

# DETERMINACIÓN DE LA CORROSIÓN EN UN SISTEMA CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-SALMUERA-ACERO API 5L GRADO X65, UTILIZANDO UN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

**DARÍO Y. PEÑA B.**

*Ph.D en Corrosión*

*Profesor Asociado*

*Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales*

*Grupo de Investigaciones en Corrosión*

*Universidad Industrial de Santander*

*e-mail: dypena@uis.edu.co*

**SALVADOR A. DÍAZ S.**

*Ingeniero Químico*

*Grupo de Investigaciones en Corrosión*

*Universidad Industrial de Santander*

*e-mail: squell13@hotmail.com*

**PAOLA J. REYES G.**

*Ingeniera Química, Magister en Materiales.*

*Grupo de Investigaciones en Corrosión*

*Universidad Industrial de Santander*

*e-mail: pjulianitarg@hotmail.com*

*Fecha de recibido: 23/06/2010*

*Fecha de aprobación: 15/12/2010*

## RESUMEN

Por medio de las técnicas Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Extrapolación de Tafel, se evaluó la corrosión del acero API 5L grado X65 con un Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR), en una solución desaireada al 3% en peso de NaCl a 40 °C y a presión atmosférica. La dinámica de las pruebas fue controlada por el ECR con velocidades entre 0 y 3m/s, variando la concentración de la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, desde 0 a 8.34x10<sup>-3</sup>. Se calcularon los coeficientes de transferencia de masa de las especies H<sup>+</sup>, HS<sup>-</sup> y HCO<sup>3-</sup> y los esfuerzos de corte cerca de la interfase metal-líquido, empleando correlaciones experimentales aplicables para la geometría del ECR. Finalmente, se determinó la relación entre la velocidad de corrosión, los coeficientes de transferencia de masa y los esfuerzos de corte, con la velocidad de flujo de este sistema multifásico y la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>.

**PALABRAS CLAVE:** Corrosión tipo meseta, Velocidad de corrosión, ECR, Sistema multifásico CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-salmuera.

## ABSTRACT

By using Linear Polarization Resistance, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Tafel Extrapolation, the corrosion resistance of a carbon steel API 5L X65 degree was evaluated in the Rotating Cylinder Electrode (RCE), submerged in a 3%p NaCl solution deareated and 40 °C at atmospheric pressure. The dynamics of tests was controlled by the RCE with speeds between 0 and 3 m/s, and varying the H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> molar relation from 0 to 8.34x10<sup>-3</sup>. The mass transference coefficients of H<sup>+</sup>, HS<sup>-</sup> and HCO<sup>3-</sup> and the shear stress near the interface metal-liquid interface were determined, by using applicable experimental correlations for the geometry of RCE. Finally, correlations were determined which showed the relationship between the corrosion rate and the mass transference coefficients and shear stress, with the fluid flow of this multiphase system and the H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> molar ratio.

**KEY WORDS:** Corrosion type plateau, corrosion rate, ERC, CO<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>S- brine multiphase system.

## 1. INTRODUCCIÓN

La interacción del acero con los gases dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) produce la denominada corrosión “dulce” y “agria”, respectivamente. Aunque estos fenómenos son relativamente lentos, disminuyen la vida útil de los equipos, los accesorios y las tuberías, causando problemas de seguridad y convirtiendo a los procesos en un peligro latente [1].

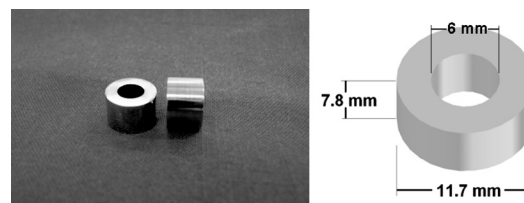
En esta investigación se evaluó la corrosión del acero API 5L grado X65 con un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) en salmuera con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . La determinación de la velocidad de corrosión a diferentes relaciones molares  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  y velocidades de flujo se realizó mediante tres técnicas electroquímicas: Resistencia a la polarización ( $R_p$ ), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y extrapolación de Tafel.

