

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **86114909.4**

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 28/00**
C 23 C 14/02, C 23 C 16/02
G 04 B 37/22

22 Date de dépôt: **27.10.86**

30 Priorité: **04.11.85 FR 8516425**

43 Date de publication de la demande:
13.05.87 Bulletin 87/20

84 Etats contractants désignés:
CH DE ES GB IT LI

71 Demandeur: **ASULAB S.A.**
Faubourg du Lac 6
CH-2501 Bienne(CH)

72 Inventeur: **Saurer, Eric**
Chemin de Cuard 17
CH-2022 Bevaix(CH)

72 Inventeur: **Ruedin, Yves**
Chemin des Deleyes 23
CH-2072 St-Blaise(CH)

72 Inventeur: **Randin, Jean-Paul**
Potat-Dessus 13
CH-2016 Cortaillod(CH)

72 Inventeur: **Sallin, Michel**
Edmond-de-Reynier 10
CH-2000 Neuchâtel(CH)

74 Mandataire: **de Raemy, Jacques et al,**
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA Faubourg du Lac 6
CH-2501 Bienne(CH)

54 **Objet pourvu d'un revêtement en métal précieux résistant à l'usure.**

57 L'objet est recouvert d'un revêtement résistant à l'usure et à la corrosion, ledit revêtement étant constitué principalement d'un métal précieux ou d'un alliage de métal précieux, par exemple de l'or ou d'un alliage contenant de l'or.

Le revêtement est constitué d'une première couche (3) dudit métal précieux ou de son alliage (4) comprenant des inclusions discrètes d'un composé métallique (5) constitué par exemple de nitrure de titane. Ces inclusions sont codéposées en phase vapeur avec le métal précieux et réparties de manière sensiblement homogène dans toute l'épaisseur de la couche, ladite épaisseur étant égale ou supérieure à 0,4 µm. Une seconde couche (6) constituée d'un métal précieux ou d'un alliage dudit métal est disposée entre l'objet et ladite première couche (3).

L'objet peut être un boîtier de montre, un maillon de bracelet ou un article de joaillerie.

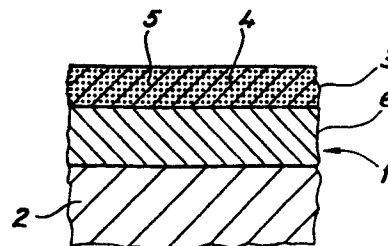


Fig. 2

OBJET POURVU D'UN REVETEMENT EN METAL PRECIEUX
RESISTANT A L'USURE

L'invention est relative à un objet, notamment une boîte de montre, surmonté d'un revêtement résistant à l'usure et constitué principalement d'un métal précieux du groupe de l'or, l'argent, le rhodium, le palladium, le platine, l'iridium, l'osmium et le ruthénium ou d'un alliage dudit métal précieux, ledit revêtement étant
5 constitué d'une première couche dudit métal précieux ou de son alliage, ladite première couche comprenant des inclusions discrètes d'un composé métallique constitué par un oxyde, un nitrure, un carbure, un borure, un phosphure, un siliciure ou un fluorure,
10 lesdites inclusions étant réparties de manière sensiblement homogène dans toute l'épaisseur de la première couche, ladite première couche étant appliquée par déposition en phase vapeur (CVD ou PVD), son épaisseur étant égale ou supérieure à 0,4 μm .

Des revêtements résistant à l'usure et à la corrosion contenant
15 un métal précieux, notamment de l'or, ont déjà été décrits maintes fois. Le but recherché consiste à obtenir un produit ayant une bonne résistance au rayage tout en présentant l'aspect et l'éclat de l'or.

