涂层及混凝土, 适用的腐蚀形式也从均匀腐蚀扩展到点蚀、缝蚀、应力腐蚀、电偶腐蚀等。随着应用技术的进步, 缓蚀剂基础理论研究也取得了深入的发展。中性介质中无机缓蚀剂钝化成膜作用提出较早, 相关理论较为成熟, 已成为缓蚀剂的基础理论之一。近些年

来, 对吸附型缓蚀剂作用机理的研究比较活跃, 已初步形成了相关的理论体系。另一个比较活跃的研究方向是缓蚀作用的研究方法, 是缓蚀剂学科进入现代化阶段的标志<sup>[1-5]</sup>。本论文研究了几种金属在甲酸水溶液体系中减缓腐蚀的缓蚀剂的筛选及通过塔菲尔曲线测量和 SEM 观察来验证其缓蚀效果。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

金属试样: TC4、20<sup>#</sup> 钢、LY12、低合金钢 AIL4130、镀锡钢板。

化学药品: 丙酮、甲酸、平平加、邻二甲苯硫脲、苯甲酸钠、六次甲基四胺、十二烷基磺酸钠、钼酸钠、三氧化二铝、多聚磷酸钠。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 缓蚀剂的筛选

试验利用失重法通过单因素试验, 筛选出适合碳钢、镀锡钢板等材料的缓蚀剂。然后对筛选出来的缓蚀能力较好的缓蚀剂进行复配, 利用正交试验分析方法确定对几种金属的缓蚀最优时的用量及在复配体系中各缓蚀剂对金属缓蚀能力强弱顺序。失重法筛选缓蚀剂具体方法是: 将金属切割成 20mm × 25mm ×

**[收稿日期]** 2008-06-23

**[基金项目]** 江西省教育厅科技项目 (DB200701123)

**[作者简介]** 陈希挺 (1982-), 男, 福建莆田人, 在读硕士, 研究方向为材料防护技术。

1mm 大小的试片,把每种金属的 3 块试片分别浸入加了缓蚀剂与未加缓蚀剂的脱漆剂中 24h 后,称量其失重,求其平均值,其值较小者缓蚀能力较好。

### 1.2.2 电化学测试

动电位扫描测定极化曲线在缓蚀剂筛选与研究中已广为使用,其优点是可以由曲线上的特征电位值(如自腐蚀电位、孔蚀电位等)比较金属的腐蚀特性,还可以直接获得曲线的 Tafel 参数,由 Tafel 参数计算得到添加缓蚀剂前后的腐蚀电流密度,从而直接计算缓蚀效率,为研究和筛选缓蚀剂提供信息。

试验之前将上述前 4 种金属做成的工作电极,用 0<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>金相砂纸逐级打磨至镜面光亮,蒸馏水清洗,再用丙酮脱脂去油,在室温下吹干,然后置于测试溶液中 2h<sup>[6]</sup>,待电位稳定后开始塔菲尔曲线测试(本试验测试仪器用电化学工作站 CHI660a 型),工作电极为研究电极,辅助电极为铂(Pt)电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),试验装置如图 1 所示。电位扫描幅度为( $E_{\text{corr}} \pm 200$ )mV,扫描速率 2mV/s。

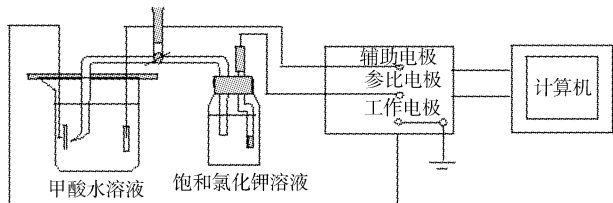


图 1 电化学测试装置图

Figure 1 Schematic diagram of installation for electrochemical tests

### 1.2.3 扫描电子显微镜(SEM)观察

通过扫描电子显微镜观察金属试样在 pH = 2.5 时,未添加和添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中浸泡 24h 后的点蚀深度和表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 缓蚀剂的筛选

