

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 722**

51 Int. Cl.:

C23C 4/08	(2006.01) C22C 38/44	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01) C23C 4/06	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01) C23C 4/12	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01) C23C 4/067	(2006.01)
C22C 38/42	(2006.01) C23C 4/131	(2006.01)
B23K 35/30	(2006.01)	
B23K 35/02	(2006.01)	
B32B 15/01	(2006.01)	
C22C 38/12	(2006.01)	
C22C 38/16	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2013** **E 13167591 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018** **EP 2664684**

54 Título: **Uso de un acero cromado de alta dureza y resistencia a la corrosión para recubrir sustratos metálicos**

30 Prioridad:
14.05.2012 DE 102012009496

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2018

73 Titular/es:
ZAPP PRECISION METALS GMBH (100.0%)
Letmather Strasse 69
58239 Schwerte, DE

72 Inventor/es:
CASTRO, VICTOR y
PACHER, OSKAR DR.

74 Agente/Representante:
SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 688 722 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

Uso de un acero cromado de alta dureza y resistencia a la corrosión para recubrir sustratos metálicos

[0001] La invención se refiere a un acero cromado de alta dureza y resistencia a la corrosión, así como a su uso para recubrir sustratos metálicos.

- 5 Se conoce un gran número de aceros cromados para el recubrimiento térmico de sustratos metálicos. Así, el fascículo de la patente DE 10 2011 009 443 B3 describe un material de proyección en forma de alambre hecho de 0,28 a 0,60 % en peso de carbono, 0,05 a 0,35 % en peso de cromo, 1 a 1,4 % en peso de manganeso, 0,005 a 0,03 % en peso de nitrógeno, 0,6 a 0,8 % en peso de silicio, hasta 0,03 % en peso de molibdeno, hasta 0,1 % en peso de níquel, 0,04 a 0,15 % en peso de cobre, hasta 0,15 % en peso de vanadio, hasta 0,01 % en peso de azufre, fósforo y aluminio, y
10 el resto de hierro. Este acero sirve para recubrir las bandas de desplazamiento de los bloques de cilindros del motor. Sin embargo, debido a su bajo contenido en cromo, carece de una resistencia suficiente a la corrosión.

- Otro material para el recubrimiento térmico es el descrito por el fascículo de la patente DE 10 2010 021 300 B4. Este está hecho de un acero exento de niobio, titanio y boro, con un contenido de carbono muy alto, del 0,7 al 1,2 % en peso, 0,01 a 2 % en peso de nitrógeno, 0,01 a 1 % en peso de silicio, 0,8 a 2 % en peso de manganeso, 12 a 20 % en peso de cromo, 0,4 a 1,3 % en peso de molibdeno, 0,01 a 1 % en peso de níquel, 0,01 a 0,4 % en peso de cobre, 0,01 a 0,3 % en peso de vanadio, 0,01 a 0,35 % en peso de azufre y 0,01 a 0,045 % en peso de fósforo, el resto de hierro.
15

- Sin embargo, en el caso de este acero, debido al alto contenido de carbono, existe el riesgo de que se produzca la aparición de carburos de cromo estables y, por lo tanto, un empobrecimiento de cromo que está necesariamente asociado con una reducción de la resistencia a la corrosión. Además, el alto contenido de carbono del acero provoca una estabilización de la proporción de austenita en la estructura del recubrimiento que reduce significativamente la resistencia al desgaste y la dureza del recubrimiento, y no permite ninguna transformación lo más completa posible de la austenita en martensita. Por ello, el método solo se orienta a una capa mayoritariamente martensítica.
20

- Además, se conoce del fascículo de la patente DE 195 39 640 C1 una camisa de cilindro con una capa protectora de níquel-cromo aplicada mediante proyección por plasma atmosférico con 60 a 90 % en peso de níquel, 5 a 20 % en peso de cromo, que puede contener, además, 2 a 10 % en peso de aluminio y 1 % en peso de itrio y tiene por objetivo evitar daños de cavitación y corrosión producidos por el refrigerante.
25