C'est le cas par exemple de l'objet défini dans la demande GB-A-2.000.812 où l'on dépose sur une première couche de TiN, TaN,
20 TaC, ZrN ou VN une couche de métal noble ou d'alliage soit par évaporation et placage ionique (exemples 1 et 2), soit par un placage électrochimique suivi d'un traitement thermique de diffusion (exemples 3 et 5). Il est également envisagé de réaliser successive-
25 ment des couches de Ti, de TiN, d'un mélange de TiN et de métal noble, et d'or ou d'un alliage d'or. Les revêtements obtenus dans tous ces modes de réalisation sont constitués de couches superposées de compositions très différentes, déposées l'une après l'autre. Ils risquent par conséquent de présenter des défauts d'homogénéité ou de
30 résistance au rayage ou aux chocs thermiques aux interfaces entre les différentes couches.

Il est également prévu dans la même demande de brevet britannique (exemple 4) de former, après le dépôt par évaporation et placage ionique d'une couche de TiN, une deuxième couche obtenue par l'évaporation simultanée de deux sources distinctes formées respectivement de Ti et de Cu. Les remarques précédentes s'appliquent encore, mais, en outre, on notera que ce dernier procédé ne permet pas d'obtenir une couche de métal noble à la surface externe du revêtement.

Dans l'objet décrit dans le document précité la couche d'or superficielle doit être mince (égale ou inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$) pour que le revêtement produise l'effet attendu, à savoir rendre peu apparentes des rayures provoquées par des corps étrangers. En cela le revêtement décrit ne permet pas d'atteindre un vrai placage contenant assez de métal précieux pour que ledit objet puisse porter le poinçon de maître.

Pour pallier les inconvénients cités dans le document ci-dessus, le brevet EP-B-0038294 (=US 4.403.014) propose un procédé simple, permettant d'effectuer des dépôts de revêtements durs, métalliques dont la composition varie de façon progressive de la surface de l'objet vers la surface extérieure, et cela au moyen d'une source soumise à un seul processus d'évaporation ou de pulvérisation. Ainsi, au cours du dépôt, fait-on simultanément croître la concentration en volume de métal précieux et décroître celle d'un composé métallique (par exemple du TiN) déposés selon des gradients opposés au moyen d'une source comportant des gradients de concentration en volume de métal précieux et de composé métallique opposés. Un autre mode d'exécution de l'invention citée part de deux sources séparées constituées respectivement par le métal noble et le composé métallique, ces sources étant soumises à un procédé d'évaporation selon des vitesses croissantes, respectivement décroissantes.

Le procédé qui vient d'être décrit a l'inconvénient de devoir mettre en oeuvre soit une source composite dont l'épaisseur doit être en rapport avec l'épaisseur du dépôt à effectuer, soit un réglage délicat de l'appareil de dépôt qui doit être en mesure de contrôler avec précision la variation de vitesse de pulvérisation en cours de processus. D'autre part ce procédé conduit par définition à des dépôts dont le pourcentage volumique d'or et de composé

métallique est identique ce qui ne permet pas d'atteindre un dépôt d'or à très haut titre. Enfin on notera que le procédé est mal adapté au dépôt de placage en couches épaisses car il est lent et onéreux.

5 Les revêtements qui font l'objet des deux documents cités plus haut, bien qu'étant différents dans leur composition, présentent une caractéristique commune: ils possèdent les deux une couche de métal précieux, par exemple de l'or, déposée sur des couches sousjacentes beaucoup plus dures que celle du métal précieux, par exemple du
10 nitrure de titane. Si la couche superficielle est rayée, elle ne le sera que peu profondément et la rayure ne sera que peu apparente et cela d'autant plus si la couche sousjacente est d'une couleur proche de celle du métal précieux déposé en surface.

