

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 496**

51 Int. Cl.:
C23C 2/02 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)
B24C 1/00 (2006.01)
C21D 8/04 (2006.01)
C21D 1/68 (2006.01)
B24C 1/08 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08707416 .7**
96 Fecha de presentación: **30.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2013372**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Procedimiento para la creación y remoción de una capa protectora temporal para un revestimiento catódico**

30 Prioridad:
11.05.2007 DE 102007022174

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
**VOESTALPINE STAHL GMBH
VOEST-ALPINE-STRASSE 3
4020 LINZ, AT**

72 Inventor/es:
**PERUZZI, Martin;
KOLNBERGER, Siegfried;
FADERL, Josef y
BRANDSTÄTTER, Werner**

74 Agente/Representante:
Sanz-Bermell Martínez, Alejandro

ES 2 382 496 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La invención concierne a un procedimiento para la creación y remoción de una capa protectora temporal para un revestimiento catódico de metales de base.

5 De la EP 1 561 542 A1, se conoce un procedimiento para retirar una capa de un componente. Se trata aquí de una capa compuesta de un aglutinante orgánico, a eliminar de un sustrato sin dañar dicho sustrato. Para ello, se pasa un chorro de partículas de hielo seco por la superficie, de modo que mediante la acción de las partículas de hielo seco proyectadas se retira material de la capa que contiene un aglutinante orgánico. El objetivo de la remoción con hielo seco es evitar la contaminación mediante sustancias extrañas y no afectar al cuerpo base metálico del componente.

10 De la EP 1 321 625 B1, se conoce un procedimiento para retirar una capa metálica, que cuenta con un sistema de capas que incluye la capa metálica y un sustrato revestido por la capa metálica y en el que el proceso de remoción es un proceso de chorreado. El proceso de chorreado puede ser aquí un proceso de chorreado con arena en el que la capa metálica se refrigera fuertemente para conseguir una fragilidad a baja temperatura en el revestimiento con respecto al sustrato. De la EP 1 034 890 A2, se conocen un procedimiento y un dispositivo para el chorreado con diversos agentes de chorreado. Su objetivo es presentar un tratamiento abrasivo mediante chorreado con agentes de chorreado, en el que la acción abrasiva de dichos agentes está entre la de los agentes de chorreado que se encuentran en forma fluida en condiciones normales y la de los agentes de chorreado que se encuentran en estado sólido en condiciones normales. Para ello, se emplea una mezcla de un primer medio abrasivo como el hielo seco y un según medio abrasivo como, por ejemplo, la arena.

20 De la DE 199 46 975 C1, se conocen un dispositivo y un procedimiento para retirar un revestimiento de un sustrato, que en teoría es apto para retirar tanto revestimientos blandos como duros sin dañar el material. Para ello, se lleva cabo un tratamiento de frío mediante el chorreado con un refrigerante, lo que produce la fragilización del revestimiento, y a continuación se efectúa una acción abrasiva de limpieza mediante una herramienta de mecanizado. Gracias al tratamiento de frío, el mecanizado abrasivo mecánico se puede realizar con herramientas menos duras que las herramientas de mecanizado correspondientes al estado actual de la técnica.

25 De la DE 199 42 785 A1, se conoce un procedimiento para retirar residuos sólidos de mecanizado, revestimientos de superficies o capas de óxido, según el cual únicamente se efectúa una limpieza allí donde se encuentran los residuos de mecanizado sólidos. La limpieza se puede realizar aquí mediante chorro de vapor, chorro de hielo seco o mediante limpieza con ondas de choque inducidas técnicamente, los denominados limpiadores de láser. La limpieza de CO₂ puede realizarse utilizando pellets de hielo seco ya conocidos.