En los sistemas acero-agua- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$  a temperatura constante, el incremento de la velocidad de flujo aumenta la velocidad de corrosión, debido a que se inhibe la formación de capas protectoras de sulfuro y carbonato de hierro sobre la superficie del acero. Además, es de esperar que un incremento en la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  del sistema aumente la velocidad de corrosión, al reducir la formación de la capa estable de carbonato de hierro. Con la presente investigación se corroboraron estas hipótesis y se obtuvieron correlaciones para determinar la velocidad de corrosión, los coeficientes de transferencia de masa y esfuerzos de corte. Adicionalmente, se analizó la forma en que es corroído el acero bajo las condiciones de investigación.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El acero API 5L grado X65 se usa en tuberías que transportan gases amargos como es el caso del  $\text{H}_2\text{S}$ , y en tuberías que requieren alta resistencia a la corrosión. La composición química de este acero se determinó por medio de fluorescencia de rayos X por energía dispersa y su composición fue:  $0,22 \pm 0,13\%$  C,  $1,471 \pm 0,017\%$  Mn,  $0,011 \pm 0,005\%$  P,  $0,007 \pm 0,003\%$  S,  $0,466 \pm 0,019\%$  Si,  $0,235 \pm 0,007\%$  Cr,  $0,120 \pm 0,021\%$  Al y balance en Fe. La solución de salmuera para la experimentación, se preparó con cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) de grado analítico al 3% en agua destilada. A esta solución se le inyectaron los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  con diferentes concentraciones, y se mantuvo el sistema a una temperatura de trabajo de  $40^\circ\text{C}$ . El  $\text{NaCl}$  cumple la función de electrolito soporte y permite aumentar la conductividad del medio acuoso, más que intervenir en la reacción de corrosión.

Los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  son los agentes oxidantes en el sistema electroquímico y están combinados con  $\text{N}_2$ . Estos fueron burbujeados constantemente de tanques con 2000 psi de presión y 4 y 6  $\text{m}^3$  de volumen para  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2$  respectivamente. La solución electrolito fue desaireada previamente a la ejecución de cada uno de los ensayos por inyección de  $\text{N}_2$  analítico grado 5.0, y posteriormente saturada con los gases de estudio. Los electrodos de trabajo fueron cilindros con un agujero concéntrico, como se observa en la Figura 1, con un área superficial de  $2.867 \text{ cm}^2$ .



**Figura 1.** Geometría y dimensiones de los electrodos de trabajo de acero API 5L grado X65

Durante el desarrollo de la investigación se aseguró un caudal constante de burbujeo así como la distribución de las burbujas en la solución, la temperatura y la presión de trabajo. Para terminar de caracterizar el sistema fue importante incluir el pH, ya que este permite constatar la acidez del medio en el cual está sucediendo la oxidación del acero. El pH varía dependiendo de las concentraciones de los gases, entre 4,5 y 4,9. Teniendo en cuenta las variables de entrada, la velocidad lineal de flujo y la relación molar entre los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , se realizó un diseño de experimentos. Se consideró necesario repetir en forma aleatoria el 50% de las pruebas y se determinaron valores promedios para obtener cifras más confiables en los datos.

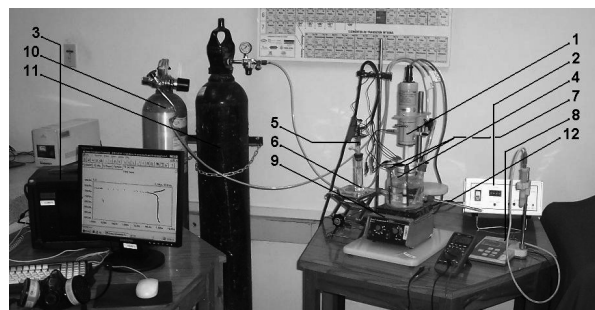
*Velocidad lineal de flujo (VLF):* Esta variable fue convertida de velocidad lineal (m/s) a *velocidad de rotación* (rpm) para aplicarla en el cilindro rotatorio. Para esto se tuvo en cuenta el radio externo promedio de todas las probetas utilizadas. Se consideraron 0, 1, 2 y 3 m/s como los valores de velocidad lineal de flujo a experimentar, haciendo referencia a los perfiles de velocidad encontrados en la proximidad de la superficie interna en las tuberías. No se consideraron valores mayores a 3 m/s, debido a la formación de vórtice en la celda electroquímica a estas condiciones, el cual inyecta aire a la solución y produce problemas de conductividad [2]. Así, los valores de 0, 1, 2 y 3 m/s se convirtieron en 0, 1504, 3008 y 4512 rpm respectivamente.