Les propriétés optiques, électriques, mécaniques et de résistance à la corrosion d'un film d'or comprenant des particules de silice
15 (SiO_2) et déposé par un procédé en phase vapeur ont été discutées dans la revue "Thin Solid Films" vol. 39(1976) p. 165 à 174, Elsevier Sequoia, Lausanne, Taylor et al: "Properties of metal - dielectric codeposited films". L'article en question analyse avant
20 tout les propriétés optiques d'une telle couche. En particulier la réflectivité spectrale de l'or pur est comparée à celle d'un film composite d'or et de SiO_2 . Très succinctement l'article mentionne que la résistance à la rayure du composé Au- SiO_2 est très bonne dans tout le domaine de composition examiné, ladite résistance étant bien
25 meilleure que celle d'un film d'or pur. Cette remarque, purement qualitative, n'est complétée par aucune donnée quantitative. L'article en question ne donne aucun enseignement sur les modifications des propriétés optiques et mécaniques dues à une structure non homogène (croissance colonnaire à faible densité, par exemple) qui
30 pourraient apparaître pour des épaisseurs de films de l'ordre 0,4 μm ou davantage.

Le document JP-A-59 185774 décrit un placage d'alliage d'or déposé en phase vapeur et comportant en outre des agents durcisseurs se présentant sous la forme de nitrures. Grâce à cet apport, la
35 dureté et la résistance à la corrosion du placage sont améliorées.

Le document JP-A-60 114567 propose l'utilisation d'un métal précieux codéposé avec un oxyde transparent pour former le

revêtement d'un objet qui présente alors une meilleure résistance à l'usure et aux rayures. On propose l'utilisation d'or conjointement avec du SiO_2 déposés par des méthodes telles que le dépôt sous vide. La méthode peut être appliquée à des boîtes de montre et permet de
5 réduire le contenu d'or au cinquième d'un revêtement conventionnel tout en augmentant la résistance à l'abrasion.

Enfin le document JP-A-60 67654 décrit un revêtement d'objet formé d'or ou d'alliage d'or et de nitrure de titane par évaporation sous vide par exemple. On améliore ainsi la résistance à l'abrasion
10 et aux rayures d'objets comme des montres ou des montures de lunettes.

Dans les quatre derniers documents cités ci-dessus on porte l'accent sur la minceur de la couche déposée, d'où économie de matière précieuse, le souci étant de proposer une couche avant tout
15 résistante à l'usure. Il n'est nullement fait mention de couches épaisses de métal précieux destinées à porter le poinçon d'orfèvre ou également de couches épaisses devant être mises en couleur tout en étant résistantes à l'usure.

C'est l'objet principal de la présente invention de proposer un
20 revêtement comportant une seconde couche d'un métal précieux ou d'un alliage dudit métal précieux, seconde couche disposée entre l'objet et la première couche, ladite première couche étant déposée selon l'enseignement de l'état de la technique révélé par les documents cités ci-dessus.

25 L'invention sera mieux comprise maintenant à l'aide de la description qui suit et des dessins qui l'illustrent à titre d'exemple et dans lesquels

- la figure 1 est une coupe dans l'objet selon l'art antérieur,
- 30 - la figure 2 est une coupe dans l'objet de l'invention,
- la figure 3 est un diagramme présentant des mesures de réflectivité exécutées sur les objets obtenus par l'invention, et
- la figure 4 est un diagramme rendant compte de mesures de résistance à l'usure des objets en question.

35 La figure 1 est une vue partielle en coupe de l'objet selon l'art antérieur. L'objet 1 peut être une boîte de montre, un maillon composant un bracelet ou tout autre article de joaillerie. Il

comprend un corps de boîte ou substrat 2 qui peut être fait en métal noble, en métal commun (acier inoxydable, laiton) ou en matière plastique. Le substrat 2 est surmonté d'un revêtement 3 dit première couche. Cette première couche est constituée principalement d'un
5 métal précieux du groupe de l'or, l'argent, le rhodium, le palladium, le platine, l'iridium, l'osmium et le ruthénium ou d'un alliage dudit métal précieux, figurés par une hachure oblique 4. Cette couche 3 comporte en outre des inclusions discrètes d'un composé métallique constitué par un oxyde, un nitrure, un carbure,
10 un borure, un phosphure, un siliciure ou un fluorure, figurées par des points 5.

