

FORMAÇÃO DE PASTILHAS DIAMANTADAS COM CAMADAS DUPLAS DESTINADAS À PERFURAÇÃO DE ROCHAS¹

Rômulo Crespo Tardim²
Guerold Sergueevitch Bobrovitchii³
Ana Lúcia Diegues Skury⁴
Marcello Filgueira⁴

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sobre a possibilidade de obtenção de pastilhas diamantadas com camadas duplas (PDCD) através do método inovador de sinterização simultânea de ambas as camadas. A possibilidade da obtenção de pastilhas deste tipo será testada através da sinterização de uma camada diamantada sobre um substrato de metal duro (WC+15p.%Co) sob condições de pressão entre 5,0 GPa e 6,5 GPa e temperaturas de 1.400 °C e 1.600 °C. Os parâmetros de sinterização foram impostos de maneira simples ou com pré-sinterização. A formação da camada cortante se dá pela impregnação do esqueleto de cristais de diamante com a solução líquida Co+W oriunda do substrato. As amostras obtidas foram caracterizadas pelos ensaios de microdureza, resistência ao desgaste, densificação e inspeção por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que existe possibilidade de obtenção de pastilhas de qualidade adequada, sinterizando ambos os materiais, diamante e metal duro, a partir do pó. Os melhores resultados apresentaram massa específica aparente de 12,15 g/cm³, microdureza de 1421 HV, e maior resistência ao desgaste para a pastilha sinterizada à pressão de 6,5 GPa, 1.600 °C, com pré-sinterização.

Palavras-chave: Compósito diamantado; Pastilhas diamantadas com camadas duplas; Propriedades; Desgaste.

THE FORMATION OF DUAL BITS FOR ROCK DRILLING INDUSTRY

Abstract

The present work comprises a study about the possibility of obtaining dual bit diamond inserts through the novel method of sintering both layers at the same time. The possibility of obtainment of dual bit inserts is to be tested through the sintering of a diamond layer (table) over a hard metal support (WC+15w.%Co) under conditions of 5.0 and 6.5 GPa of pressure and 1400 to 1600° C of temperature. The sintering conditions were imposed in two ways: directly or with pre-heating and pre-sintering. The samples were tested by measuring microhardness, wear resistance coefficient, densification, and SEM. The results of the tests have shown the possibility of obtaining good quality inserts by sintering both layers of compacted powder.

Key words: Diamond composite; Dual bits; Properties; Wear.

¹ Contribuição técnica ao 64 ° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. CEP 28013-600.

³ Professor Emérito do SMSD/LAMAV – UENF.

⁴ Professor Associado do SMSD/LAMAV – UENF.

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais tendências para o desenvolvimento de novos materiais policristalinos diamantados de alta eficiência aponta no sentido da otimização da tecnologia de sinterização das pastilhas diamantadas com camadas duplas (PDCD), conhecidas também como cortadores policristalinos diamantados (*Polycrystalline Diamond Cutters* - PDC).

O surgimento das PDCD como substituição dos diamantes naturais, há quase 30 anos, significou um avanço significativo na indústria de exploração de óleo e gás.⁽¹⁾ Em outras áreas, onde também são necessárias ferramentas especiais para perfuração de formações rochosas específicas, a aplicação das PDCD se tornou padrão preferencial.⁽²⁾ As brocas rotativas equipadas com pastilhas deste tipo contabilizam a parcela majoritária da quilometragem total de rocha perfurada no mundo,⁽³⁾ e sua aplicação ainda está em franco avanço. Este sucesso é mérito das altas taxas de penetração, longa vida útil e simplicidade, proporcionadas pelas pastilhas. A demanda industrial aumenta ainda mais no setor da metal-mecânica para usinagem de objetos de metais e cerâmicas de materiais não-ferrosos. O aumento na produção destas pastilhas tomou uma importância tal que hoje representa a principal classe de produtos comercializados pelas empresas mundialmente líderes no ramo de pastilhas para perfuração,^(3,4) fabricantes das pastilhas conhecidas como Stratopax, Compax, Syndite.

As PDCD consistem de duas camadas sinterizadas a altas pressões na ordem de 6 GPa a 8 GPa, e altas temperaturas na ordem de 1.400°C a 1.800°C. Sua configuração apresenta uma fina camada diamantada aderida sobre um suporte de carbetto cementado (mais comumente carbetto de tungstênio e cobalto). A camada diamantada é composta por cristais de diamante ligados pela infiltração da solução líquida Co-W, oriunda do substrato. Esta solução desempenha o papel de ligante no processo de sinterização por altas pressões e altas temperaturas.⁽⁵⁾ O compósito resultante é dotado de propriedades únicas porque alia elevada dureza e resistência ao desgaste do diamante na face cortante, com alta tenacidade do carbetto de tungstênio-cobalto (WC+Co) que provê suporte à camada diamantada.