- Por último, el fascículo de la patente EP 1 022 351 B2 describe, entre otros, una superficie de desplazamiento de cilindros aplicada igualmente mediante proyección por plasma utilizando un polvo de 0,01 a 0,8 % en peso de carbono, 0,1 a 1,5 % en peso de manganeso, 11 a 18 % en peso de cromo, 0,1 a 5 % en peso de molibdeno, 0,01 a 0,2 % en peso de azufre y 0,01 a 0,1 % en peso de fósforo, el resto de hierro. Sin embargo, este polvo no contiene otros componentes.
30

- Puesto que ninguno de los recubrimientos conocidos ha demostrado completamente su eficacia en cuanto a la configuración de la estructura perseguida, la invención se orienta al problema de utilizar un material de recubrimiento optimizado tribológica y funcionalmente que garantice, particularmente, una transformación en martensita lo más amplia posible.
35

- DE 198 08 276 A1 describe una aleación de acero para elementos deslizantes con 0,2 a 0,65 % de carbono, 12,0 a 20,0 % de cromo, 0,3 a 5,0 % de molibdeno, 0,02 a 0,4 % de nitrógeno, hasta 2 % de manganeso, hasta 1,4 % de silicio, hasta 2 % de níquel, hasta 0,5 % de cobre, hasta 0,2 % de vanadio y/o niobio, hasta 0,1 % de aluminio, el resto de hierro, incluidas impurezas producidas por la fundición.

- 40 WO 2004/018271 A1 divulga un elemento de resorte de un acero cromado ferrítico con 0,03 a 0,12 % de carbono, 0,2 a 0,9 % de silicio, 0,3 a 1 % de manganeso, 13 a 20 % de cromo, menos de 0,5 % de níquel, 0,1 a 2,0 % de molibdeno, 0,05 a 1,0 % de cobre, 0,02 a 0,05 % de nitrógeno, menos de 0,01 % de titanio, 0,01 a 0,10 % de niobio y 0,02 a 0,25 % de vanadio, el resto de hierro.

- 45 JP 2009 203528 A divulga un acero inoxidable martensítico para un elemento de un telar con una resistencia a la corrosión y una resistencia al desgaste excelentes después del temple y la maleabilización, con una estructura de 0,20 a 0,30 % de carbono, 0,30 a 0,60 % de silicio, $\leq 0,60$ % de manganeso, $\leq 0,035$ % de fósforo, $\leq 0,010$ % de azufre,

15,0 a 16,6 % de cromo, 0,10 a 0,60 % de níquel, $\leq 0,50$ % de cobre, $\leq 0,5$ % de molibdeno, 0,10 % de vanadio, $\leq 0,05$ % de niobio, $\leq 0,05$ % de titanio, $\leq 0,03$ % de aluminio, 0,04 a 0,09 % de nitrógeno, el resto de hierro, incluidas impurezas producidas por la fundición, con las siguientes condiciones: C + N: 0,25 a 0,35 %, C / N: 2,2 a 6,0 y Cr + 3,3 Mo: 15 a 16,6.

- 5 La solución a este problema consiste en el uso de un acero cromado hecho de 0,1 a 0,3 % en peso de carbono, 0,01 a 0,1 % en peso de nitrógeno, 0,01 a 1 % en peso de silicio, 0,01 a 2 % en peso de manganeso, 11 a 16 % en peso de cromo, 0,1 a 2 % en peso de molibdeno, 0,01 a 0,5 % en peso de níquel, 0,01 a 0,4 % en peso de cobre, 0,01 a 0,1 % en peso de niobio, hasta 0,1 % en peso de titanio, hasta 0,1 % en peso de vanadio, hasta 0,02 % en peso de azufre, 0 a 0,02 % en peso de fósforo, y hasta 0,02 % en peso de boro, el resto de hierro, incluidas impurezas producidas por la fundición, para fabricar un recubrimiento resistente al desgaste con una estructura martensítica y una dureza de al menos 450 HVI mediante el recubrimiento térmico de sustratos metálicos. Este acero contiene preferiblemente 0,15 a 0,28 % en peso de carbono, 0,3 a 1,5 % en peso de manganeso, hasta 14 % en peso de cromo, hasta 1,5 % en peso de molibdeno, hasta 0,35 % en peso de níquel, al menos 0,01 % en peso de titanio y al menos 0,001 % en peso de boro, individualmente o en conjunto. De forma particularmente preferible, el acero contiene hasta 13 % en peso de cromo. De forma particularmente preferible, el acero contiene 0,1 o más % en peso de molibdeno.