Relación molar entre CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S (RM): Para esta variable se tomó como base de cálculo 1 mol de CO<sub>2</sub>, es decir, la variable es Moles de H<sub>2</sub>S por mol de CO<sub>2</sub>. De acuerdo a la disposición de los gases en el laboratorio, se usaron las relaciones molares indicadas en la Tabla 1.

En el desarrollo de los ensayos electroquímicos se empleó una celda balón de vidrio para el montaje de tres electrodos (referencia, auxiliar y de trabajo) y un sistema de control en la variación de potencial y/o de la corriente (potenciostato/galvanostato). Se seleccionaron las técnicas de corriente directa Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) y Pendientes de Tafel, y también la técnica de corriente alterna Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), para calcular las velocidades de corrosión. En la Figura 2 se presentan la distribución física del montaje experimental empleado en el desarrollo de cada una de las pruebas.

**Tabla 1.** Relaciones molares entre CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S empleadas en las pruebas

Tanque No.	Composición			Relación molar H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> S [ppm]	CO <sub>2</sub> [%v/v]	N <sub>2</sub> [%v/v]	
1	0	4.9	Balance	0.0
2	5	5.0	Balance	1x10 <sup>-4</sup>
3	100	6.0	Balance	1.67 x10 <sup>-3</sup>
4	200	6.0	Balance	3.34 x10 <sup>-3</sup>
5	500	6.0	Balance	8.34 x10 <sup>-3</sup>



**Figura 2.** Montaje de los equipos, materiales y reactivos empleados en las pruebas electroquímicas: 1)ECR, 2) Controlador del ECR, 3)Potenciostato/Galvanostato, 4) Celda electroquímica, 5)Electrodo de referencia, 6) Luggin capilar; 7)Electrodos auxiliares, 8)pH-metro, 9)Placa de calentamiento, 10)Tanque de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y N<sub>2</sub>, 11)Tanque con N<sub>2</sub> analítico y 12)Termómetro

### 3. RESULTADOS

Para el cálculo de la velocidad de corrosión se tuvieron en cuenta los datos electroquímicos obtenidos a partir de las técnicas RPL y pendientes de Tafel, determinados mediante el análisis gráfico de las curvas resultantes de estos ensayos. En la Figura 3 se presentan los diagramas obtenidos a partir de las técnicas electroquímicas. Se determinaron las velocidades de corrosión cuyos valores variaron desde 41.55 mpy en el caso más leve (VLF: 0 m/s y RM: 0 moles de H<sub>2</sub>S por mol de CO<sub>2</sub>), hasta 638.34 mpy en el caso más corrosivo (VLF: 3 m/s y RM: 0.00834 moles de H<sub>2</sub>S por mol de CO<sub>2</sub>).

En forma general, se determinó una mayor densidad de corriente límite (*i<sub>L</sub>*) representada por el desplazamiento hacia la derecha de la zona catódica de la curva en las curvas Tafel, se obtuvo al aumentar la velocidad lineal de flujo, ver figura 3a.

En los diagramas de Nyquist de la Figura 3b, se observa que el comportamiento más resistivo fue para el sistema estático y el de mayor velocidad de corrosión el espectro correspondiente a 3 m/s. Se observan comportamientos inductivos en los diagramas trazados a 1, 2 y 3 m/s que se atribuyen a la adsorción de especies sobre la superficie tales como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>, las cuales actúan como precursoras de formación de películas de productos de corrosión compuestas por sulfuros y carbonatos de hierro.