30 De la DE 102 43 035 B4, se conocen un procedimiento y un dispositivo para retirar las capas que se forman sobre piezas de metal debido al calentamiento y al enfriamiento. Puesto que al retirar por ejemplo cascarillas, silicato de óxido o capas de escoria de piezas de trabajo de metal, en particular en piezas de trabajo de metal con superficies que no son planas tales como componentes de ejes y de carrocerías de vehículos, las partículas sólidas del chorreado abrasivo de gas a presión no eliminan completamente las capas de las piezas de trabajo metálicas en todos los casos, el flujo de gas a presión, con cuya ayuda se aplican por ejemplo partículas de hielo seco sobre la pieza de trabajo metálica a limpiar, debe precalentarse y presentar una temperatura superior a la temperatura ambiente que rodea a la pieza de trabajo metálica y/o a la temperatura de la superficie de la pieza de trabajo metálica. Con esto, se pretende conseguir, por un lado, que la pieza de trabajo metálica no se enfríe demasiado y, por otro lado, que el gas a presión esté al menos básicamente exento de humedad para evitar así una formación indeseada de condensación. Las capas a retirar de la superficie de la pieza de metal se quitan mediante la acción mecánica de las partículas de hielo seco que impactan a gran velocidad y producen con ello un efecto abrasivo, así como mediante el enfriamiento localizado de la superficie y de la capa producido por las partículas de hielo seco.

45 De la WO 2005/021822 de la empresa solicitante, se conoce para la protección de una capa de protección anticorrosiva catódica la adición, dentro de ciertos límites, de elementos afines al oxígeno en el metal que forma la capa protectora catódica para conseguir una protección de la capa protectora catódica al templar un componente fabricado con el metal protegido catódicamente. Para endurecer dicho tipo de componentes, estos deben calentarse a una temperatura superior a la temperatura de austenización del metal de base, acero en este caso. En particular en aceros altamente templables, esta temperatura está por encima de los 800° C. A esas temperaturas, la mayoría de capas de protección catódica son destruidas por evaporación u oxidación, de modo que un componente tratado de este modo ya no poseería ninguna protección catódica tras el temple. La adición de elementos afines al oxígeno hace que dichos elementos afines al oxígeno se separen de la composición de la capa de protección catódica y se difundan por la superficie y formen ahí una capa protectora muy fina. Esta capa protectora tan fina puede estar compuesta, por ejemplo, de óxido de magnesio y de óxido de aluminio o mezclas de estos. También se conoce de la WO 2005/021820 la aplicación de un método de este tipo en el perfilado por rodillos.

55 El cometido de esta invención es crear un procedimiento que permita mejorar la adherencia de la pintura sobre componentes de acero templados provistos de una capa de protección catódica.

El cometido de la invención se resuelve mediante las características de la reivindicación 1.

En las reivindicaciones secundarias se detallan perfeccionamientos ventajosos del procedimiento.

5 Conforme a la invención, se ha detectado que, bajo ciertas condiciones previas, la adherencia de la pintura puede no ser óptima en capas de protección catódica provistas de un revestimiento fino de protección de la superficie. Por otro lado, no existe alternativa a la formación de estas capas finas pues, por lo demás, la única posibilidad sería realizar un galvanizado posterior de estos componentes, lo que resulta muy complejo y caro.

Además, se descubrió que, bajo ciertas circunstancias, una capa protectora de este tipo para una capa de protección catódica dificulta de por sí el tratamiento previo de fosfatación para el proceso de pintado.

10 Por lo tanto, conforme a la invención, la fina capa protectora está constituida por uno o más elementos afines al oxígeno, de modo que se puede volver a retirar; es decir, está presente solo de forma temporal para garantizar una protección de la capa catódica durante el calentamiento por encima de la temperatura de austenización, es decir, durante el recocido.

Según la invención, esta fina capa de protección está formada por al menos un óxido de los elementos afines al oxígeno, de tal modo que se forman grietas y/o defectos en esta capa. Estas grietas permiten que las escamas delimitadas por las grietas y/o defectos se desprendan del óxido mediante el chorreado con hielo seco.

15 En cambio, el chorreado con arena convencional fracasa o únicamente se puede emplear de forma limitada en los revestimientos de protección catódica más recientes, los cuales poseen una capa protectora de óxidos de elementos afines al oxígeno, ya que los métodos convencionales de limpieza de tipo abrasivo eliminarían la mayor parte de la capa catódica. Además, el chorreado con arena también tiene un efecto negativo en la estabilidad dimensional de los componentes y requiere además una limpieza posterior.