[0002] Además, el acero debe cumplir la condición

$$30 \times (\% \text{ en peso C} + \% \text{ en peso N}) + 0,5 (\% \text{ en peso Mn} + \% \text{ en peso Ni}) = 7 \text{ a } 14 \quad (1)$$

y/o

$$3 \times (\% \text{ en peso Cr} + \% \text{ en peso Mo}) + 4,5 (\% \text{ en peso Si}) = 50 \text{ a } 58 \quad (2)$$

- 20 En este aspecto, los contenidos de carbono y cromo se pueden ajustar de la siguiente manera

$$(\% \text{ en peso C}) / (\% \text{ en peso Cr}) = (6,2 \text{ a } 27) \times 10^{-3} \quad (3)$$

[0003] En una forma de realización preferida, el acero cumple la condición

$$30 \times (\% \text{ en peso C} + \% \text{ en peso N}) + 0,5 (\% \text{ en peso Mn} + \% \text{ en peso Ni}) = 7 \text{ a } 12 \quad (1')$$

y/o

- 25 $3 \times (\% \text{ en peso Cr} + \% \text{ en peso Mo}) + 4,5 (\% \text{ en peso Si}) = 30 \text{ a } 40 \quad (2')$

[0004] En una forma de realización preferida, el acero cumple la condición

$$30 \times (\% \text{ en peso C} + \% \text{ en peso N}) + 0,5 (\% \text{ en peso Mn} + \% \text{ en peso Ni}) = 9 \text{ a } 14 \quad (1'')$$

y/o

$$3 \times (\% \text{ en peso Cr} + \% \text{ en peso Mo}) + 4,5 (\% \text{ en peso Si}) = 50 \text{ a } 58 \quad (2'')$$

- 30 [0005] El acero utilizado según la invención se emplea para fabricar un recubrimiento resistente al desgaste con una estructura martensítica y una dureza de al menos 450 HVI mediante el recubrimiento térmico de sustratos metálicos, particularmente para recubrir superficies de desplazamiento de cojinetes y de deslizamiento, superficies de desplazamiento de cilindros, anillos de pistón, ruedas dentadas y engranajes.

- 35 [0006] En cuanto a los componentes individuales del acero según la invención, el carbono promueve la formación de austenita y reacciona con el cromo, titanio, vanadio y niobio formando carburos, con lo que aumenta la dureza, pero se reduce la resistencia a la corrosión en conjunto con el cromo. Sin embargo, aunque la estabilización de la austenita se refuerza con una deposición en el arco eléctrico o en plasma con un contenido de carbono de más del 0,3 % en

peso, esto evita la formación de martensita en el enfriamiento rápido de una capa resistente al desgaste relativamente delgada. Por esta razón, no se debe sobrepasar este valor límite de 0,3 % en peso de carbono. Por el contrario, para la formación de precipitados finos con titanio y/o vanadio se necesita un valor límite inferior del carbono, del 0,1 % en peso, para conseguir, por ejemplo, una buena mojabilidad del aceite.

5 [0007] El silicio estabiliza la ferrita y actúa al mismo tiempo como desoxidante, también absorbe oxígeno. Para ello, ante la presencia simultánea de niobio y titanio, es necesario un contenido mínimo del 0,1 % en peso. Como el silicio tiende a formar fases intermetálicas con otros elementos, no se debe sobrepasar un valor límite superior del 1 % en peso.