En la figura 3c, se observa un aumento de la densidad de corriente límite al incrementar la velocidad lineal de flujo. La variación no fue constante en todo el rango de velocidades lineales de flujo, situación que puede ser atribuida a la formación de capas de carbonatos y sulfuros estables sobre la superficie del metal o a algún cambio en el mecanismo de corrosión al aumentar la velocidad lineal de flujo.

Una densidad de corriente límite mayor, determina que el proceso de corrosión en el sistema descrito es controlado por transferencia de masa. Para sistemas controlados por la transferencia de masa, el incremento de la velocidad de agitación (aumento de VLF), aumenta la densidad de corriente límite (*i<sub>L</sub>*) y por lo tanto, la velocidad de corrosión [3].

En la Figura 4 se puede observar que con el aumento de la relación molar se incrementa la velocidad de corrosión con la velocidad de flujo. Al incrementar la velocidad lineal de flujo de 0 a 1 m/s para los sistemas con relaciones molares: 0, 0.0001 y 0.00167 moles de

H<sub>2</sub>S por mol de CO<sub>2</sub>, la velocidad de corrosión en general se triplica; y para las relaciones molares: 0.00334 y 0.00834 la velocidad de corrosión se duplica. Esto indica que la capa poco compacta de sulfuros prevalece sobre la de carbonatos, y por lo tanto, la velocidad de corrosión se aumenta debido a su renovación parcial con el tiempo de exposición [4].

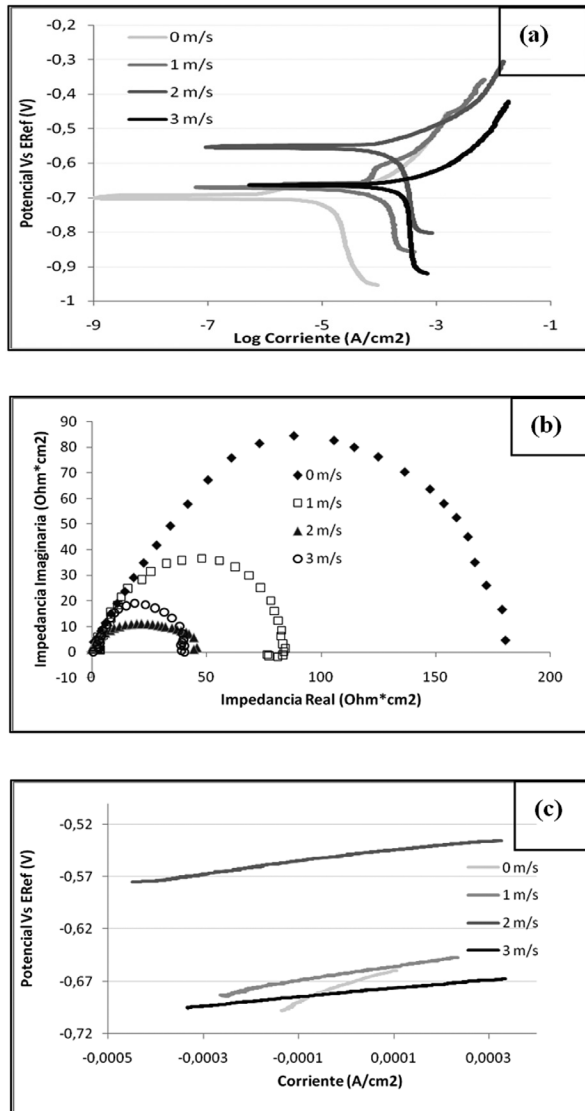


Figura 3. Resultados obtenidos con los ensayos electroquímicos para 0.00834 mol H<sub>2</sub>S/ mol CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades lineales de flujo: (a) Curvas Tafel, (b) Diagramas de Nyquist y (c) RPL