Le terme "discret" signifie qu'il s'agit ici d'inclusions, c'est-à-dire d'agrégats composés d'un grand nombre de molécules sans liaisons chimiques avec le métal précieux. Ces inclusions sont
15 réparties de manière sensiblement homogène dans toute l'épaisseur de la couche considérée. Cette couche est obtenue par déposition en phase vapeur, par exemple par des procédés CVD ou PVD bien connus de l'état de la technique. Ces techniques sont décrites en détail dans les documents cités plus haut et il n'est donc pas nécessaire d'y
20 revenir ici.

Des précautions particulières devront toutefois être prises si l'on veut obtenir un dépôt dont l'aspect soit celui du métal précieux ou d'un de ses alliages. Comme la couche à déposer est relativement épaisse, on veillera tout spécialement à refroidir l'objet à
25 recouvrir tout au long du processus. On évitera ainsi les croissances colonnaires à faible densité qui ont été évoquées ci-dessus. Le dépôt est appliqué en une seule opération, soit à partir d'une source composite, soit à partir de deux sources l'une contenant le métal, l'autre le composé métallique.

30 Grâce à la déposition en phase vapeur, les fines inclusions de composé métallique (de l'ordre de 100 Å) sont réparties de façon très homogène dans la couche. Ce ne serait pas le cas si cette couche était déposée galvaniquement à partir d'un bain contenant des composés métalliques sous forme de poudres dont les dimensions
35 seraient nécessairement bien plus grandes (de l'ordre de 1 µm). Dans ce dernier cas la distribution des inclusions dans la couche serait moins homogène car la dimension de ces inclusions est du même ordre

de grandeur que l'épaisseur de la couche. Il en résulterait une diminution de la résistance à l'usure.

Si l'on se reporte à nouveau à la coupe présentée en figure 1 qui présente l'art antérieur, le revêtement ne comporte qu'une seule première couche de métal précieux et d'inclusions de composé métallique. Si l'on désire produire une imitation de placage seulement, cette couche restera mince et son épaisseur sera comprise entre 0,5 et 1, 5 μm par exemple. En plus du composé métallique, cette couche comprendra du métal précieux à l'état pur ou à l'état d'alliage.

Dans le cas cependant où l'on désire mettre sur le marché un objet plaqué autorisé à porter le poinçon de maître, cette couche devra être beaucoup plus épaisse pour obéir aux diverses législations nationales. Pour prendre l'exemple de la législation actuellement en vigueur en Suisse, le placage doit au moins avoir une épaisseur de 8 μm et titrer au moins 9 carats (C) pour être autorisé à porter le poinçon du maître. En utilisant une seule première couche d'épaisseur 8 μm contenant du métal précieux pur et déposée comme indiqué on sera conduit à un titre très élevé si l'on utilise le revêtement discuté plus haut contenant 6 % en volume de TiN (plus de 23 C). Pour abaisser le titre et partant le prix de l'objet, on pourrait naturellement augmenter la proportion de composé métallique, mais on risquerait alors d'obtenir une réflectivité ne correspondant plus à l'étalon de couleur que l'on désire obtenir, comme cela sera discuté ci-après à propos de la figure 3.

Pour remédier à cet inconvénient, on peut utiliser un alliage de métal précieux au lieu du métal précieux pur, alliage au titre égal ou supérieur à celui exigé par la législation. On pourrait par exemple choisir un alliage d'or à 14 C contenant notamment 14 parties d'or, 8 1/4 parties d'argent et 1 3/4 partie de cuivre et lui inclure du TiN ou du SiO_2 , alliage et composés métalliques étant codéposés en phase vapeur.