#### 2.1.1 失重法试验

20<sup>#</sup>钢在甲酸水溶液中易腐蚀,通过在 pH = 2.5 时,添加不同种类缓蚀剂的甲酸水溶液中的腐蚀失重进行测量,筛选出缓蚀效果较好的缓蚀剂。腐蚀失重结果见表 1。

表 1 20<sup>#</sup>钢在添加不同种类缓蚀剂的甲酸水溶液中的腐蚀失重

Table 1 Corrosion weight loss of 20<sup>#</sup> steel in formic acid solution added by different kinds of inhibitor

编号	缓蚀剂种类	平均失重/g
0	无缓蚀剂	0.012
1	平平加	0.023 2
2	邻二甲苯硫脲	0.019 4
3	苯甲酸钠	0.002
4	硫脲	0.004 7
5	六次甲基四胺	0.005 5
6	十二烷基磺酸钠	0.002
7	钼酸钠	0.028 3
8	三氧化二铝	0.013
9	多聚磷酸钠	0.015

与 0 号不添加任何缓蚀剂相比,在 pH = 2.5 的甲酸水溶液体系中分别添加缓蚀剂苯甲酸钠、硫脲、六次甲基四胺、十二烷基磺酸钠,腐蚀失重明显降低。

#### 2.1.2 缓蚀剂的复配

多种缓蚀剂配合使用比单一缓蚀剂缓蚀效果更佳,所以有必要进行复配。当缓蚀剂用量太少时作用不大,当达到一定“临界浓度”时缓蚀作用很快增加,当进一步加大缓蚀剂用量时,作用又受到限制<sup>[7]</sup>。通过 20<sup>#</sup>钢和镀锡钢板在 pH = 2.5 甲酸水溶液中的腐蚀失重的正交试验来确定复配缓蚀剂的影响主次因素以及最优用量,正交试验因素水平见表 2,组分与用量关系见表 3。

表 2 因素水平表

Table 2 Factors and levels graph

水平	因素			
	A 苯甲酸钠/g	B 硫脲/g	C 六次甲基四胺/g	D 十二烷基磺酸钠/g
1	0.1	0.09	0.18	0.1
2	0.3	0.12	0.27	0.3
3	0.5	0.15	0.36	0.5

表 3 不同组分数量与腐蚀失重的关系

Table 3 Relationship between the amount of different composition and corrosion weight loss

水平 试验号	因素				腐蚀量/mg	
	A	B	C	D	20 <sup>#</sup> 钢	镀锡钢板
1	1	1	1	1	2.8	3.6
2	1	2	2	2	1.4	1.9
3	1	3	3	3	3.1	3.4
4	2	1	2	3	2.8	2.6
5	2	2	3	1	2.5	2.3
6	2	3	1	2	3.2	2.8
7	3	1	3	2	2.6	3
8	3	2	1	3	3.3	2.7
9	3	3	2	1	3.6	2.1
K <sub>1</sub>	2.43	2.67	3.10	2.97		
K <sub>2</sub>	2.83	2.40	2.60	2.40		
K <sub>3</sub>	3.20	3.30	2.73	3.07		
极差	0.77	0.90	0.50	0.67	20 <sup>#</sup> 钢	
k <sub>1</sub>	2.97	3.07	3.03	3.00		
k <sub>2</sub>	2.90	2.30	2.20	2.57		
k <sub>3</sub>	2.60	2.77	2.90	2.90		
极差	0.37	0.77	0.83	0.43	镀锡钢板	

由表 3 极差分析可知,对于 20<sup>#</sup>钢影响顺序依次为硫脲、苯甲酸钠、十二烷基磺酸钠、六次甲基四胺,由于是腐蚀失重,所以数据越小越好,取 A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>;而对于镀锡钢板影响顺序为六次甲基四胺、硫脲、十二烷基磺酸钠、苯甲酸钠,同样腐蚀失重越小越好,取 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,综合两项指标取 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>。苯并三氮唑对有色金属有较好的缓蚀效果,因此,进一步考察苯并三氮唑对复配缓蚀体系的改善效果,如表 4 所示。

