

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 641**

51 Int. Cl.:

C22C 29/08 (2006.01)
B01F 3/12 (2006.01)
B01F 11/02 (2006.01)
B22F 9/06 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01)
B22F 9/02 (2006.01)
B22F 3/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2011** **E 11185483 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** **EP 2584057**

54 Título: **Método para producir un polvo de carburo cementado o de metal cerámico usando un mezclador acústico resonante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.02.2017

73 Titular/es:
SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB
(100.0%)
811 81 Sandviken, SE

72 Inventor/es:
MADERUD, CARL-JOHAN y
FLYGARE, TOMMY

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 599 641 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

Método para producir un polvo de carburo cementado o de metal cerámico usando un mezclador acústico resonante

La presente memoria se refiere a un método para producir un polvo de carburo cementado o de metal cerámico en el que los constituyentes en polvo se someten a una operación de mezcla sin molienda mediante el uso de un mezclador acústico.

Antecedentes

Los polvos de carburo cementado y de metal cerámico que se utilizan para producir cuerpos sinterizados para, por ejemplo, herramientas de corte, piezas de desgaste, etc. se producen generalmente al formar primero una suspensión moliendo los constituyentes en polvo junto con polvos metálicos ligantes, ligante orgánico (por ejemplo, polietilenglicol) y un líquido de molienda en un molino de bolas o un molino de atrición durante varias horas. A continuación, la suspensión se somete generalmente a una operación de deshidratación por aspersión para formar los polvos de carburo cementado o de metal cerámico granulados que pueden utilizarse para prensar piezas no sinterizadas que se sinterizan posteriormente.

El objetivo principal de la operación de molienda es obtener una buena distribución de la fase ligante y una buena humectabilidad entre los granos constituyentes duros y el polvo de fase ligante. Una buena distribución de la fase ligante y una buena humectabilidad son esenciales para obtener materiales de carburo cementado y metal cerámico de alta calidad. Si la distribución de fase o humectabilidad no es buena, se formarán poros y grietas en el cuerpo sinterizado final que son perjudiciales para el material. Sin embargo, obtener una buena distribución de fase ligante y humectabilidad es muy difícil para estos tipos de materiales y requiere una entrada de energía elevada, es decir, tiempos de molienda bastante extensos, generalmente de 10 a 40 horas, dependiendo del tipo de molino utilizado y/o el grado de corte producido.

Los molinos de bolas y los molinos de atrición proporcionan ambos una buena mezcla, homogénea, de los constituyentes en polvo, los polvos metálicos ligantes y el ligante orgánico. Estos procesos proporcionan una gran entrada de energía que puede superar la fricción estática y las fuerzas ligantes necesarias para obtener una buena distribución de la fase ligante y una buena humectabilidad. Sin embargo, en dichos molinos los polvos se someterán a una operación de molienda. Por consiguiente, los polvos, tanto los polvos constituyentes duros como los polvos metálicos ligantes, se triturarán parcialmente y formarán una fracción fina. Esta fracción fina puede provocar un crecimiento de grano no controlado durante la sinterización posterior. Por consiguiente, la materia prima de tamaño reducido puede destruirse por medio de la molienda.

Es difícil producir microestructuras con tamaño de grano reducido con buen control ya que la molienda produce una fracción fina que contribuye a un crecimiento de grano no controlado durante la sinterización.

Se han hecho diversos intentos para resolver este problema. Un método diseñado para obtener un polvo que comprende WC de granos gruesos con una buena distribución de fase ligante es depositar una sal, por ejemplo, acetato de cobalto, sobre las partículas de WC, después someter los granos de WC recubiertos a una temperatura elevada reduciendo así el acetato de cobalto a cobalto. Al seguir este método antes de la molienda, se puede obtener una buena distribución del cobalto en un tiempo de trituración reducido. Estos tipos de procesos son bastante complicados y requieren mucho tiempo. Un ejemplo de este tipo de proceso se describe en la patente europea EP752921B1.

También se han evaluado otros tipos de métodos de mezcla sin molienda para evitar la trituración de los polvos y mantener así las propiedades tales y como el tamaño de grano de las materias primas.

La patente europea EP 1 900 421 A1 describe un proceso en el que la suspensión se homogeniza en un mezclador que comprende un rotor, un dispositivo dispersor y medios para hacer circular la suspensión. El dispositivo dispersor contiene piezas móviles.