As condições tecnológicas de fixação das pastilhas nas ferramentas de perfuração e as condições de operação formam o cenário com a questão a ser resolvida em que o desenvolvimento de um compósito duplo com carbetto cementado carregado com diamante apresenta a combinação vantajosa de alta resistência ao desgaste e alta estabilidade térmica.

Dados já publicados^(6,7) apontaram para a possibilidade de formar um compósito pela impregnação da camada diamantada por uma frente liquefeita de cobalto. Tal processo foi conduzido à pressão de 5 GPa, e à temperatura relativamente baixa de 1250°C, levando à fixação da camada diamantada no substrato.

Muitos trabalhos científicos notaram que a adesão do diamante com a matriz-ligante é muito importante para a eficiência da utilização. Nos últimos anos foi dada atenção à razão da instabilidade da adesão entre a camada diamantada e o substrato.

A tecnologia atual adotada pela indústria consiste na sinterização deste tipo de pastilha a partir de um substrato de metal duro já sinterizado sobre o qual é depositado o pó de diamante. Ao submeter o conjunto às condições de altas pressões, altas temperaturas e tempo adequados, o cobalto do substrato ascende, infiltra no esqueleto de diamantes, e assim ocorre a sinterização. Um artifício também válido, nesse caso, é

a deposição de uma camada de pó de cobalto sobre o pó de diamante. Entretanto, em ambos os casos existem particularidades que depreciam a qualidade das pastilhas obtidas. Uma delas é a incerteza quanto ao grau de penetração do cobalto líquido, podendo não haver sinterização completa. Outro inconveniente ocorre durante a compactação a frio (primeira etapa do processo de sinterização): os grãos de diamante imediatamente em contato com o substrato rígido de metal duro são pulverizados pelo surgimento de altas tensões que surgem nas arestas. Este micropó de diamante localizado na região de contato entre os dois materiais causa o entupimento dos poros e capilares pelos quais o cobalto líquido migraria na etapa seguinte, quando há aquecimento. Novamente a sinterização é prejudicada e isto pode ocasionar má adesão da camada diamantada ao substrato.

O arranjo característico das pastilhas diamantadas com camadas duplas, ou seja, uma camada diamantada sobre um substrato de metal duro, trás consigo outra particularidade indesejada. Como o diamante e o metal duro possuem coeficientes de expansão térmica diferentes, sua retração durante o resfriamento seguinte à sinterização gera altas tensões térmicas residuais. Adicionalmente, o processo de corte também imprime tensões radiais na pastilha. Comercialmente este ponto fraco é amenizado por perfis rebuscados usinados na interface das camadas, o que seria um artifício mecânico para aumento da força de adesão entre as camadas.

No presente trabalho, pretende-se analisar a possibilidade de sinterizar pastilhas diamantadas com camadas duplas através de um novo método: a sinterização simultânea das duas camadas a partir dos pós. A possibilidade de resultados positivos para esta tentativa inovadora está atrelada a uma série de vantagens: eliminação da pulverização dos cristais de diamante na superfície do substrato duro; maior adesão entre as camadas, pelas melhores condições de infiltração de cobalto e a leve indentação dos cristais no pó de metal duro compactado durante a compressão a frio; e provável redução no custo e no tempo de obtenção das pastilhas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Nos estudos foram utilizados os diamantes obtidos na UENF com granulometria 40/28 μm . O substrato de metal duro foi composto por pó de WC com granulometria de 5 μm a 7,5 μm , pó de cobalto com granulometria 50/40 μm , formando a composição WC+15p.%Co. A homogeneização foi realizada em um misturador rotativo universal durante 30 min, e em seguida pesadas as doses usando a balança analítica. Logo depois, as amostras foram sujeitas à pré-compactação com pressão de 800 MPa. Os pré-compactos foram obtidos no formato cilíndrico com 5 mm de diâmetro e 4,5 mm de altura. A adição de diamante foi feita de maneira a formar uma camada de pó bulk com 0,5 mm de altura. A sinterização via alta pressão e alta temperatura foi realizada em um dispositivo de alta pressão (DAP) tipo bigorna toroidal com concavidade de 13,5 mm de diâmetro.⁽⁸⁾ A Figura 1 apresenta os esquemas do dispositivo de alta pressão e do arranjo da célula reativa. Os parâmetros utilizados foram pressões de 5,0 GPa e 6,5 GPa, temperaturas de 1.400°C e 1.600°C, e tempo de 60 s. As amostras que sofreram pré-sinterização também foram submetidas a pressões de 4,0 GPa e temperatura de 700°C por 30 s.