Il n'en reste pas moins qu'une seule couche déposée selon l'art antérieur est très onéreuse si l'on désire obtenir des couches épaisses car le dépôt en phase vapeur est très lent et donc dispendieux en temps. On en arrive donc à décrire maintenant l'objet de l'invention et on se reportera pour cela à la figure 2.

Directement appliquée sur le substrat 2 on trouve une seconde couche 6 constituée d'un métal précieux ou d'un alliage dudit métal précieux déposé par exemple galvaniquement. Par dessus cette seconde couche 6 se trouve une première couche 3 composée d'un métal précieux ou d'un alliage de métal précieux 4 et des inclusions de composé métallique 5 définis lors de la description de la figure 1. La seconde couche 6 peut être du métal précieux pur si l'on désire un revêtement à haut titre ou un alliage à 9, 14, 18 C selon le titre que l'on désire atteindre.

10 Ce second mode d'exécution a l'avantage d'être le meilleur marché puisque la plus grande partie du revêtement est déposé galvaniquement, procédé très courant et bien connu des spécialistes.

Des mesures de réflectivité spectrale et de résistance à l'usure ont été conduites sur des plaquettes recouvertes du revêtement selon l'invention dont l'épaisseur de la première couche 3 était au moins 15 égale à 4000 Å (= 0,4 µm).

La figure 3 rend compte de mesures de réflectivité spectrale opérées sur plusieurs échantillons au moyen d'un spectrophotomètre. On trouve en abscisse la longueur d'onde de la lumière en nm (nano- 20 mètre) et en ordonnée le rapport de l'énergie réfléchie à l'énergie incidente totale en pourcent. La courbe A est celle de l'or fin (ou or pur), les courbes B et C sont celles de couleurs étalons définies respectivement par les symboles 1N14 et 2N18 des normes de l'industrie horlogère suisse (NIHS) et la courbe M est celle de l'or 25 avec inclusions selon l'invention. La courbe M est obtenue avec des inclusions de nitrure de titane (TiN) dans de l'or fin, ces inclusions représentant en volume le 5 à 7 % du volume total occupé par la première couche. Cette courbe montre que la réflectivité de la première couche est proche de celles des couleurs étalons de couches 30 utilisées couramment dans l'industrie horlogère (courbes B et C) et qui sont généralement obtenues par voie galvanique. La couche étudiée ici n'est naturellement qu'un exemple et il est clair qu'en variant le pourcentage d'inclusions et/ou en remplaçant le TiN par un autre composé métallique on pourra obtenir des réflectivités très 35 différentes et partant des teintes s'apparentant à d'autres étalons que ceux considérés plus haut.

Un cas particulier intéressant est celui pour lequel la quantité d'inclusions est telle que la réflectivité de la première couche est sensiblement la même que la réflectivité du métal à l'état pur. On a constaté par exemple que des inclusions de silice (SiO_2) à moins de 5 10 % en volume dans de l'or fin amènent à une courbe de réflectivité qui est presque identique à celle de l'or fin.

La figure 4 est un diagramme rendant compte de mesures sur la résistance à l'usure des objets revêtus selon l'invention par rapport à la résistance à l'usure d'un objet revêtu galvaniquement. 10 Il s'agit dans cet exemple de revêtement d'or avec des inclusions à 6 % en volume de TiN. On a porté en abscisse le temps en heures pendant lequel les échantillons sont soumis au test d'usure et en ordonnée la masse de matière enlevée en milligramme (mg). Les échantillons à tester sont mis dans une machine à lisser par glisse- 15 ment avec des bâtonnets en céramique, de l'eau et un mouillant. La masse abrasive et les échantillons oscillent dans plusieurs directions et subissent une pression de lissage qui est pulsé. On détermine la perte de masse des échantillons en fonction du temps de traitement. Une telle machine à lisser a été décrite dans la communication no 18 intitulée: "L'usure des boîtiers de montre en plaqué 20 or galvanique" du 57ème congrès de la Société Suisse de Chronométrie, Montreux 22 et 23 octobre 1982.