La publicación WO 02/06545 describe un metal duro de relleno hiperduro que tiene una clasificación de porosidad de sustancialmente A06, B00, C00 o mejor. El metal duro de relleno hiperduro se forma por medio de mezcla mecánica (incluida mezcla por ultrasonido), moldeado de la mezcla para formar una pieza no sinterizada y consolidación de la pieza no sinterizada a una temperatura, presión hiperatmosférica preseleccionadas y tiempo a temperatura y tiempo a presión hiperatmosférica suficientes para formar el metal duro de relleno hiperduro.

La patente europea EP 1231288 describe un método para fabricar un material compuesto. El método comprende una etapa de mezcla por ultrasonido.

Un objetivo de la presente invención es obtener una combinación de polvos homogénea sin molienda.

Otro objetivo de la presente invención es obtener una combinación de polvos en la que se pueda mantener la distribución de tamaño de grano de las materias primas y aún así obtener una combinación de polvos homogénea.

Otro objetivo de la presente invención es obtener una combinación de polvos mediante el uso de un proceso de

mezcla que no contenga ninguna pieza móvil y que se someta a un desgaste mínimo.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se refiere al método definido en la reivindicación 1. Se trata de un método para producir un polvo aglomerado de carburo cementado o de metal cerámico sin molienda en el que los constituyentes en polvo se someten a una operación que no incluye molienda, que comprende las etapas de formar primero una suspensión de uno o más polvos que forman constituyentes duros, donde dichos uno o más polvos que forman los constituyentes duros se seleccionan de boruros, carburos, nitruros o carbonitruros de metales de los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica, polvos metálicos ligantes y un líquido de mezcla. A continuación, la suspensión se mezcla y se deshidrata para formar un polvo aglomerado. La mezcla se lleva a cabo en un mezclador sin contacto en el que se utilizan ondas acústicas que logran condiciones de resonancia. Dichos tipos de mezcladores se denominan comúnmente mezcladores acústicos resonantes.

Los mezcladores acústicos son conocidos en la técnica, véase, por ejemplo, la publicación WO 2008/088321 y la patente estadounidense US 7.188.993. Dichos mezcladores utilizan energía acústica de alta intensidad y baja frecuencia para mezclar. Han exhibido buenos resultados al mezclar compuestos orgánicos frágiles y se han utilizado para mezclar también otros tipos de materiales. Los mezcladores acústicos son mezcladores sin contacto, es decir, no contienen ningún medio mecánico para mezclar como agitadores, placas deflectoras o propulsores. En cambio, la mezcla se lleva a cabo creando zonas de micromezcla a lo largo de todo el recipiente de mezcla mediante resonancia mecánica aplicada sobre los materiales que se mezclarán a través de la propagación de una onda de presión acústica en el recipiente de mezcla.

En el método según la presente invención, el tamaño de grano de los polvos que forman los constituyentes duros depende de la aplicación de la aleación y preferiblemente es de 0,2 a 30 μm . Si no se indica lo contrario, todas las cantidades proporcionadas en la presente en %p son el %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos.

Los polvos metálicos ligantes pueden estar en un polvo de un metal ligante simple o en una combinación de polvos de dos o más metales, o en un polvo de una aleación de dos o más metales. Los metales ligantes se seleccionan de Cr, Mo, Fe, Co o Ni, preferiblemente de Co, Cr o Ni. El tamaño de grano de los polvos metálicos ligantes adicionados es adecuadamente entre 0,5 y 3 μm , preferiblemente entre 0,5 y 1,5 μm .

Cuando el método según la presente invención se refiere a producir un polvo de carburo cementado, significa en la presente que el carburo cementado es un polvo a partir de WC-Co, que contiene también, además de WC y Co, adiciones tales y como inhibidores de crecimiento de grano, carburos cúbicos, etc. utilizados comúnmente en la técnica para la producción de carburos cementados.

En una realización de la presente invención, se produce un polvo de carburo cementado con constituyentes duros que comprenden adecuadamente WC con un tamaño de grano entre 0,5 y 2 μm , preferiblemente entre 0,5 y 0,9 μm . El contenido de metal ligante es adecuadamente entre 3 y 17 %p, preferiblemente 5 a 15 %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos. Los carburos cementados producidos con estos polvos se utilizan comúnmente en herramientas de corte tales y como injertos, barrenas, fresas, etc.