20 Conforme a la invención, el chorreado se efectúa únicamente con hielo seco sin aditivos, durante el cual las partículas de hielo seco penetran a través de las grietas y/o defectos en las cavidades existentes bajo de la capa protectora y se subliman, incrementado su volumen en hasta 800 veces. Gracias a esto, las partículas potencialmente desprendidas o las partículas a desprender se separan del óxido del/de los elemento(s) afín(es) al oxígeno, junto con las posibles partículas de óxido de cinc que puedan estar presentes, mediante el impacto del chorro. El choque térmico adicional debido a las partículas de hielo seco ultrafrío produce tensiones térmicas adicionales en la capa compuesta por el óxido del/de los elemento(s) afín(es) al oxígeno y favorece con ello la remoción deseada. No obstante, debería y debe evitarse una remoción abrasiva, ya que con ello se ataca la capa de protección catódica.

25 Esto no influye en la capa de cinc o capa de cinc y hierro, deseada y necesaria para la protección anticorrosiva catódica ni tampoco la retira. Por lo tanto, con el procedimiento según la invención es posible la remoción selectiva de los óxidos de adherencia deficiente. En cambio, los óxidos con buena adherencia a la superficie permanecen en la superficie y tampoco afectan negativamente a la pintabilidad.

30 Conforme a la invención, se ha comprobado que para la formación de las grietas en la capa se requieren pasos procedimentales que hay que realizar en el propio componente mucho antes de la creación de la capa catódica. Mientras que las cavidades siempre se forman bajo la fina capa de protección debido a la reacción del hierro y el cinc que se produce en la capa de protección anticorrosiva catódica durante el recocido en el horno de radiación, se pudo comprobar según la invención que el espesor y el agrietamiento de la fina capa protectora compuesta por el óxido del/de los elemento(s) afín(es) al oxígeno depende del pretratamiento del fleje de acero pulido y de su influencia en la cinética o desarrollo interfacial entre el cinc y el sustrato de acero durante el recubrimiento por inmersión en baño fundido y en la capa de cinc.

35 Por pretratamiento se entiende aquí una preoxidación del fleje de acero pulido tal y como se describe en la DE 100 59 566 B3 y en el informe de investigación de la UE núm. 7210-PA/118. Este tipo de tratamiento es habitual para optimizar el perfil de propiedades de los aceros de alta resistencia. Con él, se mejoran las propiedades de adherencia del revestimiento de cinc durante el recubrimiento por inmersión en baño fundido, en particular en flejes de acero con un alto grado de componentes de aleación.

40 Por consiguiente, la formación de la capa de inhibición puede afectar al grosor y agrietamiento de la fina capa protectora. Se entiende por capa de inhibición una capa que, debido a la adición de aluminio al baño de cinc, se forma entre el sustrato de acero y la capa de cinc durante el proceso continuo de recubrimiento por inmersión en baño fundido y, dado el caso, el subsiguiente tratamiento térmico. La finalidad de la capa de inhibición es, en general, frenar una aleación o reacción demasiado fuerte entre el hierro y el cinc.

45 Si esta capa de inhibición se hace demasiado gruesa, la reacción del cinc con el hierro durante el calentamiento por encima de la temperatura de austenización se produce ralentizada y las fases de hierro y cinc que se generan no dañan o apenas dañan la capa situada encima, que sigue creciendo ligeramente, del óxido del/de los elemento(s) afín(es) al oxígeno. Con ello, el espesor de la fina capa de protección aumenta solo lentamente y tampoco se produce una formación intensa de grietas, ya que la capa más bien fina de Al_2O_3 se deposita sobre las fases de hierro y cinc como una fina película. Se produce el mismo efecto cuando se selecciona una capa de cinc demasiado gruesa.

La invención se explica a continuación a modo de ejemplo sobre la base de dibujos, los cuales muestran lo siguiente:

- Figura 1: una estructura de capa según la invención, que responde bien al procedimiento según la invención.
- Figura 2: una representación comparativa de una superficie que no responde bien a la limpieza.
- 5 Figura 3: una superficie que responde bien a la limpieza conforme a la figura 1, en una imagen de microscopio electrónico de barrido vista desde arriba.
- Figura 4: una superficie que no responde bien a la limpieza conforme a la figura 2, en una imagen de microscopio electrónico de barrido vista desde arriba.
- Figura 5: la superficie de la muestra conforme a la figura 3, tras la fase de limpieza según la invención.
- 10 Figura 6: una superficie según la figura 4, una vez realizado el proceso de limpieza.
- Figura 7: el proceso de limpieza según la invención, de forma esquemática.