10 [0008] El manganeso está presente con un contenido del 0,01 al 2 % en peso. Junto con el carbono, el nitrógeno y el níquel, estabiliza la estructura austenítica, por lo que no se puede sobrepasar el valor límite superior del 2 % en peso. El efecto sinérgico del manganeso caracteriza la relación de fórmulas (1). Como no se puede determinar un efecto del manganeso por debajo del 0,01 % en peso, este valor se considera el límite de contenido inferior.

15 [0009] El cromo mejora la resistencia a la corrosión. Para un efecto suficiente en aleaciones de fundición enfriadas desde la masa fundida de forma necesariamente rápida, es necesario un valor mínimo del 11 % en peso. El cromo forma carburos con el carbono, lo que provoca un empobrecimiento de cromo disuelto a su alrededor, lo que reduce de forma local la resistencia a la corrosión. Por ello, la invención prevé fijar la relación sinérgica del carbono con respecto al cromo en valores muy bajos mediante el rango de valores $(6,2 \text{ a } 27) \times 10^{-3}$ de la relación de fórmulas (3). Como el cromo promueve una estructura ferrítica y, con ello, blanda, no se puede sobrepasar el valor límite superior del 16 % en peso. En una forma de realización preferida, se selecciona un valor límite superior del 14 % en peso, de
20 forma particularmente preferible, del 13 % en peso, para reducir el riesgo de formación de estructuras mixtas y de la salida del área martensítica.

[0010] El molibdeno, combinado con el cromo, mejora la resistencia a la corrosión. No obstante, contenidos por encima del 2 % en peso modifican el comportamiento de enfriamiento, lo que no resulta ventajoso. Dado que los contenidos de molibdeno por debajo del 0,01 % en peso no muestran ningún efecto, no son necesarios valores límite más bajos.

25 [0011] El níquel amplía la zona gamma y estabiliza la austenita, lo que, en el caso de las capas aplicadas térmicamente, reduce su dureza y resistencia al desgaste. Por ello, el contenido de níquel no puede sobrepasar el 0,5 % en peso. Por el contrario, el valor límite inferior puede estar situado en el 0,01 % en peso, puesto que contenidos inferiores no tienen prácticamente efecto. Debido al efecto sinérgico con los elementos carbono, nitrógeno y manganeso, es ventajoso mantener la relación de fórmulas 1.

30 [0012] El nitrógeno reacciona con cromo, titanio, vanadio y niobio formando nitruros. Sin embargo, debido a la presencia simultánea de carbono, se forman nitruros de carbono que provocan una mojabilidad por aceite muy favorable y, en una concentración más baja, son favorables para la formación de capas tribológicas. Puesto que el nitrógeno puede ser absorbido del gas protector en el recubrimiento térmico, no es necesario sobrepasar un valor límite superior al 0,1 % en peso en el material de recubrimiento (alambre, polvo).

35 [0013] El vanadio, el titanio y el niobio son agentes de carburación y nucleación potentes y son favorables como núcleos para la formación de martensita. Forman nitruros con el nitrógeno y, ante la presencia simultánea de carbono, nitrógeno y oxígeno, también oxicarbonitruros que son ventajosos para una mojabilidad por aceite. Sin embargo, la concentración de la suma de estos elementos en el material de recubrimiento no debería sobrepasar el valor límite superior del 0,1 % en peso. Para absorber nitrógeno y para una nucleación, es suficiente un contenido total o individual
40 del 0,01 % en peso, por ejemplo, del 0,01 % en peso de niobio o del 0,01 % en peso (de niobio + titanio + vanadio).

[0014] El boro aumenta la resistencia en una baja concentración y forma precipitados de boruros finamente distribuidos. Sin embargo, con contenidos más altos se producen fragilizaciones, por lo que no se debería sobrepasar un valor límite superior al 0,02 % en peso de boro. No obstante, en el caso de polvo, el contenido podría ser de hasta el 1 % en peso.