En una realización de la presente invención, se produce un polvo de carburo cementado con constituyentes duros que comprenden adecuadamente WC que tiene un tamaño de grano entre 1 y 8 μm , preferiblemente entre 1,5 y 4 μm . El contenido de metal ligante es adecuadamente entre 3 y 30 %p, preferiblemente 5 a 20 %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos. Los carburos cementados producidos con estos polvos se utilizan comúnmente en herramientas para formar herramientas y piezas de desgaste, por ejemplo, teclas para barrenas de perforación, minería o fresado de asfalto, rodillos para laminado en caliente, piezas de aplicaciones de minería, trefilado, etc.

En una realización de la presente invención, se produce un polvo de carburo cementado con constituyentes duros que comprenden adecuadamente WC que tiene un tamaño de grano entre 4 y 25 μm , preferiblemente entre 4,5 y 20 μm . El contenido de metal ligante es adecuadamente entre 3 y 30 %p, preferiblemente 6 a 30 %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos. Los carburos cementados producidos con estos polvos se utilizan comúnmente en teclas para barrenas de perforación, minería o fresado de asfalto, rodillos para laminado en caliente.

En otra realización de la presente invención, el método se refiere a producir un polvo de metal cerámico. En la presente, polvo de metal cerámico significa un polvo en el que los constituyentes duros comprenden grandes cantidades de TiCN o TiC. Los metales cerámicos comprenden constituyentes duros de carbonitruro o carburo embebidos en una fase ligante metálica. Además de titanio, también se agregan elementos del grupo VIa, tales y como Mo, W y algunas veces Cr, para facilitar la humectación entre el ligante y los constituyentes duros y para reforzar el ligante por medio de endurecimiento de la solución. También se pueden agregar elementos del grupo IVA o Va, es decir, Zr, Hf, V, Nb y Ta, a las aleaciones disponibles en el mercado actualmente. Todos estos elementos adicionales se agregan generalmente como carburos, nitruros o carbonitruros. El tamaño de grano de los polvos que forman los constituyentes duros es generalmente <2 μm .

Además, se agrega opcionalmente un ligante orgánico a la suspensión a efectos de facilitar la granulación durante la

operación de deshidratación por aspersión posterior y también para que funcione como agente de prensado para cualquiera de las operaciones de prensado y sinterización posteriores. El ligante orgánico puede ser cualquier ligante utilizado comúnmente en la técnica. El ligante orgánico puede ser, por ejemplo, parafina, polietilenglicol (PEG), ácidos grasos de cadena larga, etc. La cantidad de ligante orgánico es adecuadamente entre 15 y 25 %vol basada en el volumen de polvo seco total, la cantidad de ligante orgánico no se incluye en el volumen de polvo seco total.

Para formar una suspensión se necesita un líquido de mezcla. Se puede utilizar cualquier líquido utilizado comúnmente como líquido de molienda en la fabricación convencional de carburo cementado. El líquido de molienda es preferiblemente agua, alcohol o un disolvente orgánico, más preferiblemente agua o una mezcla de agua y alcohol y más preferiblemente aún una mezcla de agua y etanol. Las propiedades de la suspensión dependen de la cantidad de líquido de trituración agregado. Dado que la deshidratación de la suspensión requiere energía, se debe minimizar la cantidad de líquido a efectos de mantener bajos los costes. Sin embargo, se debe agregar suficiente líquido para lograr una suspensión que se pueda bombear y evitar la obstrucción del sistema.

Además, se pueden agregar otros componentes conocidos en la técnica a la suspensión, por ejemplo, agentes de dispersión, reguladores de pH, etc.

La deshidratación de la suspensión se lleva a cabo preferiblemente de acuerdo con técnicas conocidas, en especial, deshidratación por aspersión. La suspensión que contiene los materiales en polvo mezclados con el líquido orgánico y posiblemente el ligante orgánico se pulveriza a través de una boquilla adecuada en la torre de deshidratación en la que las gotas pequeñas se secan de forma instantánea mediante una corriente de gas caliente, por ejemplo, una corriente de nitrógeno, para formar gránulos aglomerados. La formación de gránulos es necesaria, en especial, para la alimentación automática en las herramientas de compactación que se utilizan en la etapa posterior. Para experimentos a escala menor, también se pueden utilizar otros métodos de deshidratación, tales y como, deshidratación sobre bateas en horno.