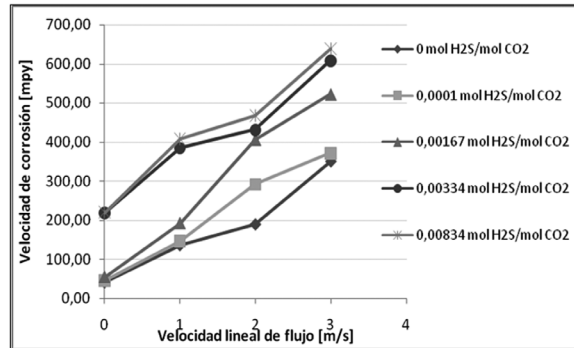


Figura 4. Efecto de la velocidad lineal de flujo sobre la velocidad de corrosión a diferentes relaciones molares H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>

En la Figura 5 se presenta el efecto de la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> sobre la velocidad de corrosión en condiciones estáticas (0 m/s). Cuando se duplica la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> de 0.00167 a 0.00334 moles H<sub>2</sub>S/mol CO<sub>2</sub>, el acero experimenta un fuerte incremento en la velocidad de corrosión, de un orden de cuatro veces mayor, lo que permite observar que a estas condiciones de prueba el proceso corrosivo es controlado por el H<sub>2</sub>S; en este caso debido a la posible formación de capas de sulfuro de hierro. Ahora, un cambio en la relación de 0 a 0.0001 y de 0.0001 a 0.00167 moles H<sub>2</sub>S/mol CO<sub>2</sub>; produce un aumento de la velocidad de corrosión bajo: alrededor de 3 y 9 mpy respectivamente; lo que evidencia que el proceso corrosivo en estas condiciones es aún controlado por el CO<sub>2</sub>, formándose en la superficie metálica posibles capas de carbonatos de hierro sobre las cuales el H<sub>2</sub>S ejerce poca influencia.

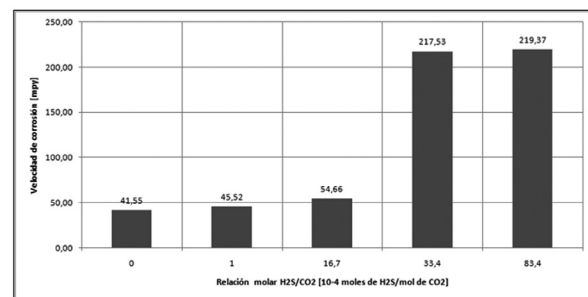


Figura 5. Efecto de la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> sobre la velocidad de corrosión en condiciones estáticas

Sin embargo, al cambiar la relación molar de 0.00334 a 0.00834 H<sub>2</sub>S/mol CO<sub>2</sub>, la velocidad de corrosión cambia en sólo 2 mpy, que teniendo en cuenta los factores de error, se puede decir que el aumento en la concentración del H<sub>2</sub>S no influyó en la velocidad de corrosión.

En la Figura 6 se presenta un gráfico del efecto de la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> sobre la velocidad de corrosión a diferentes velocidades lineales de flujo. De acuerdo con los resultados obtenidos, en general, el aumento de la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> produce un incremento en la velocidad de corrosión al mantener la velocidad lineal de flujo constante, como se observa en las Figuras 5 y

6. Sin embargo, con el incremento de la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, la velocidad de corrosión no aumentó en la misma proporción. Los esfuerzos de corte (Tw) fueron calculados de acuerdo a la ecuación de Silverman [5], cuyos valores correspondientes a las velocidades lineales de 0, 1, 2 y 3 [m/s] fueron: 0, 1.992, 6.246 y 12.444 [Pa], respectivamente.