La méthode qui vient d'être décrite opère par lissage ou frottement de la surface à examiner. Elle se distingue en cela d'une 25 simple mesure de dureté au microduromètre, car on s'est aperçu qu'il n'est pas toujours correct de mettre en corrélation une mesure de dureté et une détermination de la résistance à l'usure. Dans le cas de la présente invention le revêtement ne présente pas une dureté beaucoup plus élevée au sens où on l'entend d'habitude, mais bien 30 une résistance à l'usure excellente si celle-ci est mesurée en simulant le phénomène d'usure tel qu'il se produit naturellement.

Sur la figure 4 la courbe A' représente la perte de masse d'un échantillon recouvert d'or fin galvanique et la courbe M' la perte de masse d'un échantillon recouvert du revêtement selon l'invention, 35 les pertes de masse étant mesurées selon la méthode indiquée ci-dessus dans des conditions identiques. On s'aperçoit que la perte de masse donc l'usure est environ deux fois plus faible pour

l'échantillon recouvert selon l'invention cette caractéristique restant sensiblement constante pendant tout le temps qu'a duré l'essai (240 heures). Dans l'ouvrage intitulé "L'habillement de la montre" par J.P. Renaud, LSRH, Neuchâtel 3 et 17 juin 1975, on a
5 montré que la diminution d'épaisseur d'une couche d'alliage d'or galvanique titrant 18 carats est de l'ordre de 2 μm par année pour une boîte de montre au porter. Cette diminution ne sera plus que de 1 μm pour la même période si la boîte de montre est revêtue de la couche définie par l'invention, ce qui représente une amélioration
10 remarquable.

Les revêtements décoratifs comportent généralement une phase de finition dite de mise en couleur. Cette opération importante consiste généralement à déposer une couche d'or d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 μm au titre de 23,5 C. Elle vise principalement deux
15 buts: celui d'abord du contrôle de la couleur finale (aspect) du placage, car le placage sousjacent composé d'or, d'argent, de cuivre, de cadmium peut présenter des couleurs très variables selon les conditions de déposition (vitesse de dépôt différente des métaux constituant l'alliage); celui ensuite d'empêcher les changements de
20 couleur du placage sousjacent (ternissement) qui se produiraient avec le temps, changements d'autant plus importants que le titre est faible.

Dans le revêtement selon l'invention on remplace la phase de mise en couleur galvanique par une phase poursuivant les mêmes buts
25 mais déposée en phase vapeur. Dans ce cas cependant, comme on l'a montré plus haut, la résistance à l'usure sera au moins doublée ce qui conduira à un placage de qualité supérieure et de meilleure fiabilité et ceci grâce aux inclusions de composé métallique déposées en même temps que le métal précieux.

30 Pour reprendre ce qui a été dit à propos de la législation suisse sur le contrôle du commerce des métaux précieux, le revêtement déposé selon l'invention devra avoir une épaisseur totale d'au moins 8 μm et titrer au moins 9 carats. Ce revêtement pourrait comprendre une seconde couche d'alliage d'or d'une épaisseur égale
35 ou supérieure à 7 μm , seconde couche sur laquelle est déposée une première couche d'épaisseur atteignant au moins 1 μm obtenue en phase vapeur et contenant de l'or et des inclusions de nitrure de

titane occupant un volume compris entre le 5 % et le 7 % du volume total occupé par ladite première couche.

Il est clair que d'autre épaisseurs et/ou d'autres proportions pourraient être choisies sans sortir du domaine d'application de la présente invention. On pourrait par exemple adopter les critères
5 découlant des recommandations de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO).

Le revêtement selon l'invention présente aussi une résistance à la corrosion qui est comparable à celle du métal précieux sans
10 inclusions. Pour cela des essais ont été conduits selon des méthodes classiques comme par exemple l'exposition au brouillard salin et le trempage périodique dans l'eau de mer artificielle ou de la sueur artificielle.