A continuación, se forman las piezas no sinterizadas con los polvos/gránulos deshidratados. Se puede utilizar cualquier tipo de operación para dar forma conocida en la técnica, por ejemplo, moldeado por inyección, extrusión, prensado uniaxial, prensado multiaxial, etc. Si se utiliza moldeado por inyección o extrusión, también se agregan ligantes orgánicos adicionales a la mezcla de polvos.

Las piezas no sinterizadas formadas con los polvos/gránulos producidos según la presente invención, posteriormente se sinterizan de acuerdo con cualquier método de sinterización convencional, por ejemplo, vacuosinterización, sinterización-HIP, sinterización por plasma, etc. La técnica de sinterización utilizada para cada composición de suspensión específica es preferiblemente la técnica que se habría utilizado para dicha composición de suspensión si se hubiera producido de acuerdo con los métodos convencionales, es decir, en molino de bolas o molino de atrición.

Ejemplo 1

Se prepararon diferentes suspensiones de carburo cementado combinando polvos de constituyentes duros tales y como WC y Cr₃C₂, Co y PEG con un líquido con una relación etanol/agua de 90/10 en peso. El tamaño de grano de WC y el tamaño de grano de Co proporcionados es el tamaño de grano Fisher (FSSS). La composición de los constituyentes secos de las suspensiones y las propiedades de la materia prima se muestran en la Tabla 1. La cantidad de Co, WC y Cr₃C₂ proporcionada en %p se basa en los constituyentes en polvo secos totales en la suspensión. La cantidad de PEG se basa en los constituyentes en polvo secos totales de la suspensión, en donde la cantidad de PEG no se incluye en los constituyentes en polvo secos de la suspensión.

Tabla 1

Suspensión	Co (%p)	Co (μm)	Cr ₃ C ₂ (%p)	WC (μm)	%p de PEG
Composición 1	10,0	0,5	0,5	0,8	2
Composición 2a	6,0	0,5	-	2,5	2
Composición 2b	6,0	0,5	-	5	2
Composición 3a	6,3	0,9	-	5	2

* Aproximadamente 2 %p del cobalto se origina del polvo de WC que ha sido recubierto con Co mediante la técnica sol-gel tal y como se describe en la patente europea EP752921B1.

Ejemplo 2

La suspensión con Composición 1 del Ejemplo 1 después se sometió a una operación de mezcla utilizando un mezclador Resodyn Acoustic Mixer (LabRAM) según la invención o un agitador de pintura convencional (Natalie de

Lux), a continuación las suspensiones se secaron sobre bateas en horno a 90°C. Las condiciones de mezcla se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Polvos	Composición	Mezclador	Tiempo de mezcla (s)	Energía (G)
Invencción 1	Composición 1	RAM	300	95
Comparación 1	Composición 1	Natalie	300	N/A

- 5 Después, los polvos se sometieron primero a una operación de prensado uniaxial para formar una pieza no sinterizada que posteriormente se sometió a una operación de sinterización-HIP a una temperatura de sinterización de 1.410°C.

- 10 Las propiedades del material sinterizado producido con los polvos se muestran en la Tabla 3. Como comparación adicional se incluye una suspensión como Referencia 1 con Composición 1 producida según técnicas convencionales. La muestra de Referencia 1 se produjo primero al producir una suspensión por medio de molino de bolas durante 56 horas y después someterla a una operación de deshidratación por aspersión. A continuación, el polvo se prensó y sinterizó del mismo modo que para las otras muestras. La molienda con bolas no afectó el tamaño de grano promedio para el WC de granos finos. Cuando se proporcionan dos valores, los mismos representan mediciones hechas en dos piezas diferentes del mismo lote de sinterización.

15 Tabla 3

Polvos	Densidad (g/cm ³)	Com	Hc (kA/m)	Porosidad	HV3
Invencción 1	14,47/14,46	8,06/8,03	18,76/18,77	A00, B00, C00	1.676/1.706
Comparación 1	14,11/14,32	8,30/7,69	18,97/18,50	A00, B00, C00 concentraciones de Co	1.643/1.701
Referencia 1	14,48	8,5	20,4	A00, B00, C00	1.650

Tal y como puede observarse en la Tabla 3, el carburo cementado producido según la invención obtiene aproximadamente las mismas propiedades que las muestras de la Comparación 1 y la Referencia 1.