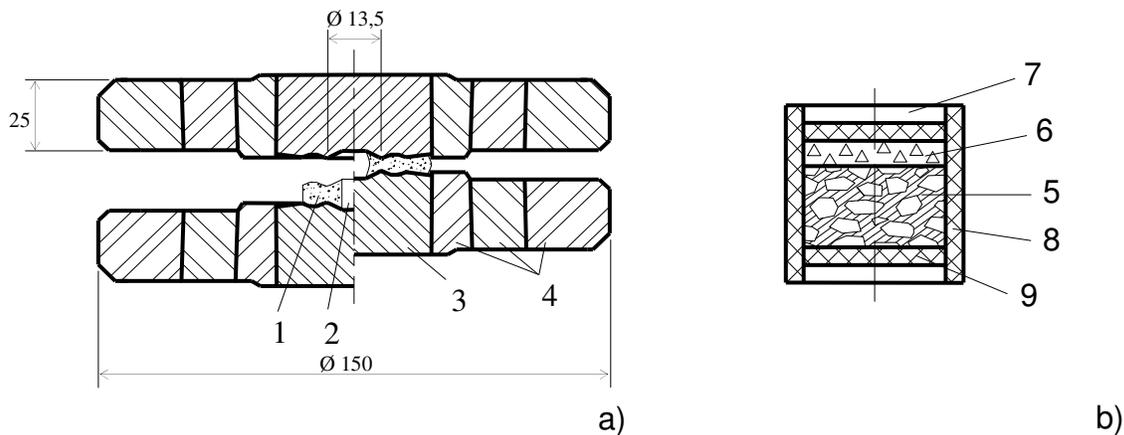


Figura 1. Esquemas: a) Dispositivo de alta pressão tipo bigorna toroidal com concavidade central de 13,5 mm de diâmetro: 1 – cápsula deformável; 2 – célula reativa; 3 – bigorna; 4 – anéis do cintamento. b) Arranjo da célula reativa: 5 – WC+15p.%Co; 6 – pó de diamante; 7 – tampa de calcita; 8 – tubo aquecedor de grafite; 9 – tampa de grafite.

Antes do processo de sinterização, o DAP junto com a cápsula montada (Figura 1) foram calibrados na prensa de 630 toneladas de força em função da pressão, $p_2=f(p_1)$, e temperatura, $T=f(I)$ ou $T=f(W)$; onde p_2 – pressão na câmara de compressão do DAP, p_1 – pressão no cilindro principal da prensa, T – temperatura dentro da célula reativa, I ou W – corrente ou potência elétrica do aquecimento. A metodologia utilizada corresponde à apresentada por Bobrovnichii et al.⁽⁹⁾

Na Tabela 1 é mostrada a discriminação entre as amostras em conformidade com os parâmetros de sinterização.

Tabela 1. Parâmetros de sinterização das amostras

Nº	Pré-sinterização			Sinterização		
	Pressão, GPa	Temperatura, °C	Tempo, s	Pressão, GPa	Temperatura, °C	Tempo, s
1	-	-	-	5,0	1400	60
2	-	-	-	6,5	1400	60
3	-	-	-	5,0	1600	60
4	-	-	-	6,5	1600	60
5	4,0	700	30	5,0	1400	60
6	4,0	700	30	6,5	1400	60
7	4,0	700	30	5,0	1600	60
8	4,0	700	30	6,5	1600	60

Depois da sinterização as amostras foram removidas da cápsula deformada e limpas mecanicamente.

A massa específica aparente foi medida através do método de Arquimedes. Os ensaios de microdureza foram realizados no microdurômetro HMV (Shimadzu) com carga de 9,8 N, somente nos topos do substrato de metal duro.

A avaliação do desgaste foi realizada no abrasímetro montado em uma politriz (Arotec) adaptada durante a rolagem de um rebolo de carborundum a 50 rpm com aplicação de uma carga de 10 N e refrigeração à água. As amostras foram fixadas

formando um ângulo de saída de 11°, sendo a camada diamantada o gume. O regime de avaliação durou 15 min para todas as amostras, e o índice de desgaste foi determinado pela diferença de massa antes e depois do ensaio. A medição da massa foi realizada na balança analítica BG200 com precisão de 0,1 µg (GEHAKA).