45 [0015] Las aleaciones experimentales de la Tabla 1 se fundieron en un horno de frecuencia media con gas protector, se vertieron en moldes alargados y se recocieron a 820 °C durante 6 horas. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se esmeriló por encima la costra de fundición y se repasaron mecánicamente las piezas en bruto obtenidas mediante esmerilado utilizando muelas abrasivas de corindón. Estas varillas formaban el material experimental para

los recubrimientos térmicos por proyección de plasma (muestras E1 a E4 y aleaciones comparativas V1 a V3, no pertenecientes a la invención).

[0016] Así, el recubrimiento tuvo lugar de manera que los alambres experimentales o las varillas delgadas en un sistema de arco-plasma transferido PTWA (PTWA: Plasma Transferred Wire Arc) se introdujeron directamente en un chorro de plasma generado por corriente eléctrica. Bajo la acción simultánea de un gas de nebulización y de transporte, el acero experimental fundido en el chorro de plasma se aceleró en una forma finamente distribuida, a alta velocidad y alta energía cinética, hacia la superficie de las muestras de acero cuadradas (sustrato: acero al carbono de grano fino) del tamaño 20 x 20 x 10 mm de espesor, en donde el sustrato obtuvo un recubrimiento de aprox. 200 µm de espesor.

[0017] Para una valoración de la resistencia a la abrasión o al desgaste, las muestras experimentales (1) recubiertas se sujetaron en un aparato de ensayo de rueda abrasiva (cp. Fig. 1). En todos los experimentos, la presión de apriete de las muestras se mantuvo constante con un peso (3) de 2 kg y el número de revoluciones de la rueda abrasiva se ajustó a 20 U/min. Puesto que el desgaste por fricción también depende de la temperatura, esta influencia se eliminó colocando la rueda abrasiva (4) y la muestra (1) bajo el agua. Para aumentar el desgaste por abrasión y para alcanzar tiempos experimentales practicables se añadió polvo de Al₂O₃ (corindón) al agua. Así, las palas dispuestas lateralmente en la rueda abrasiva tenían la función de remover constantemente el Al₂O₃, que tiende a la sedimentación.

[0018] La resistencia al desgaste del recubrimiento se obtuvo determinando la reducción de peso después de un periodo de prueba de 6 horas en el ensayo de la rueda abrasiva. Para una evaluación numérica de la resistencia al desgaste del recubrimiento se determinó o calculó el factor de desgaste V según la fórmula

$$V = (M_u / M_b)$$

En la fórmula, significan:

M_u Pérdida de material en mg de una muestra no recubierta,

M_b Pérdida de material en mg de una muestra recubierta.

Según esta fórmula, V es un número mayor que 1 cuando la muestra recubierta tiene una resistencia al desgaste mayor, es decir, una pérdida de material menor (M_b < M_u). Por el contrario, si la capa tiene una resistencia a la abrasión peor que una muestra no recubierta (p. ej., porque la capa es demasiado blanda) V asume un valor numérico de < 1.

La determinación de la porosidad tuvo lugar midiendo el tamaño de poro máximo bajo el microscopio. Para ello se consultó un campo de medición de 200 x 200 µm y se utilizó el tamaño de poro máximo que aparece en este campo de medición como medida para la porosidad.

Para determinar la dureza del recubrimiento se obtuvo la microdureza HV 0,2 mediante medición bajo el microscopio. Los resultados se reproducen en la Tabla 3. En la muestra V1 con el mayor contenido de C y Cr, la capa muestra una alta porosidad, con poros de un tamaño máximo de 16 µm, con lo que ya no se pudo determinar la microdureza HV 0,2 (Tabla 3).