Ejemplo 3

- 20 La suspensión con Composición 2a del Ejemplo 1 se sometió a una operación de mezcla utilizando un mezclador Resodyn Acoustic Mixer (LabRAM) o un agitador de pintura convencional (Natalie de Lux); a continuación las suspensiones se secaron sobre bateas en horno a 90°C. Las condiciones de mezcla se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Polvos	Composición	Mezclador	Tiempo de mezcla (s)	Energía (G)
Invencción 2	Composición 2a	RAM	300	95
Comparación 2	Composición 2a	Natalie	300	N/A

- 25 A continuación, los polvos se prensaron y sinterizaron del mismo modo que para las muestras en el Ejemplo 2.

Las propiedades del material sinterizado producido con los polvos se muestran en la Tabla 5. Como comparación se incluye una suspensión como Referencia 2 con Composición 2b. La muestra de Referencia 2 se produjo con la Composición 2b de acuerdo con técnicas convencionales, es decir, se molió con bolas durante 20 horas y después se sometió a una operación de deshidratación por aspersión.

- 30 A continuación, el polvo se prensó y sinterizó del mismo modo que para las otras muestras. El tamaño de grano de WC antes de la etapa de molienda con bolas es de 5 µm. Después el tamaño de grano de WC se reduce drásticamente por medio de la operación de molienda. Después de la etapa de sinterización el tamaño de grano de WC es de aproximadamente 2,7 µm. Todos los valores proporcionados en la presente memoria del tamaño de grano

de WC medido en el material sinterizado se estimaron a partir del valor de Hc.

Tabla 5

Polvos	Densidad (g/cm ³)	Com	Hc (kA/m)	porosidad	HV3
Invencción 2	15,00/14,98	5,30/5,36	9,90/9,81	A00, B00, C00	1.408/1.536
Comparación 2	14,79/14,77	5,36/5,34	9,76/9,77	A00, B00, C00 concentraciones de Co	1.419/1.502
Referencia 2	14,95	5,7	11,7	N/A	1.430

Tal y como puede observarse en la Tabla 5, el carburo cementado producido según la invención obtiene aproximadamente las mismas propiedades que las muestras de la Comparación 2 y la Referencia 2. Además, para la Invencción 2, la distribución de tamaño de grano de WC reducida de la materia prima WC se mantiene en la estructura sinterizada. Esto puede observarse en la Fig. 1 que muestra una imagen de SEM (Microscopio electrónico de exploración) de la Invencción 1. La Figura 2 muestra una imagen de LOM (Microscopio óptico) de la muestra de la Referencia 2 que ha sido claramente afectada por la molienda, esto puede observarse por la presencia de varios granos más grandes originados por el crecimiento de grano de la fracción fina de los granos de WC.

Ejemplo 4

La suspensión con composición 3a del Ejemplo 1 se sometió a una operación de mezcla utilizando un mezclador Resodyn Acoustic Mixer (LabRAM); a continuación la suspensión se deshidrató sobre batea en horno a 90°C. Las condiciones de mezcla se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Polvos	Composición	Mezclador	Tiempo de mezcla (s)	Energía (G)
Invencción 3	Composición 3a	RAM	300	95

A continuación, los polvos se prensaron y sinterizaron del mismo modo que para las muestras en el Ejemplo 2 y 3.

Las propiedades del material sinterizado producido con los polvos se muestran en la Tabla 7. Como comparación se incluye una suspensión como Referencia 3 con Composición 3b. La muestra de Referencia 3 se produjo primero al mezclar en húmedo los polvos y después someterlos a una operación de deshidratación por aspersión. A continuación, el polvo se prensó y sinterizó del mismo modo que para las otras muestras.

Tabla 7

Polvos	Densidad (g/cm ³)	Com	Hc (kA/m)	porosidad	HV30
Invencción 3	14,97	5,72	5,65	A02, B00, C00	1.240
Referencia 3	14,95	5,7	6,8	<A02	1.280

Tal y como puede observarse en la Tabla 7, el carburo cementado producido según la invención obtiene aproximadamente las mismas propiedades que las muestras de la Comparación 3 y la Referencia 3. Además, se puede observar que se pueden obtener aproximadamente las mismas propiedades para la Invencción 3 con el WC no recubierto en comparación con la Referencia 3, que si el WC se hubiera recubierto con Co con el uso de un proceso de sol-gel complejo y costoso.