A superfície gerada no desgaste foi examinada pela microscopia eletrônica de varredura no MEV modelo SSX-550 (Shimadzu).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cada uma das amostras obtidas foi observada e suas peculiaridades mais importantes são descritas abaixo:

1: Amostra com pouca irregularidade geométrica.

2: Estricção de 11,6%; concavidade do topo diamantado de 0,25 mm.

3: Estricção desprezível; topos planos.

4: Estricção de 14%; concavidade no topo diamantado de 0,10 mm; estria orbital a 2/3 da altura da amostra.

5: Estricção de 10%; superfície diamantada com pouca concavidade, mas irregular; superfície lateral limpa.

6: Estricção de 9,5%; concavidade do topo diamantado de 0,15 mm; imperfeições significativas na lateral, tais como estrias esparsas e depressões.

7: Estricção de 10,5%; concavidade da camada diamantada de 0,2 mm; estria orbital à metade da altura da amostra.

8: Estricção de 9,6%; concavidade da camada diamantada de 0,2 mm; estria orbital a 2/3 da altura da amostra.

A estricção do corpo das amostras, definida como sendo a diminuição relativa do menor diâmetro da amostra (a cerca de metade da altura) em relação ao diâmetro da camada diamantada (maior diâmetro de toda a amostra), é causada por três principais fatores. Um deles é a penetração de cobalto originado do substrato em direção à camada diamantada. Isto por si só já provoca um déficit de massa logo abaixo da camada diamantada. Outro ponto está ligado com a questão dos diferentes coeficientes de compressibilidade e expansão térmica dos materiais carbetos de tungstênio e diamante. Com o resfriamento da amostra logo após a sinterização, o carbetos de tungstênio contrai mais que o diamante, chagando a gerar um degrau na transição entre as duplas, fruto de tensões térmicas residuais. Por último, a estricção é atribuída a um fator intrínseco deste tipo de dispositivo de alta pressão. As amostras tratadas pelos dispositivos tipo Bigorna toroidal com concavidade apresentam estricção como sendo uma função da densidade da massa contida na célula reativa. Quanto menos denso o conteúdo, maior estricção será gerada. Como durante a preparação da célula reativa o diamante é colocado na forma bulk ou livre, sua densidade é baixa.

A depressão ou concavidade no topo diamantado também tem fundamentos na distribuição térmica da célula reativa. Como a periferia diametral é mais aquecida por estar mais próxima do tubo aquecedor, as condições para infiltração do cobalto são mais favoráveis. Com isso, um volume maior de diamante é aderido ao substrato. Na região central (região de condições menos favoráveis) foi observada uma tendência de que alguma massa de diamante não ficasse aderida e fosse perdida.

Portanto, sob o aspecto da densificação das amostras, a utilização da pressão intermediária (6,5 GPa) é favorável, já que uma estricção acentuada tende a indicar

uma amostra mais densa. Por outro lado, as amostras com menos estrição (5,0 GPa) sofrem menos de tensões residuais. Estas afirmações poderão ou não ser corroboradas na análise da massa específica.

A massa específica aparente (MEA) das PDCD produzidas foi calculada pelo método do peso hidrostático, conhecido também como método de Arquimedes. A Tabela 2 apresenta os valores.

Tabela 2. Massa específica aparente das amostras produzidas

Amostra	MEA (g/cm ³)	Amostra	MEA (g/cm ³)
1	12,1500	5	13,7442
2	12,3250	6	12,3171
3	12,3750	7	12,8421
4	12,7180	8	12,4878

A análise da Tabela 2 permite concluir que, em geral, a utilização de pressões mais elevadas é mais vantajosa. É preciso levar em conta dois fatores: quanto maior o grau de densificação do substrato, melhor será a qualidade do PDCD; mesmo que a amostras apresentem uma baixa massa específica, isto não necessariamente indica baixa qualidade, mas sim que a amostra possui mais diamante aderido. Sabe-se que pressões mais altas proporcionam maior densificação de corpos de metal duro. Portanto, é sabido que as PDCD sinterizadas à pressões mais altas possuem substratos bem densificados. A diminuição da massa específica de 8 em relação a 7, por exemplo, é sinal de que houve adesão de uma quantidade substancial de diamante.