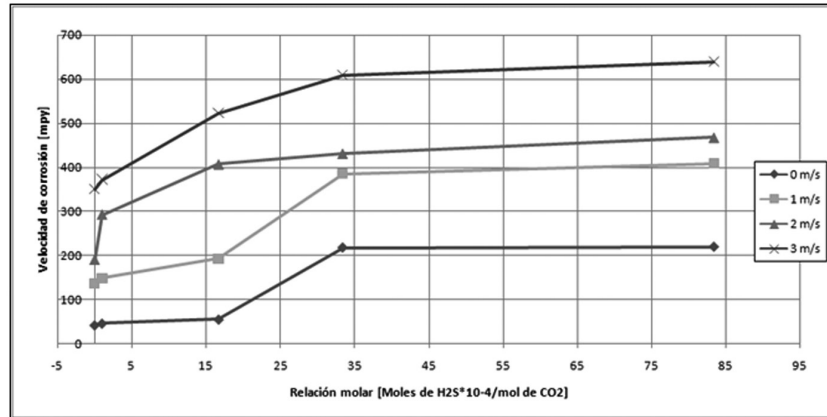


Figura 6. Efecto de la relación molar H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> sobre la velocidad de corrosión a diferentes velocidades lineales de flujo

El mayor valor de esfuerzo de corte se obtuvo a velocidades de 3 m/s, es decir, con el aumento de la velocidad lineal de flujo se incrementa el esfuerzo de corte que ejerce la solución sobre la superficie metálica, facilitando un mejor transporte de las especies reactantes y la remoción de capas producto de la corrosión; lo que en general favorece el proceso corrosivo.

Los coeficientes de transferencia de masa se calcularon para las especies HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>, debido a la importancia de estos iones en la formación de los productos de corrosión. Las correlaciones utilizadas fueron tomadas de la literatura para un ECR [6] [7] [8].