Para valorar la calidad de las capas se prepararon muestras metalográficas transversales y se evaluó la estructura. Las Figs. 2 y 3 muestran la estructura de las muestras E4 y V3. Los resultados experimentales de la Tabla 3 muestran que la resistencia al desgaste de capas de proyección de plasma dentro del alcance de la invención asume valores favorables. Debido a las velocidades de temple extremadamente altas que se producen en la proyección por plasma cuando las partículas de recubrimiento fundidas impactan en la superficie que recubrir, tiene lugar la aparición de condiciones de desequilibrio. Así, p. ej., con un contenido alto de C y Cr de una aleación de alambre proyectado en la capa formada, se puede suprimir la formación de un recubrimiento con mucho carburo de cromo. Más bien, se pueden ajustar condiciones estructurales que pueden ser sorprendentemente blandas y tener una mala resistencia al desgaste. Esto muestra que una alta dureza inicial de un alambre de proyección no necesariamente tiene por qué dar como resultado una capa dura y resistente al desgaste (aleaciones comparativas V1 a V3, no pertenecientes a la invención, en Tabla 2 y 3).

Tabla 1

N.º exp.	% C	% N	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni	% Cu	% Nb
E1	0,14	0,09	0,45	1,10	11,30	0,08	0,03	0,22	0,06
E2	0,20	0,04	0,66	0,76	12,00	0,12	0,04	0,31	0,04
E3	0,26	0,03	0,40	0,60	12,08	0,20	0,04	0,12	0,08
E4	0,28	0,02	0,10	0,55	12,35	0,05	0,05	0,04	0,02
V1	0,85	0,08	1,22	1,65	16,00	2,50	1,25	0,02	0,00
V2	0,38	0,12	1,45	1,20	13,80	1,90	1,86	0,02	0,00
V3	0,08	0,05	0,86	1,25	14,50	0,35	0,99	0,06	0,00

Tabla 2

	Dureza inicial
N.º de experimento	HRC
E1	47
E2	47
E3	56
E4	57
V1	58
V2	56
V3	31

Tabla 3

N.º de experimento	Porosidad máx.	HV 0,2	L	Estructura
E1	10	560	3,4	Martensita + carburos
E2	10	550	3,2	Martensita + carburos
E3	7	605	3,9	Martensita + carburos
E4	8	635	4,2	Martensita + carburos
V1	16	n. c.	1,6	Austenita + carburos
V2	11	340	0,9	Austenita + carburos
V3	7	290	0,6	Ferrita

REIVINDICACIONES

1. Uso de un alambre de un acero austenítico hecho de
 - 0,1 a 0,3 % en peso de carbono
 - 0,01 a 0,1 % en peso de nitrógeno
 - 0,01 a 1 % en peso de silicio
 - 0,01 a 2 % en peso de manganeso
 - 11 a 16 % en peso de cromo
 - 0,01 a 2 % en peso de molibdeno
 - 0,01 a 0,5 % en peso de níquel
 - 0,01 a 0,4 % en peso de cobre
 - 0,01 a 0,1 % en peso de niobio
 - 0 a 0,1 % en peso de titanio
 - 0 a 0,1 % en peso de vanadio
 - 0 a 0,02 % en peso de azufre
 - 0 a 0,02 % en peso de fósforo
 - 0 a 0,02 % en peso de boro,el resto de hierro, incluidas impurezas producidas por la fundición, para fabricar recubrimientos resistentes al desgaste con una estructura martensítica y una dureza de al menos 450 HVI mediante el recubrimiento térmico de sustratos metálicos.
2. Uso de un alambre según la reivindicación 1, que, sin embargo, contiene 0,3 a 1,5 % en peso de manganeso, hasta 14 % en peso de cromo, hasta 1,5 % en peso de molibdeno, hasta 0,35 % en peso de níquel, al menos 0,01 % en peso de titanio y al menos 0,001 % en peso de boro, individualmente o en conjunto.
3. Uso de un alambre según la reivindicación 1 o 2, que, sin embargo, cumple la condición $30 \times (\% \text{ en peso de C} + \% \text{ en peso de N}) + 0,5 (\% \text{ en peso de Mn} + \% \text{ en peso de Ni}) = 7 \text{ a } 14$.
4. Uso de un alambre según una de las reivindicaciones 1 a 3, que, sin embargo, cumple la condición $3 \times (\% \text{ en peso de Cr} + \% \text{ en peso de Mo}) + 4,5 (\% \text{ en peso de Si}) = 30 \text{ a } 58$.
5. Uso de un alambre según una de las reivindicaciones 1 a 4, que, sin embargo, cumple la condición $(\% \text{ en peso de C})/(\% \text{ en peso de Cr}) = (6,2 \text{ a } 27) \times 10^{-3}$.
6. Uso de un alambre según una de las reivindicaciones 1 a 5 para recubrir superficies de desplazamiento de cojinetes y de deslizamiento, particularmente, superficies de desplazamiento de cilindros, anillos de pistón, ruedas dentadas y engranajes.