Devido à elevada dureza do diamante e à fragilidade da camada diamantada, os ensaios de microdureza foram conduzidos somente nos topos de metal duro das amostras, já que o topo diamantado oferece risco de danificação do indentador e a fratura da camada diamantada impossibilitaria a medição das diagonais da indentação. Na Tabela 3, estes resultados podem ser observados.

Tabela 3. Microdureza Vickers dos topos de metal duro das amostras

Amostra	Microdureza (HV)	Amostra	Microdureza (HV)
1	360	5	645
2	789	6	1046
3	290	7	1001
4	918	8	1177

A Tabela 3 mostra explicitamente que os parâmetros de sinterização têm papel fundamental no valor da microdureza das amostras produzidas. A aplicação de 6,5 GPa ao invés de 5,0 GPa significou, no caso das amostras 3 e 4, um aumento de 316% no valor da microdureza, sendo que as duas foram submetidas à mesma temperatura e ao mesmo tipo de diagrama de controle.

Temperaturas mais altas, bem como a aplicação de pré-aquecimento e pré-compactação também influenciam positivamente neste aspecto.

O ensaio de desgaste é de suma importância, pois ele é o que mais se aproxima da realidade da aplicação das pastilhas. Para análise deste parâmetro foi determinado um índice de desgaste para as PDCD estudadas. A Tabela 4 contém os dados referentes a este ensaio.

Tabela 4. Índices de desgaste das amostras

Amostra	Desgaste relativo	Amostra	Desgaste relativo
1	***	5	10
2	5,6	6	3,9
3	2,6	7	1,8
4	1,8	8	1,7

Este índice de desgaste relativo varia de números perto de zero até dez, onde índices baixos remetem a um baixo desgaste relativo sofrido pela amostra, e 10 é o índice para a amostra que sofreu o maior desgaste.

A amostra 1 sofreu um desgaste tão acentuado que não resistiu o teste, e este, que normalmente durou 15 min para as outras amostras, para a amostra 1 durou somente 4 min com o consumo de mais da metade da massa da pastilha.

Como pode ser notado na Tabela 4, a pressão e a temperatura tiveram influência marcante no índice de desgaste. Como comportamento geral, pode ser observado que a aplicação de p , T – parâmetros mais altos e de pré-aquecimento acarreta em melhores características.

A análise das imagens das superfícies de desgaste geradas pela microscopia eletrônica de varredura fornece informações preciosas para compreensão do desgaste da amostra. A seguir, a superfície de desgaste de cada uma das amostras submetida ao ensaio será examinada.

No caso da pastilha 2, pode ser observado que os grãos de diamante não estão totalmente bem aderidos ao substrato de metal duro. No gume existem descontinuidades entre as duas camadas (substrato e camada de diamante) que indicam o desprendimento prematuro de cristais de diamante durante o desgaste, como pode ser observado na Figura 2. Logo que são expostos, os cristais se soltam inteiros e inclusive o sulco gerado pela sua passagem fica evidente