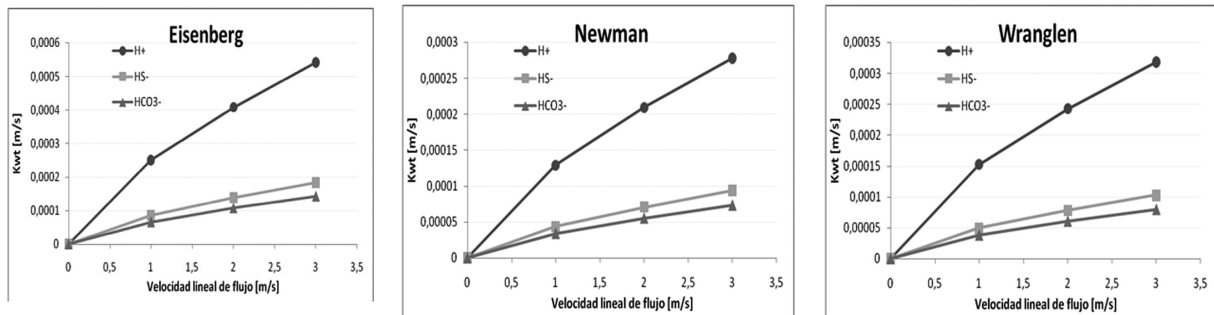


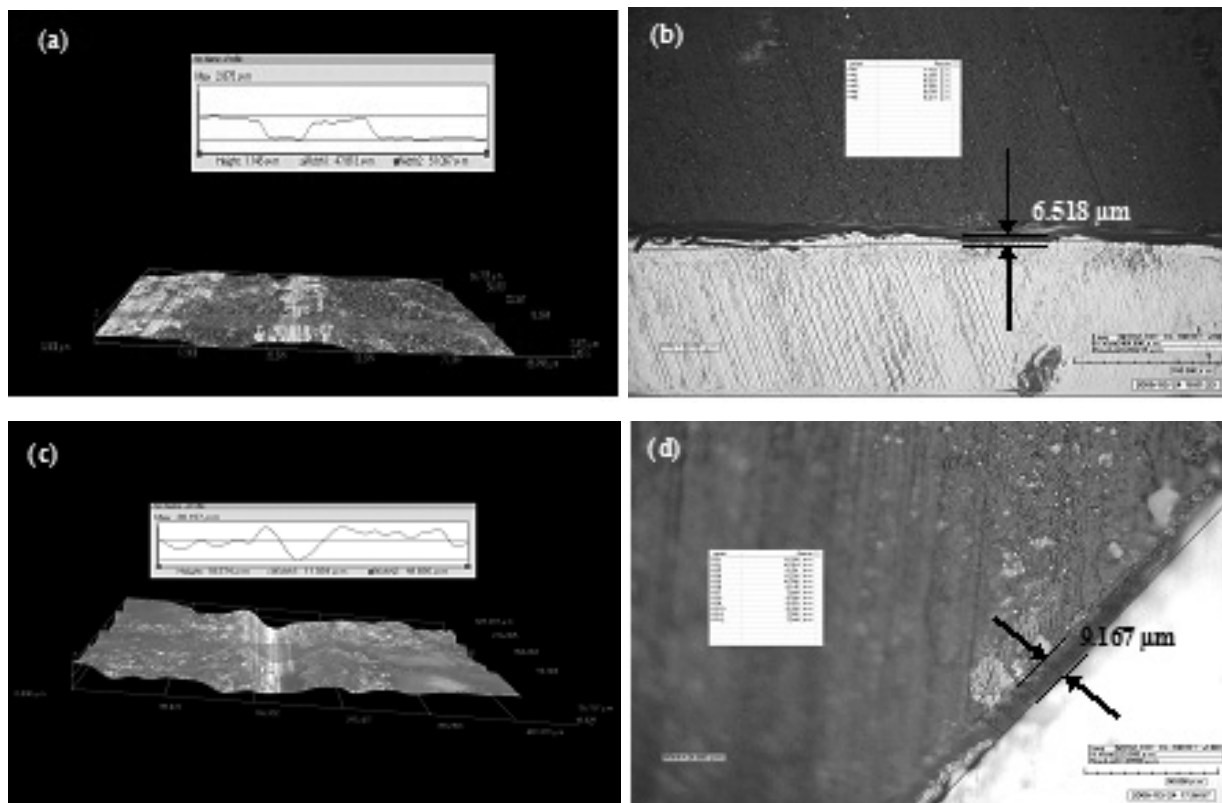
Figura 7. Efecto de la velocidad lineal de flujo sobre el coeficiente de transferencia de masa para las especies HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>, según correlaciones de Eisenberg [7] (a), Newman [8] (b) y Wranglen [9] (c).

Los resultados reflejan que el H<sup>+</sup> es la especie con el coeficiente de transferencia de masa más alto en cada una de las condiciones prueba, resultado que coincide con una investigación previa [10]; estableciéndose que esta especie presenta la mayor facilidad de difusión desde el seno de la solución hasta la superficie metálica [11].

En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos a partir de las tres correlaciones calculadas y se observa que existe un incremento del coeficiente de transferencia de masa de cada una de las especies estudiadas con la velocidad lineal de flujo. Las correlaciones recomendadas por Sarmiento [5], no son

función de la concentración de las especies disueltas por lo que no puede inferirse una relación directa entre la relación molar  $H_2S/CO_2$  y el valor de los coeficientes de transferencia de masa calculados experimentalmente.

En la Figura 8 se presentan imágenes tomadas por microscopía óptica de la superficie metálica corroída con VLF de 3 m/s a relaciones molares de  $H_2S/CO_2$  de 0 y 0.00834.



**Figura 8.** Micrografías ópticas bifocal 3D de la superficie metálica corroída a VLF de 3 m/s y relaciones molares  $H_2S/CO_2$  de 0 (a y b) y 0.00834 (c y d). Reconstrucción 3D de la vista lateral a 3500X (a y c) y del corte transversal a 700X (b y d)

A partir de los resultados obtenidos se podría concluir que el proceso de corrosión se desarrolla de la siguiente manera: Sin  $H_2S$  en la mezcla de gases, es decir, cuando la relación molar  $H_2S/CO_2$  es 0 moles de  $H_2S$  por mol de  $CO_2$ , durante el tiempo transcurrido en las pruebas y a una velocidad lineal de flujo de 3 m/s; la superficie del metal se deteriora con una corrosión localizada, que al retirar el material férrico deja hendiduras del orden de  $2.875 \mu m$  de profundidad. Esta longitud se determinó con el promedio de las magnitudes de profundidades presentadas en la Figura 8b. Sobre la superficie de estas hendiduras se establece una capa protectora, compuesta posiblemente de carbonatos de hierro. En presencia de  $H_2S$ , cuando la relación molar  $H_2S/CO_2$  es igual a 0.00834 moles de  $H_2S$  por mol de  $CO_2$ , y a una VLF de 3 m/s, sobre la superficie metálica se presenta una corrosión más uniforme; corrosión tipo meseta, la cual genera una capa protectora más uniforme que en el caso anterior, posiblemente conformada por sulfuros de

hierro y con espesor de más de  $9.167 \mu m$ , el cual fue determinado por el cálculo del valor promedio de los valores presentados en la Figura 8d.