由表 4 可知,苯并三氮唑对缓蚀效果略有改善,从失重数据可以看出腐蚀失重均低于标准的允许值(20<sup>#</sup>钢: ±15mg; 镀锡钢板: ±5mg)。综合考虑对 4 种金属缓蚀效果较好的缓蚀剂组合为苯甲酸钠、硫脲、六次甲基四胺、十二烷基磺酸钠和苯并三

氮唑。

表 4 苯并三氮唑的影响

Table 4 The influence of 1, 2, 3-benzotriazole

材料	含苯并三氮唑时的腐蚀失重			不含苯并三氮唑的腐蚀失重		
	$m_1/g$	$m_2/g$	$\Delta m/g$	$m_1/g$	$m_2/g$	$\Delta m/g$
20 <sup>#</sup> 钢	3.231 7	3.227 6	0.004 1	3.323 4	3.318 5	0.004 9
	3.392 8	3.389 4	0.003 4	3.540 2	3.535 9	0.004 3
镀锡钢板	3.005 9	3.002 4	0.003 5	3.069 5	3.065 8	0.003 7
	3.033 3	3.030 9	0.002 4	3.000 8	2.997 3	0.003 5
LY12	2.514 8	2.514 7	0.000 1	2.523 9	2.522 4	0.001 5
	2.652 3	2.651 9	0.000 4	2.503 6	2.502 9	0.000 7
铝阳极化	1.396 7	1.396 3	0.000 4	1.324 9	1.324 2	0.000 7
	1.405 4	1.405 3	0.000 1	1.453 5	1.453 1	0.000 4

## 2.2 复配缓蚀剂的缓蚀效率测试

本文采用的方法为塔菲尔极化曲线法。当极化电位偏离自然腐蚀电位较远时,极化电位与极化电流密度可以表示为线性的对数关系:

$$E - E_k = -b_a \lg i_k + b_a \lg i_a$$

$$E_k - E = -b_c \lg i_k + b_c \lg i_c$$

在  $E-\lg i$  坐标(即半对数坐标)上的强极化区极化曲线呈线性关系,此即塔菲尔方程,该直线段称为塔菲尔直线。阳极和阴极塔菲尔直线应相交于自然腐蚀电位  $E_k$  处,此时  $i_a = i_c = i_k$ 。因此,从塔菲尔直线的交点或塔菲尔直线延伸到  $E_k$  处的交点,可以求出该体系的自然腐蚀电流密度<sup>[8]</sup>。

通过对 AIL4130、TC4、LY12、20<sup>#</sup>钢在 pH=2.5 时,未添加和添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中的塔菲尔曲线测量算出复配缓蚀剂对 4 种金属的缓蚀效率,所测塔菲尔曲线如图 2 所示。