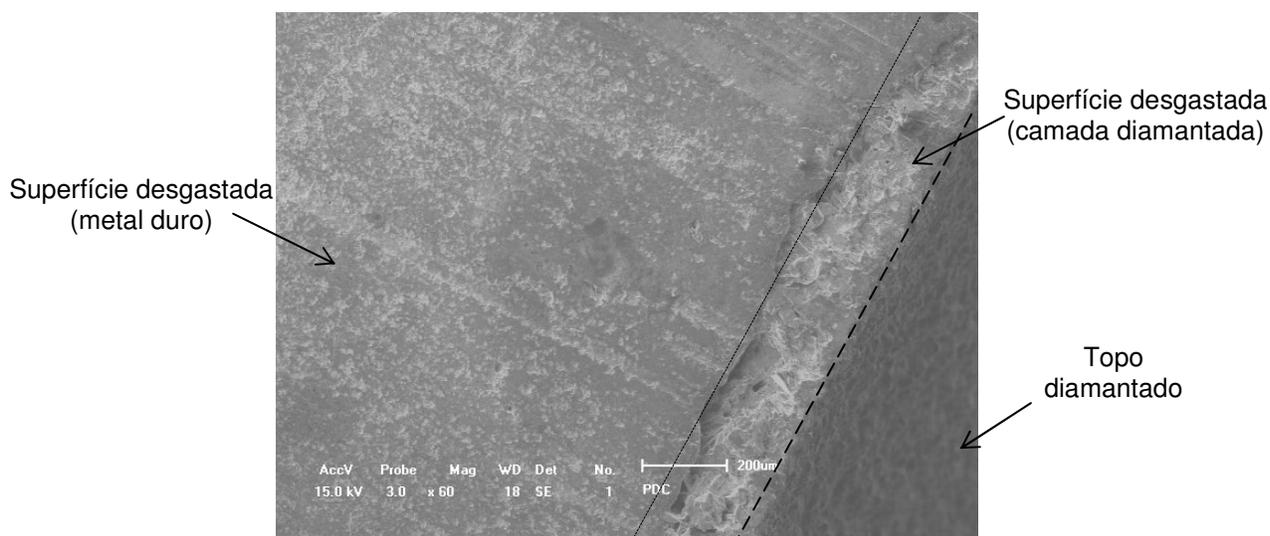


Figura 2. Amostra 2 (diagrama simples, 6,5 GPa, 1.400 °C).

A Figura 3 mostra, com mais detalhes, que os cristais de diamante não atuam intensamente na frente de corte (amostra 2).

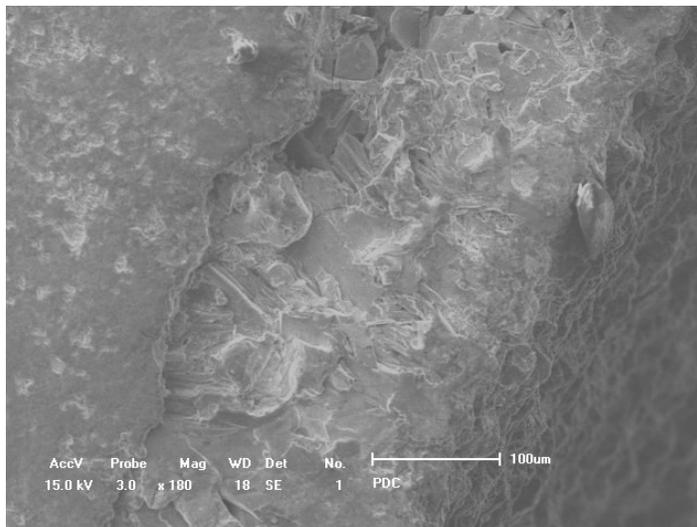


Figura 3. Detalhe da amostra 2 (diagrama simples, 6,5 GPa, 1.400 °C).

Já a amostra 4 apresenta adesão muito mais satisfatória. Pode ser observado que os cristais de diamante do gume lá permanecem durante o desgaste e não se soltam prematuramente. Isto justifica o melhor desempenho da amostra 4 em relação à amostra 2, e melhor adesão do diamante com a matriz de cobalto. Na Figura 4 pode ser identificada a destruição parcial de um cristal atuante no gume.

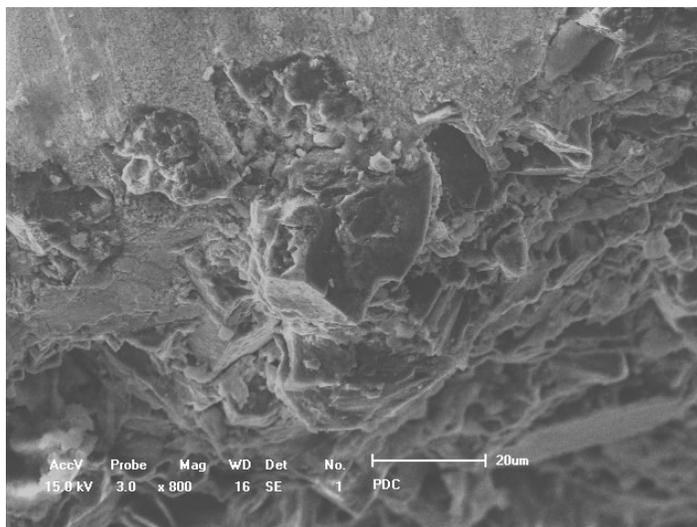


Figura 4. Amostra 4 (diagrama simples, 6,5 GPa, 1.600 °C)

A amostra 5, cujo desempenho foi o pior de todas as testadas, é mostrada na Figura 5. A utilização de baixos valores de sinterização não permitiu que a interface entre as camadas fosse de boa qualidade. A superfície de corte possui o aspecto de que se esfarelava durante o teste, não criando uma superfície íntegra. O que muito provavelmente acelerou sua taxa de desgaste.