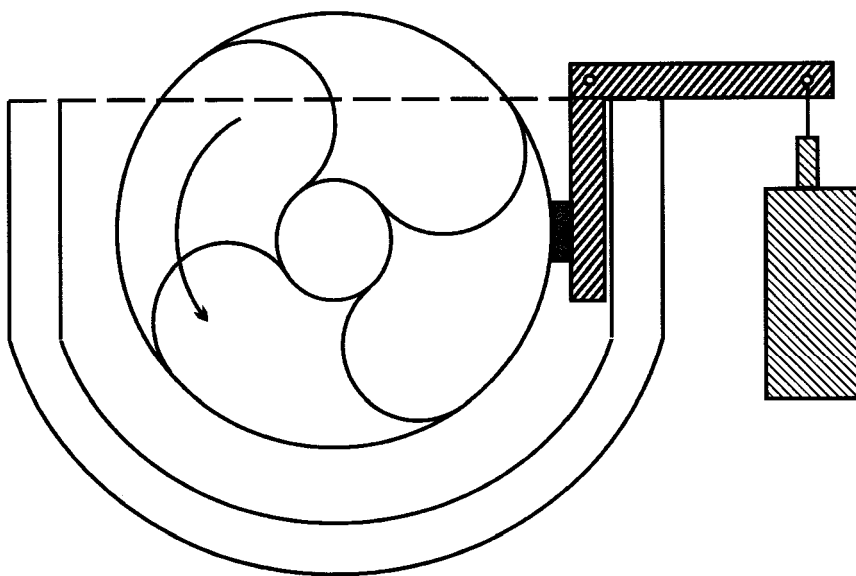


Fig. 1



Fig. 2

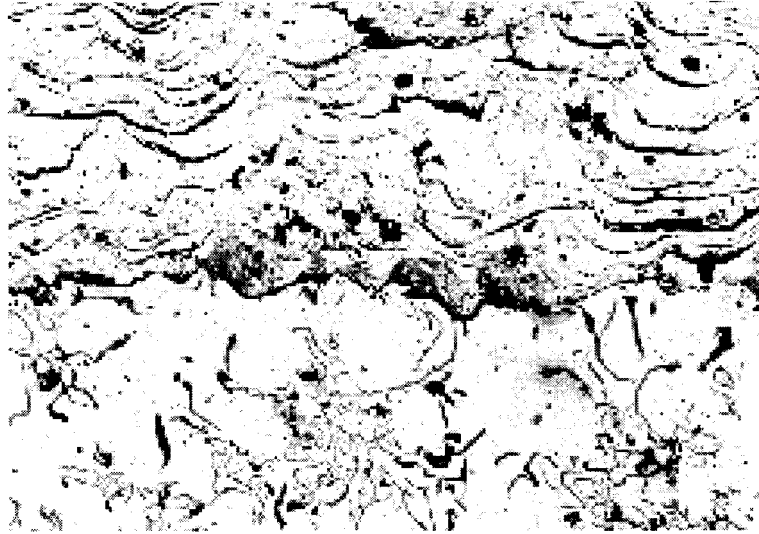


Fig. 3