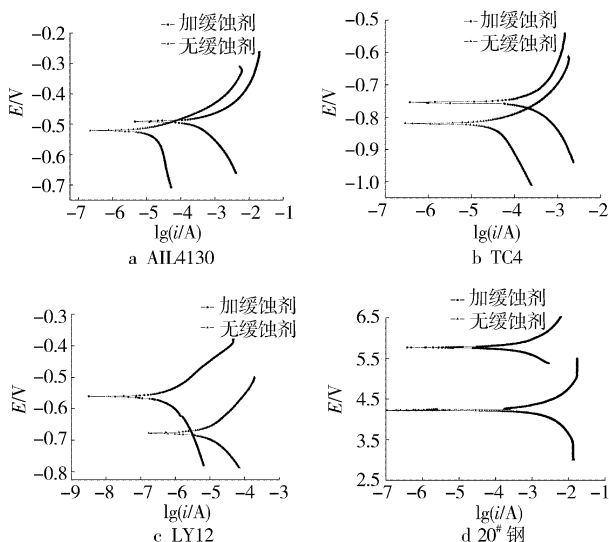


图 2 AIL4130、TC4、LY12、20<sup>#</sup>钢在未添加和

添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中的塔菲尔曲线

Figure 2 Tafel curves of AIL4130, TC4, LY12, and 20<sup>#</sup> steel

in formic acid solution before and after adding composite inhibitor

由图 2 可以看出 AIL4130、TC4、LY12 和 20<sup>#</sup>钢在添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中腐蚀电位明显得到提高,即与未添加缓蚀剂相比,更不易被腐蚀。添加了缓蚀剂后 4 种金属在甲酸水溶液中的腐蚀电流也都下降,数值如表 5 所示,表中还列出了

添加缓蚀剂前后的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ , 阳极塔菲尔斜率  $b_a$ , 阴极塔菲尔斜率  $b_c$  的变化及缓蚀效率。

表 5 AIL4130、TC4、LY12、20<sup>#</sup>钢在未添加和

添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中的腐蚀电化学参数

Table 5 Electrochemical parameters of AIL4130, TC4, LY12, and 20<sup>#</sup> steel in formic acid solution before and after adding composite inhibitor

金属材料		Al14130	TC4	LY12	20#钢
$i_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$i_{\text{corr}}$	0.780 3	0.792 7	0.010 2	0.203 6
	$i'_{\text{corr}}$	0.033 3	0.091 2	0.007 6	0.027 5
$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$E_{\text{corr}}$	-0.521	-0.819	-0.667	4.212
	$E'_{\text{corr}}$	-0.491	-0.788	-0.561	5.766
$b_a/\text{V}$	$b_a$	6.115	3.397	7.589	6.830
	$b'_a$	1.092	6.621	1.164	6.642
$-b_c/\text{V}$	$b_c$	5.883	4.806	5.110	4.913
	$b'_c$	1.947	4.152	4.519	5.647
缓蚀效率/%		95.73	88.49	92.47	86.49

注:  $i_{\text{corr}}$ 、 $E_{\text{corr}}$ 、 $b_a$ 、 $b_c$  为不添加缓蚀剂时电化学参数;  $i'_{\text{corr}}$ 、 $E'_{\text{corr}}$ 、 $b'_a$ 、 $b'_c$  为添加缓蚀剂后电化学参数。

由表 5 数据可以看出复配缓蚀剂在 pH=2.5 的甲酸水溶液中对 AIL4130、TC4、LY12、20<sup>#</sup>钢 4 种金属均有较佳的缓蚀效果,且缓蚀效率  $\eta$  可按下式求出:

$$\eta = 1 - i'_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$$

通过计算可得 AIL4130、TC4、LY12、20<sup>#</sup>钢的缓蚀效率分别为 95.73%、88.49%、92.47%、86.49%。

## 2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

20<sup>#</sup>钢在 pH=2.5 的甲酸水溶液及在加有复配缓蚀剂的甲酸水溶液中室温下浸泡 24h 后的表面形貌如图 3, 其中, 图 3a 为在不含缓蚀剂的表面形貌, 图 3b 为含缓蚀剂的表面形貌。

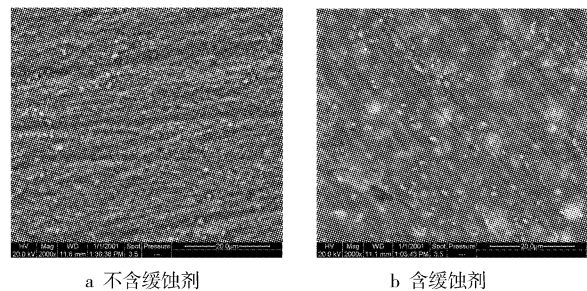


图 3 20<sup>#</sup>钢浸泡 24h 后的表面形貌 2 000 ×

Figure 3 Surface morphology of 20<sup>#</sup> steel after 24 hours immersion 2 000 ×