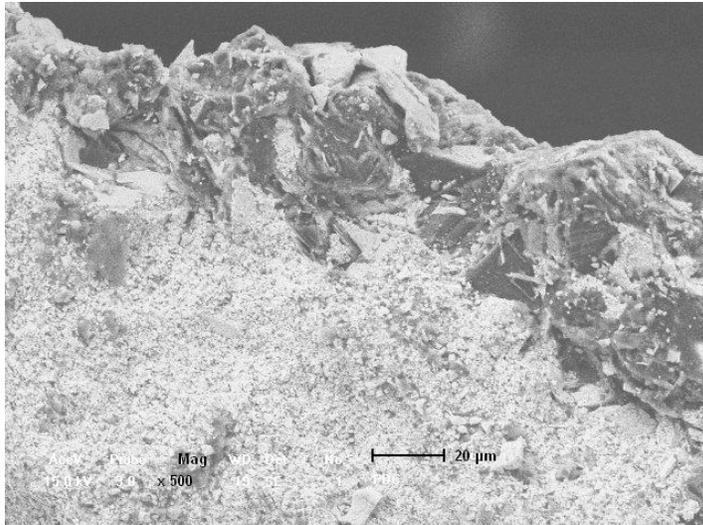


Figura 5. Amostra 5 (diagrama com pré-aquecimento, 5,0 GPa, 1.400 °C).

A amostra 6 possui um pouco deste caráter de esfarelamento da superfície de desgaste, porém, menos intenso. De maneira similar à amostra 2, os cristais da amostra 6 também não atuam intensamente no gume. Na Figura 6 podem ser observados tanto o caráter poroso da superfície gerada quanto a ausência de diamantes atuantes no gume.

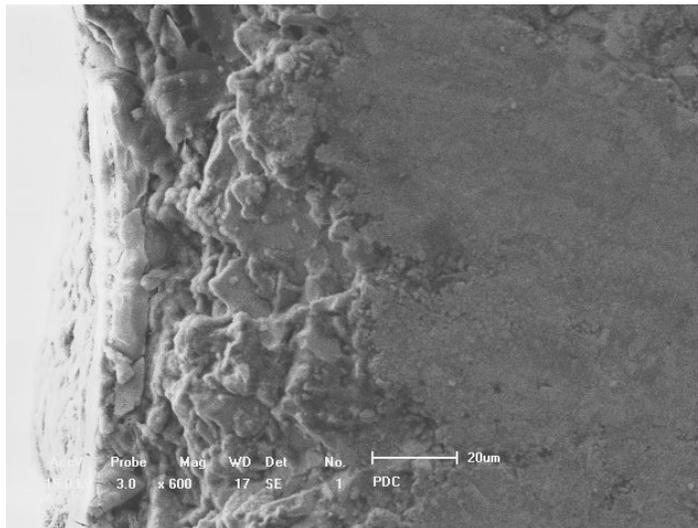


Figura 6. Amostra 6 (diagrama com pré-aquecimento, 6,5 GPa, 1.400 °C).

Na amostra 7 pode ser observada uma situação completamente diferente. Na Figura 7, pode ser visto que a camada de metal duro está íntegra suficiente para oferecer suporte à camada diamantada. Graças a este suporte, os cristais de diamante atuam intensamente no corte sendo consumidos gradativamente, e não se soltando prematuramente a exemplo das amostras com desempenho ruim.

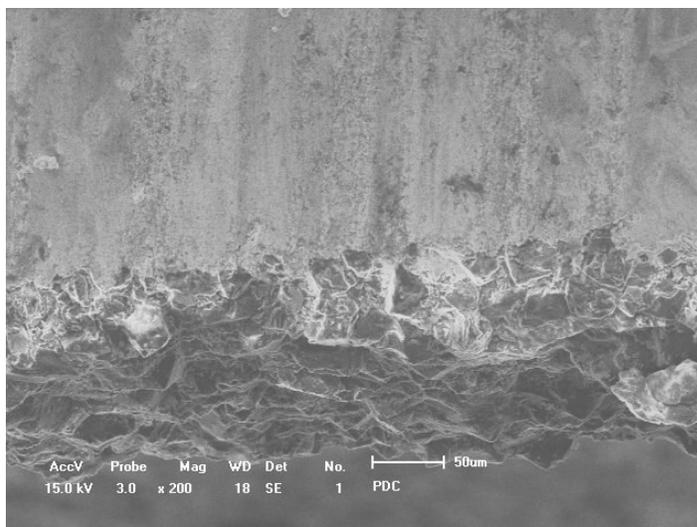


Figura 7. Amostra 7 (diagrama com pré-aquecimento, 5,0 GPa, 1.600 °C)

A amostra 8 foi a que apresentou o melhor resultado, e isto não foi por acaso. Nesta amostra foi observado um comportamento não mostrado por nenhuma outra amostra, que é a presença de cristais de diamante a uma profundidade relativamente grande da superfície. Isto significa que as condições de sinterização desta amostra foram as melhores para a penetração da fase líquida no pó de diamante. A superfície desta amostra pode ser observada na Figura 8.