La superficie mostrada en la figura 1, en la que se producen grietas y/o defectos en la capa protectora de Al_2O_3 debido al tratamiento térmico o temple, es ideal para limpiarla con hielo seco. Las partículas de hielo seco penetran, a través de las grietas representadas, en las cavidades existentes bajo la capa de Al_2O_3 y se subliman ahí como ya se ha descrito antes. En este caso, la limpieza con hielo seco se efectúa de tal modo que las partículas de hielo seco no atacan la capa de hierro y cinc situada bajo la capa de Al_2O_3 y ni siquiera desprenden por impacto las partículas que se adhieren tan fuertemente a la capa de hierro y cinc que no representan ningún problema de pintabilidad. Como puede verse en la figura 1, se cumplen los requisitos necesarios, es decir: hay cavidades bajo la capa de Al_2O_3 , la capa de Al_2O_3 presenta un espesor concreto y además hay grietas. Además, el cinc fundido puede evaporarse a través de las grietas, reaccionando entonces con el oxígeno del aire, formando óxido de cinc, y recondensándose sobre la capa protectora de Al_2O_3 . Por el contrario, en la figura 2 puede verse tanto que la ondulación de la capa de hierro y cinc es menor como que la capa de Al_2O_3 presenta mayores áreas encapsuladas que se extienden más allá de las cavidades producidas por las ondulaciones de la capa de hierro y cinc. Por consiguiente, también se ha formado poco óxido de cinc en la zona de las grietas. Puesto que parte de las cavidades están cubiertas por la capa de Al_2O_3 , no es posible provocar un desprendimiento por sublimación en las cavidades.

En las figuras 3 y 4, se muestran los estados representados esquemáticamente en las figuras 1 y 2 mediante imágenes de microscopio electrónico de barrido vistas desde arriba. En ambos casos, se trata de una chapa de 1,00 mm de espesor recocida a 910°C durante 250 segundos en un horno de radiación y templada a continuación entre placas de acero enfriadas. La figura 4 muestra la superficie tras el temple, con formación de una capa gruesa de inhibición y/o una capa de cinc excesivamente elevada. Puesto que la capa protectora de Al_2O_3 es comparativamente fina en este caso, el haz de electrones puede penetrar por ella con mayor facilidad. Por ese motivo, las cavidades que se encuentran bajo la capa de Al_2O_3 se distinguen como áreas oscuras, ya que aquí son menos los electrones retrodispersados de la capa de Al_2O_3 los que contribuyen a la señal del detector.

Cuando la capa de óxido de aluminio es más gruesa y presenta más grietas, con el microscopio electrónico de barrido se ve una capa continua de Al_2O_3 sin manchas oscuras. En el caso mostrado en la figura 3, la capa de Al_2O_3 presenta un espesor de aproximadamente entre 150 y 200 nm. El estado mostrado en la figura 3 es el estado deseado, mientras que el estado no deseado mostrado en la figura 4 se corresponde con las condiciones de la figura 2.

En la figura 5, se muestra una superficie conforme a la figura 3 sometida a un proceso de limpieza según la invención. Las fases de hierro y cinc pueden detectarse con mucha claridad. Ya no se ve un depósito de Al_2O_3 ni de óxido de cinc de gran extensión. La superficie generada según la invención es muy apta para la fosfatación o para someterse a un tratamiento posterior de otro tipo, y presenta una adherencia de la pintura muy buena.

En la figura 6, se muestra la superficie según la figura 4 tras la realización del proceso de limpieza con hielo seco. Las áreas más oscuras muestran Al_2O_3 no retirado y una superficie con un grado deficiente de pintabilidad.

En la figura 7, se muestra el procedimiento según la invención, en el que se aplican partículas de hielo seco con una pistola de chorro de hielo seco sobre la capa de Al_2O_3 , que van a parar a las cavidades y se subliman allí. Mediante la enorme expansión del volumen que se produce durante la sublimación, las escamas de Al_2O_3 se desprenden junto con los componentes de óxido de cinc adheridos a ellas, de modo que la capa de hierro y cinc se conserva con su rugosidad (véase la figura 5).