由图 3a、图 3b 比较可知: 在没有缓蚀剂的甲酸水溶液中, 20<sup>#</sup>钢表面出现的粗糙程度比较严重, 说明腐蚀程度比较深; 而 20<sup>#</sup>钢在加有复配缓蚀剂的甲酸水溶液中, 表面形成了 1 层致密的保护膜, 使金属基体的腐蚀程度大大降低。图 3a 中白色颗粒为金属基体的腐蚀产物; 图 3b 中白色小点为部分尚未溶解的缓蚀剂颗粒吸附在金属表面。

20<sup>#</sup>钢和 LY12 在 pH=2.5 时添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中浸泡 24h 后的点蚀情况见图 4。

图 4a 是 20<sup>#</sup>钢的 SEM 图像, 右下方标尺为 5.0  $\mu m$ ; 图 4b 是 LY12 的 SEM 图像, 右下方标尺为 10.0  $\mu m$ 。图 4a 和图 4b 的图像所选的蚀坑为各自所有区域中腐蚀最深处, 由图像可得其深 (下转第 81 页)

表面所取得的各种结果,但更为廉价、简单,尤其适用于形状复杂、大或重的工件的表面改性;2)它不仅适用于金属材料,也适用于高分子材料、陶瓷以及半导体材料的处理;3)等离子体浸没离子注入技术可被扩展到多种模式运行,如离子束混合、离子束增强沉积、类金刚石碳膜、高温注入等。随着对该技术研究的深入和与其它技术间的优势互补,等离子体浸没离子注入技术的独特优势将会得到更大的发挥,其工业应用前景十分乐观。

#### [参 考 文 献]

- [1] 陈勇军,史庆南,左孝青,等. 金属表面改性——离子注入技术的发展与应用[J]. 表面技术,2003,32(6):4-7
- [2] Bull S J. High-doses ion implantation of ceramics: benefits and limitations for tribology[J]. Journal of Materials Science, 1988, 23:4 217-4 230
- [3] 汤宝寅. 等离子体源离子注入(1)原理与技术[J]. 物理,1994,23(1):41-45
- [4] 汤宝寅. 等离子体源离子注入(2)技术扩展及初步研究结果[J]. 物理,1994,23(2):106-111
- [5] Conrad J R, Radtke J L, Dodd P A, et al. Plasma source ion implantation technique for surface modification of metals [J]. Journal Applied Physics, 1987, 62:4 591-4 596
- [6] Conrad J R. Sheath thickness and potential profiles of ion-matrix sheaths for cylindrical and spherical electrodes [J]. Journal Applied Physics, 1987, 62(3):777-779
- [7] 胡海天. 用等离子体源离子注入法提高金属表面耐腐蚀性[J].

- 材料保护,1995,28(2):26-28
- [8] 陈英方,吴知非,施芸城,等. 等离子体源离子束混合注入对金属表面改性的研究[J]. 科学通报,1994,39(3):281-283
- [9] 汤宝寅,曾照明. 9Cr18 轴承钢的金属离子加氮离子复合注入处理新工艺[J]. 中国表面工程,2000,13(4):24-28
- [10] 赵青,耿漫. 等离子体浸没离子注入(PⅢ)技术在现代材料表面改性中的应用及发展[J]. 真空,2000,(1):40-43
- [11] 陈惠敏. 涤纶帘子线的等离子体改性[J]. 表面技术,2003,32(4):57-59
- [12] Wu zhifei, Shi yuncheng, Chen huimin, et al. Plasma ion implantation of polyimide film in improving conductivity[J]. Chinese Science Bulletin, 1993, 38(6):510-513
- [13] 吴知非,施芸城,陈惠敏,等. 等离子体源离子注入高聚物薄膜电性能的改变[J]. 科学通报,1992,37(13):1 232-1 234
- [14] 田修波,杨士勤. 等离子体浸没离子注入绝缘体材料的研究[J]. 核技术,2006,29(5):335-338
- [15] 吴美萍,何国兴,钟华,等. 等离子体浸没离子注入豌豆种子的表面形态研究[J]. 上海农学院学报,1997,15(3):182-185
- [16] 吴美萍,钟华,何国兴,等. 等离子体浸没离子注入豌豆种子的细胞学效应[J]. 上海农学院学报,1997,15(4):272-275
- [17] 黄楠,肖静. 等离子体离子注入钛基植入材料表面改性研究[A]. 第五届全国生物材料学术会议论文集[C]. 广州:中国生物医学工程学会,1994.76-79
- [18] 王浪平,王小峰,汤宝寅. 全方位离子注入与沉积技术及其工业机的研制[J]. 核技术,2007,30(12):983-986