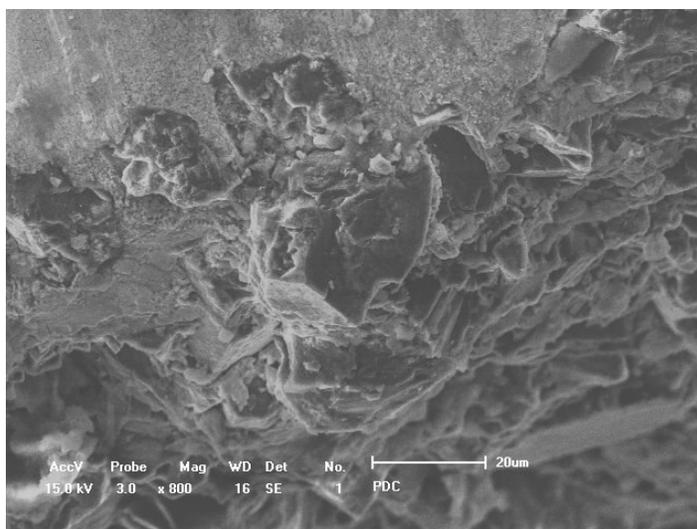


Figura 8. Amostra 8 (diagrama com pré-aquecimento, 6,5 GPa, 1.600 °C).

4 CONCLUSÃO

As conclusões dos estudos experimentais e da análise dos processos de formação da estrutura e sinterização das pastilhas diamantadas com camadas duplas são listadas a seguir:

- a tentativa de formar a estrutura das pastilhas diamantadas com camadas duplas sob altas pressões e altas temperaturas, utilizando o substrato de metal duro em

forma de compacto simples obtido sob a compactação a frio com 800 MPa, justificou que existe a possibilidade de obtenção das PDCD pela nova metodologia;

- a nova metodologia também inclui o novo método de aplicação de altas pressões e altas temperaturas, usando a pré-sinterização, ou em outras palavras, pré-compactação à pressão de 4,0 GPa e pré-aquecimento a 700° C, abaixo da temperatura de grafitização do diamante;
- as pressões de trabalho de 6,5 GPa e temperatura de 1600° C junto com a pré-sinterização possibilita a obtenção das pastilhas com alta resistência ao desgaste;
- provavelmente, o método elaborado e previamente testado pode dar a oportunidade de reduzir o custo de fabricação das pastilhas diamantadas com camadas duplas.

REFERÊNCIAS

- 1 WENTORF, R.H., et al. Sintered superhard materials. *Science*, v. 208, p. 872-880, 1980.
- 2 GAVITO, D.G. Cutting mechanics modeling for polycrystalline diamond compacts and extension to the drill bit, PhD Dissertation, University of Tulsa, Tulsa, 217p, 1998.
- 3 CLARK, I.E., BEX P.A. The use of PCD for petroleum and mining drilling. *Industrial Diamond Review*, v. 59, p. 43-49, 1999.
- 4 SCOTT, D.E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil and gas industry. *Industrial Diamond Review*, n. 1, p. 48, 2006.
- 5 LIMA, F.T.C., et al. Study of the diamond 5%wt – cobalt sintering under the HPHT lowest limit. *Proceedings of the Third Latin-American Conference on Powder Technology*, p. 891-899, 2003.
- 6 NOZHKINA, A.V., et al. The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co. *High Press. Res.*, v. 18, p. 325-330, 2000.
- 7 NOVIKOV, N.V., et al. Diamond carbide plate. Patente da Ucrânia n° 34175A, 2001.
- 8 PRIKHNA, A.L., BORIMSKY, A.I., NAGORNY, P.A. High temperature device. Patente da Ucrânia n° 5087, ICL Bo1j 3/06, bul. n° 7-10, 1994.
- 9 BOBROVNITCHII, G.S., VIANNA, W.S. Metodologia para a medição da temperatura no dispositivo de alta pressão com grande volume usado na síntese de diamantes. *Anais do 60° Congresso Anual da ABM*, v. 1, p. 3078-3087, 2005.