Conforme a la invención, el pretratamiento y el recubrimiento por inmersión en baño fundido se efectúan de tal modo que durante la preoxidación se forma una capa de FeO superior a 100 nm pero inferior a 1.000 nm y preferentemente se forma una capa de inhibición que posee un contenido de aluminio de entre $0,15\text{ g/m}^2$ y $0,4\text{ g/m}^2$. Durante el calentamiento por encima de la temperatura de austenización en el horno de radiación, se produce una reacción intensificada del cinc y el hierro, que provoca la rotura de la capa protectora de Al_2O_3 . Los contenidos más elevados de aluminio producen un estado como el mostrado en la figura 4. Los contenidos más bajos de aluminio tienen

como resultado una formación incompleta de la capa de inhibición y que la reacción del cinc y el hierro se produzca ya durante el proceso de galvanización. Esto a su vez puede provocar que el cinc se desprenda durante la conformación en frío.

5 Preferentemente, el depósito de la capa de cinc para la realización del procedimiento según la invención está además entre Z100 y Z200, es decir, entre 7 μm y 14 μm por lado. Si los depósitos son más elevados, la reacción continua de las fases de cinc y hierro se puede retrasar hasta llegar a la superficie, con lo que solo se daña ligeramente la capa de Al_2O_3 que, por lo tanto, permanece fina. Si los depósitos son más reducidos, la protección anticorrosiva catódica puede ser demasiado baja.

10 En términos muy generales, también cabe indicar que debido a la proliferación de grietas y/o defectos en la capa de Al_2O_3 , dicha capa crece desde abajo a causa de la difusión de oxígeno. Además, las capas protectoras de Al_2O_3 más espesas ya tienden al agrietamiento debido a las tensiones térmicas generadas durante el calentamiento por encima de la temperatura de austenización. En una capa protectora de Al_2O_3 más fina, se forman menos grietas en dicha capa durante el calentamiento por encima de la temperatura de austenización y la reducida difusión de oxígeno únicamente produce una fina película de Al_2O_3 sobre las fases mixtas de cinc y hierro.

15 La invención se detalla a continuación sobre la base de ejemplos.

Ejemplo 1:

20 Una chapa de acero 22MnB5 de un espesor de 1,0 mm se somete a una preoxidación y a un recubrimiento por inmersión en baño fundido con aprox. el 0,2 % en peso de aluminio en un baño de cinc. La preoxidación se efectúa de tal modo que se produce una capa de FeO de un grosor superior a 100 nm pero inferior a 1.000 nm. La galvanización se realiza aquí de tal modo que se consigue un depósito de cinc Z200, es decir, de 14 μm por cada lado. El contenido de aluminio de la capa de inhibición se ajusta a 0,3 g/m^2 . La chapa se introduce a continuación durante cuatro minutos en un horno de radiación a 910° C con aire atmosférico normal. Como resultado, se forma una capa conforme a las figuras 3 y 5 o según la figura 1. Esta capa responde bien a la limpieza con hielo seco y se consigue la superficie conforme a la figura 5 y, en ensayos siguientes, la correspondiente buena adherencia de la pintura.

Ejemplo 2:

30 Una chapa de acero 22MnB5 de un espesor de 1,0 mm se somete a una preoxidación y a un recubrimiento por inmersión en baño fundido con aprox. el 0,2 % en peso de aluminio en un baño de cinc. La preoxidación de la chapa de acero pulimentada se efectúa de tal modo que se produce una capa de FeO de un grosor superior a 100 nm pero inferior a 1.000 nm. La galvanización se realiza aquí de tal manera que se consigue un depósito de cinc Z200, es decir, de 14 μm por cada lado. El contenido de aluminio de la capa de inhibición se ajusta a 0,8 g/m^2 y las condiciones de recocido se corresponden con el ejemplo 1. Como resultado, se consigue una superficie rica en óxido de aluminio con poco óxido de cinc, que responde mal a la limpieza con hielo seco. Como resultado, la superficie se corresponde con la 6 o bien con la figura 4 antes de la limpieza, y en los ensayos posteriores de pintura se comprueba la mala adherencia de la pintura debido al extenso recubrimiento de Al_2O_3 .