(上接第9页)

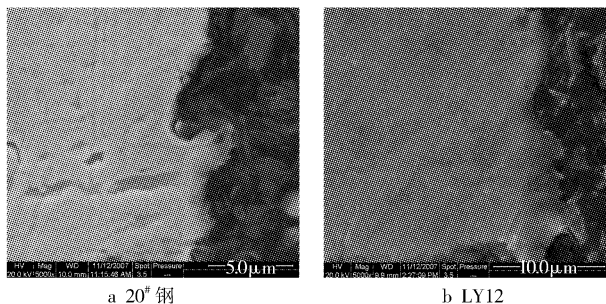


图4 20#钢和LY12 浸泡24h后的点蚀情况 5 000×

Figure 4 Pitting of 20# steel and LY12  
after 24 hours immersion 5 000×

度小于 $5.0\mu\text{m}$ ,更小于航空飞机上对金属材料腐蚀的相关标准(小于 $25\mu\text{m}$ )。

### 3 结 论

1) 针对飞机常用的金属材料,利用失重法筛选出缓蚀效果较好的单一缓蚀剂;通过正交试验对已筛选出的缓蚀剂的缓蚀作用能力先后顺序及最优配比作了分析,最终确定对20#钢,镀锌钢板等金属在 $\text{pH}=2.5$ 的甲酸水溶液中所选用的复配缓蚀剂体系,其组成为:苯甲酸钠、硫脲、六次甲基四胺、十二烷基磺酸钠、苯并三氮唑。在该缓蚀剂的酸性体系中,几种金属的失重量低于研究目标的允许值。

2) 通过测定4种金属在 $\text{pH}=2.5$ 时,未添加和添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中腐蚀极化曲线,计算出复配缓蚀剂的缓蚀效率,结果表明:通过添加缓蚀剂,可以大大降低甲酸水溶液对金属材料的腐蚀,其缓蚀效率分别为:AIL4130 95.73%;TC4 88.49%;LY12 92.47%;20#钢 86.49%。

3) 通过SEM观察,可以得知金属材料在 $\text{pH}=2.5$ 时添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中,浸泡24h后,其点蚀深度远低于飞机金属材料腐蚀允许量的相关标准,而且表面腐蚀程度大大降低。

#### [参 考 文 献]

- [1] (苏)安德罗波夫. 金属的缓蚀剂[M]. 徐俊培,陈明芳译. 北京:中国铁道出版社,1987.1-5
- [2] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.3-5
- [3] 熊金平,张海兵,左禹. 高效脱漆剂的制备和腐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰,2006,25(8):32-34
- [4] 蒋馥华,张萍. HCl 溶液中 N-十二烷基甘氨酸对低碳钢的缓蚀行为研究[J]. 表面技术,1996,25(2):7-10
- [5] 郭良生,黄霓裳. XM-404 海水介质缓蚀剂对钢铁的缓蚀作用[J]. 表面技术,1998,27(3):18-19
- [6] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京:北京航空学院出版社,1987.150-322
- [7] 范洪波. 新型缓蚀剂的合成与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.1-15,50-51
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社,2004.221-300