Como conclusión, los Ejemplos muestran que el método según la presente invención puede conducir a productos que tienen las mismas propiedades que productos que se han producido con métodos convencionales. Por consiguiente, se pueden lograr tiempos de molienda considerablemente más cortos que conducen a una reducción en el consumo de energía. Además, se puede evitar el uso del proceso sol-gel complejo utilizado comúnmente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polvo aglomerado de carburo cementado o de metal cerámico sin molienda, donde los constituyentes en polvo se someten a una operación de mezcla sin molienda que comprende las etapas de:
 - 5 formar una suspensión de uno o más polvos que forman constituyentes duros, polvos metálicos ligantes y un líquido de mezcla, en la que dichos uno o más polvos se seleccionan de boruros, carburos, nitruros o carbonitruros de metales de los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica;
 - mezclar y deshidratar dicha suspensión para formar un polvo aglomerado, donde la mezcla se lleva a cabo en un mezclador acústico resonante, siendo éste un mezclador sin contacto en el que se utilizan ondas acústicas que logran condiciones de resonancia.
- 10 2. El método según la reivindicación 1 en el que la suspensión contiene un ligante orgánico.
3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la deshidratación se lleva a cabo mediante deshidratación por aspersión.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que los polvos metálicos ligantes es uno o más seleccionados de Cr, Mo, Fe, Co o Ni.
- 15 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que se produce un polvo de carburo cementado.
6. El método según la reivindicación 5 en el que los constituyentes duros comprenden WC con un tamaño de grano de entre 0,5 y 2 μm , y un contenido de metal ligante entre 3 y 17 %p.
- 20 7. El método según la reivindicación 5 en el que los constituyentes duros comprenden WC que tiene un tamaño de grano de entre 1 y 8 μm , y un contenido de metal ligante entre 3 y 30 %p.
8. El método según la reivindicación 5 en el que los constituyentes duros comprenden WC que tiene un tamaño de grano de entre 4 y 25 μm , y un contenido de metal ligante entre 3 y 30 %p.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que se produce un polvo de metal cerámico.

Fig. 1

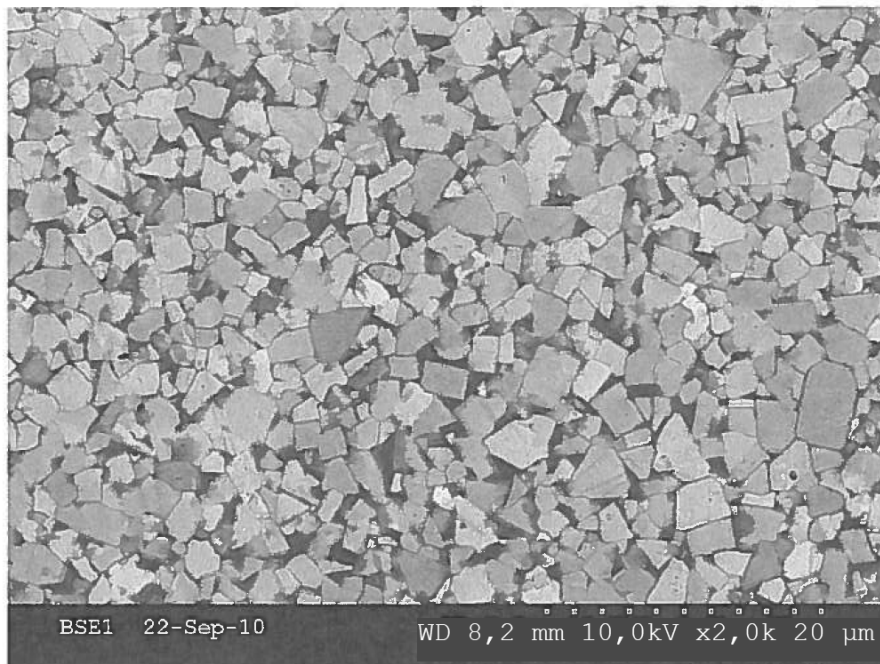


Fig. 2