Ejemplo 3:

40 Una chapa de acero conforme a los ejemplos 1 y 2 se reviste de un depósito de cinc Z300 en vez de Z200, es decir, de 21 μm por lado. De nuevo, la preoxidación de la chapa de acero pulida se efectúa de tal modo que se produce una capa de FeO de un grosor superior a 100 nm pero inferior a 1.000 nm. El contenido de aluminio de la capa de inhibición se ajusta a 0,3 g/m^2 . La chapa se introduce a continuación durante cuatro minutos en un horno de radiación a 910° C con aire atmosférico normal. Aquí también se forma una superficie no conforme a la invención, rica en Al_2O_3 y con poco óxido de cinc, que responde mal a la limpieza con hielo seco y que se corresponde con la superficie de la figura 4. En ensayos posteriores de pintura, también se obtiene una mala adherencia de la pintura.

45 La invención tiene la ventaja de que se crea un procedimiento para generar y retirar una capa protectora temporal para un revestimiento catódico, con el que se consigue obtener un componente de acero templado con una protección catódica, protegiendo ya durante el calentamiento la capa protectora catódica el acero de la oxidación y en particular de la formación de cascarilla y consiguiéndose, tras un tratamiento térmico y temple del componente de acero, una superficie con una muy buena pintabilidad mediante medios sencillos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la creación y remoción de una capa protectora temporal para un revestimiento catódico, en particular para obtener un componente de acero templado con una superficie con buena pintabilidad, en el que una chapa de acero de una aleación de acero templable se somete a una preoxidación, formándose durante la preoxidación una capa de FeO de un grosor de entre 100 nm y 1.000 nm y realizándose a continuación un recubrimiento por inmersión en baño fundido, en el que, durante el proceso de recubrimiento por inmersión en baño fundido se deposita una capa de cinc de un espesor de entre 5 y 20 μm , preferentemente de entre 7 y 14 μm , por cada lado, ajustándose el proceso de inmersión en baño fundido y el contenido de aluminio en el baño de cinc de tal modo que durante el recubrimiento por inmersión en baño fundido el contenido de aluminio de la capa de inhibición es de entre 0,15 g/m^2 y 0,8 g/m^2 , preferentemente de entre 0,2 g/m^2 y 0,5 g/m^2 , y calentándose a continuación la chapa de acero o componentes hechos de ella a una temperatura superior a la temperatura de austenización y enfriándose después a una velocidad superior a la velocidad crítica de temple para conseguir un endurecimiento, conteniendo el baño de cinc para el recubrimiento por inmersión en baño fundido elementos afines al oxígeno en una cantidad de entre el 0,10 y el 15 % en peso, los cuales forman durante la austenización una fina película del óxido de los elementos afines al oxígeno en la superficie de la capa protectora catódica, y desprendiéndose después del temple esta capa de óxido mediante el chorreado del componente de chapa con partículas de hielo seco.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utilizan magnesio y/o silicio y/o titanio y/o calcio y/o aluminio y/o manganeso y/o boro como elementos afines al oxígeno en el baño de cinc.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el elemento afín al oxígeno es aluminio y el aluminio forma una fina película de óxido de aluminio.