#### 4. CONCLUSIONES

Se determinó y cuantificó el efecto directamente proporcional de las variables, velocidad lineal de flujo [0 – 3 m/s] y relación molar  $H_2S/CO_2$  [0 – 0.00834 moles de  $H_2S$ /mol de  $CO_2$ ] sobre la velocidad de corrosión del acero API 5L grado X65, para cada una de las condiciones evaluadas en la simulación en electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

Mediante el uso de expresiones reportadas en la literatura para el ECR, se determinaron los coeficientes de transferencia de masa y los esfuerzos de corte presentes en el sistema acero API 5L grado X65-agua-cloruro de sodio- $CO_2$ - $H_2S$ , a partir de los resultados

obtenidos experimentalmente en cada una de las condiciones evaluadas.

Se presentó corrosión localizada tipo meseta para el sistema estudiado, que aumenta su uniformidad en la superficie del acero a medida que incrementa la concentración de H<sub>2</sub>S.

## 5. REFERENCIAS

- [1] M.B. Kermani, and D. Harrop, “The Impact of Corrosion in the Oil and Gas Industry”. SPE Production & Facilities, vol. 11, No. 3, August 1996, pp. 186-190.
- [2] M.J. Bilson and K. Bremhorst, “Comparison of turbulent scalar transport in a pipe and a rotating cylinder”, Third International conference on CFD in the minerals and process industries CSIRO, Melbourne, Australia, 10-12 December, 2003, pp 493-498.
- [3] Suárez Santoyo, M.T. “Influencia de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa, en la corrosión en el sistema oxígeno-agua-cloruro de sodio y acero al carbono”, [Tesis de Maestría]. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander, 2004.
- [4] D. Peña, R. Pedraza, C. Vásquez, “Corrosion evaluation of an AISI-SAE 1020 steel under conditions of brine-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S multiphase flow”. Revista Ingeniería y Desarrollo, No. 27, 2010, pp 187-213.
- [5] E. Dayalan, F.D. Moraes, S.A Shadley and E.F. Rybick, “CO<sub>2</sub> corrosion prediction in pipe flow under FeCO<sub>3</sub> scale-forming conditions”. Corrosion NACE International, paper 5, March 1998.
- [6] Sarmiento Klapper, H. Evaluación de la corrosión del sistema: acero al carbono-oxígeno-agua y cloruro de sodio, mediante el uso del electrodo de cilindro rotatorio, [Tesis de pregrado]. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander, 2003.
- [7] M. Eisenberg, C.W. Tobias and C.R. Wilke, “Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes”. Journal of Electrochemistry Society, vol. 101, No. 6, 1954, pp.306-320.
- [8] J. Newman, “Engineering design of electrochemical systems”. Ind. Eng. Chemical, vol. 60, No.4, 1968, pp.12-27.
- [9] Wranglen, G. Berendson, J. y Karlberg, G; Physicochemical Hydrodynamics; D. B. Spalding, ed. Billing & Sons, Ltd., London, England, 1977, p. 93
- [10] Rey, S.N. Evaluación de la corrosión de un acero AISI SAE 1020 en un flujo multifásico salmuera-aceite mineral-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, por medio de un simulador de flujo, [Tesis de Maestría]. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [11] S. Arzola, J. Mendoza, R. Durán, J. Genesca, “Cathodic kinetics of API X70 pipeline steel corrosion in H<sub>2</sub>S containing solutions under turbulent flow conditions”. Corrosion Engineering, Science and technology, vol. 41, No. 4, 2006, pp. 321-327.