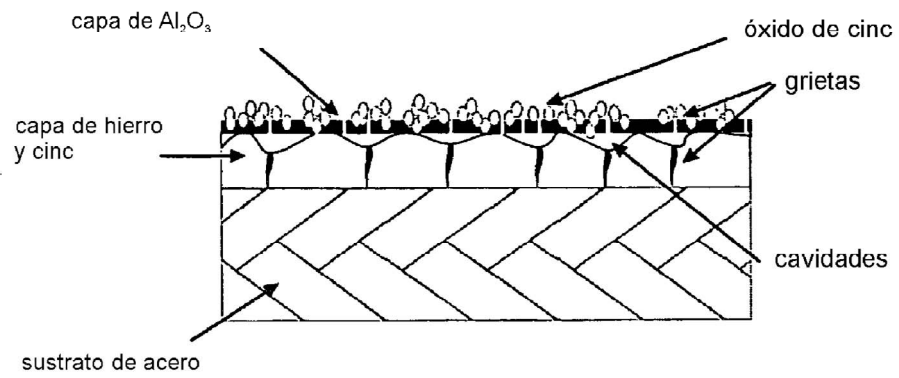


Fig. 1

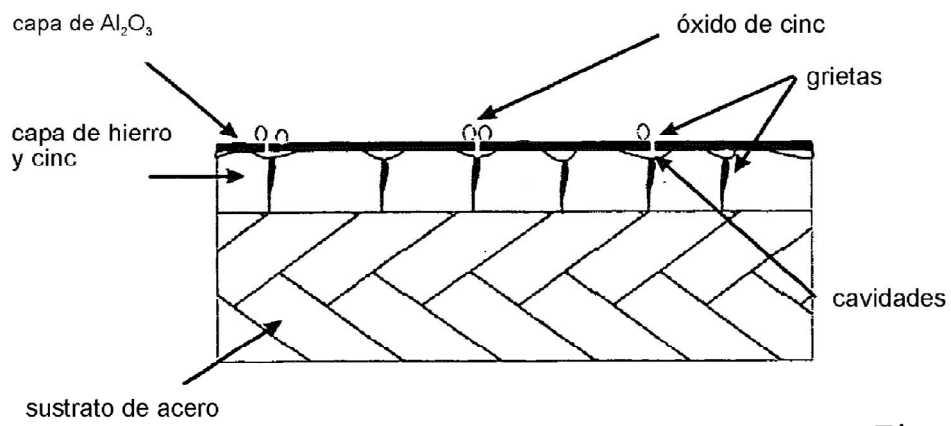


Fig. 2

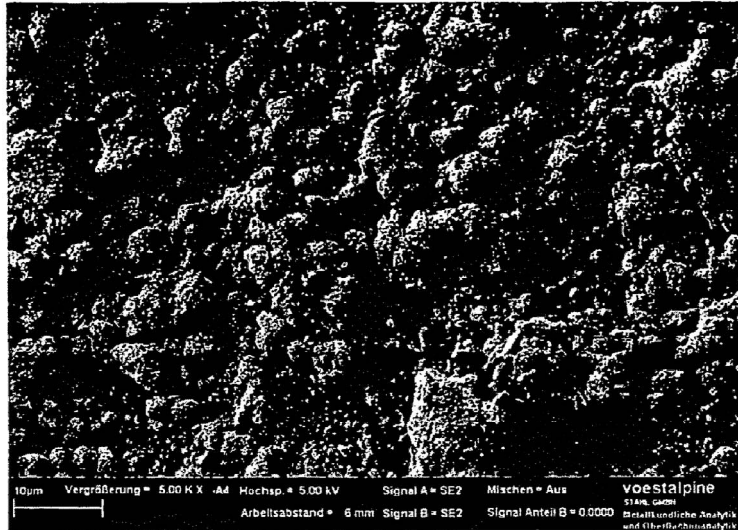


Fig. 3

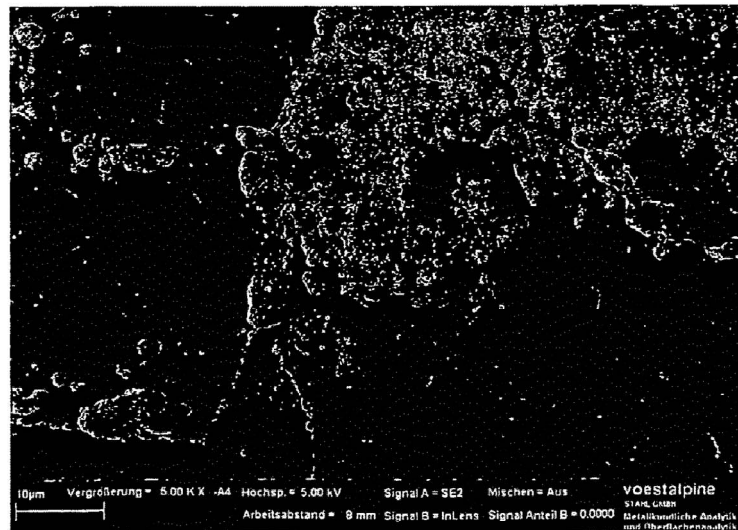


Fig. 4

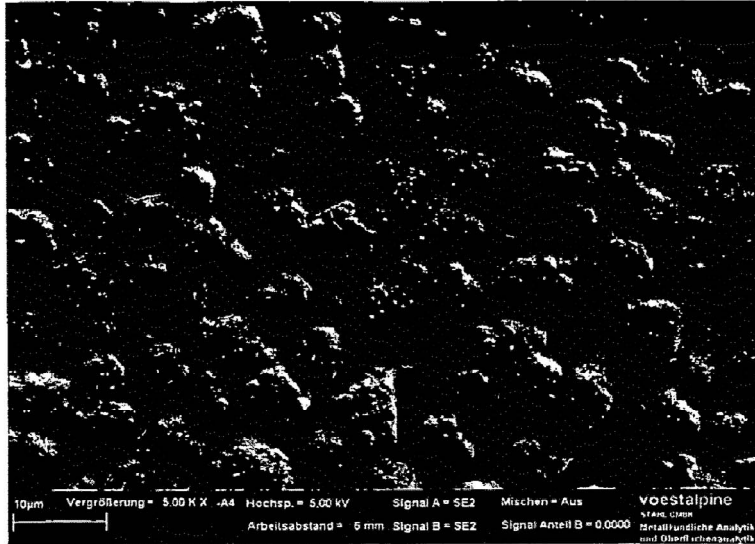


Fig. 5

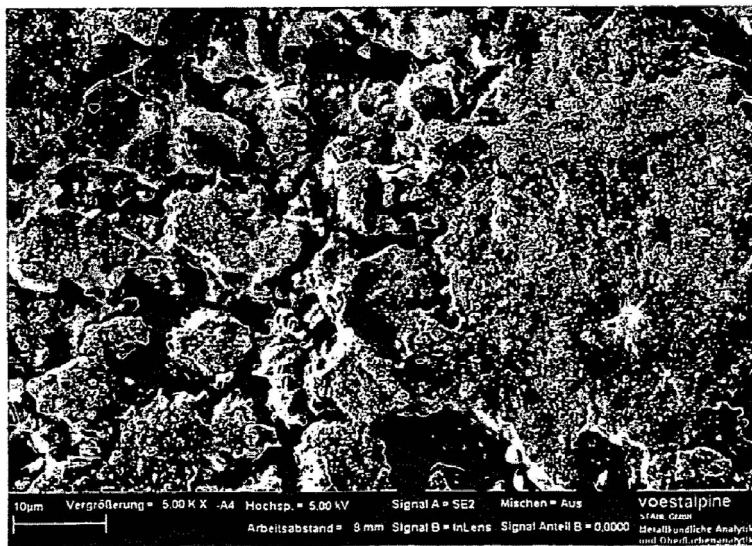


Fig. 6

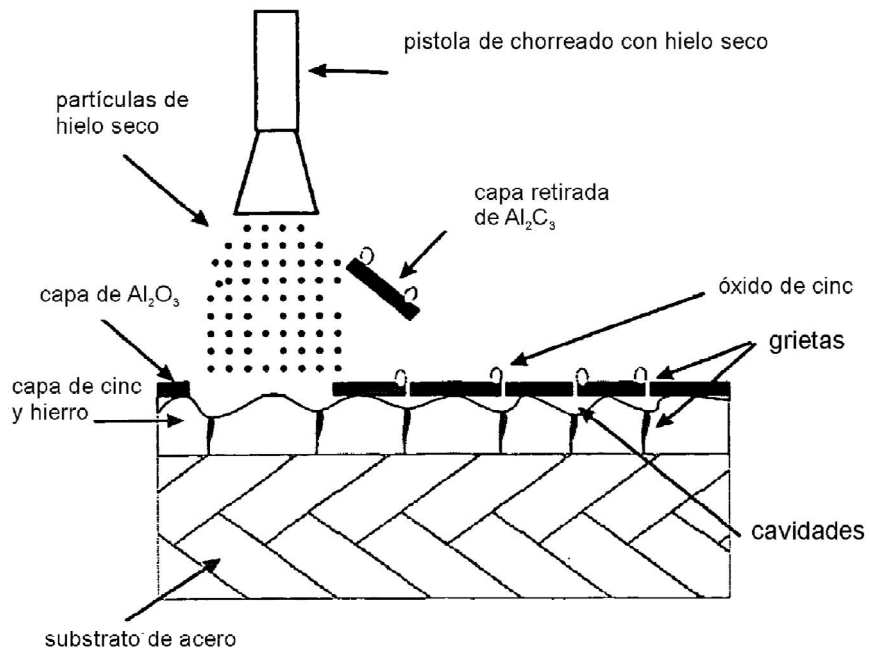


Fig. 7