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Objet, notamment boîte de montre, surmonté d'un revêtement résistant à l'usure et constitué principalement d'un métal précieux du groupe de l'or, l'argent, le rhodium, le palladium, le platine, l'iridium, l'osmium et le ruthénium ou d'un alliage dudit métal précieux, ledit revêtement étant constitué d'une première couche (3) dudit métal précieux ou de son alliage (4), ladite première couche comprenant des inclusions discrètes d'un composé métallique (5) constitué par un oxyde, un nitrure, un carbure, un borure, un phosphore, un siliciure ou un fluorure, lesdites inclusions étant réparties de manière sensiblement homogène dans toute l'épaisseur de la première couche, ladite première couche étant appliquée par déposition en phase vapeur (CVD ou PVD), son épaisseur étant égale ou supérieure à 0,4 μm , caractérisé par le fait que ledit revêtement comporte une seconde couche (6) constituée d'un métal précieux ou d'un alliage dudit métal précieux, et disposée entre l'objet et ladite première couche (3).
2. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite seconde couche est un dépôt galvanique.
3. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la quantité d'inclusions contenue dans ladite première couche est telle que sa réflectivité spectrale est sensiblement la même que la réflectivité spectrale du métal précieux ou l'un de ses alliages.
4. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'épaisseur totale du revêtement et son titre en métal précieux sont tels que ledit objet soit autorisé à porter le poinçon de maître selon la législation en vigueur dans le pays où ledit objet est mis sur le marché.
5. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'épaisseur totale du revêtement est égale ou supérieure à 8 μm , que la seconde couche (6) est un alliage d'or au titre d'au moins 9 carats et que la première couche (3) comprend de l'or et des inclusions de nitrure de titane.
6. Objet selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'épaisseur de la seconde couche (6) est égale ou inférieure à 7 μm , que l'épaisseur de la première couche (3) est égale ou supérieure à 1 μm et que les inclusions de nitrure de titane occupent un volume

compris entre le 5 et le 7 % du volume total occupé par ladite première couche.

5

10

15

20

25

30

35

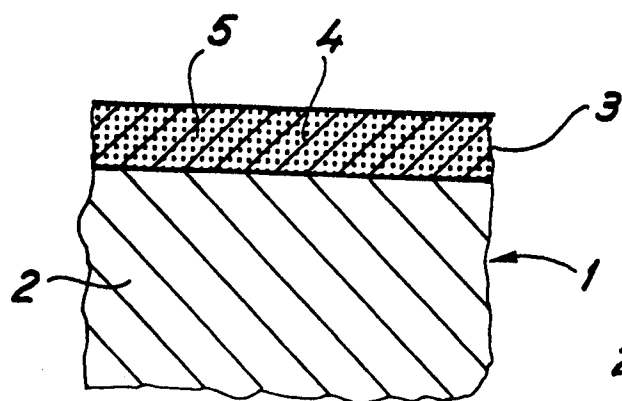


Fig. 1

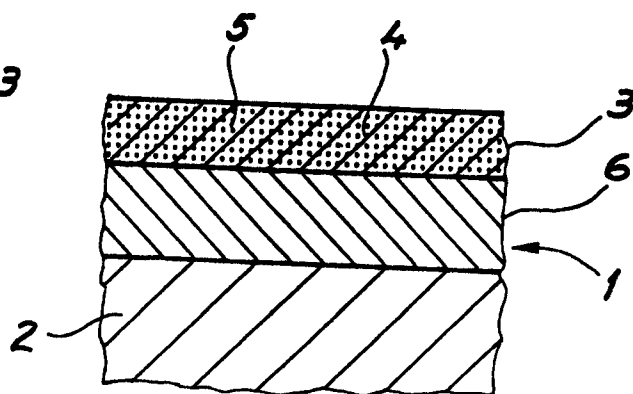


Fig. 2

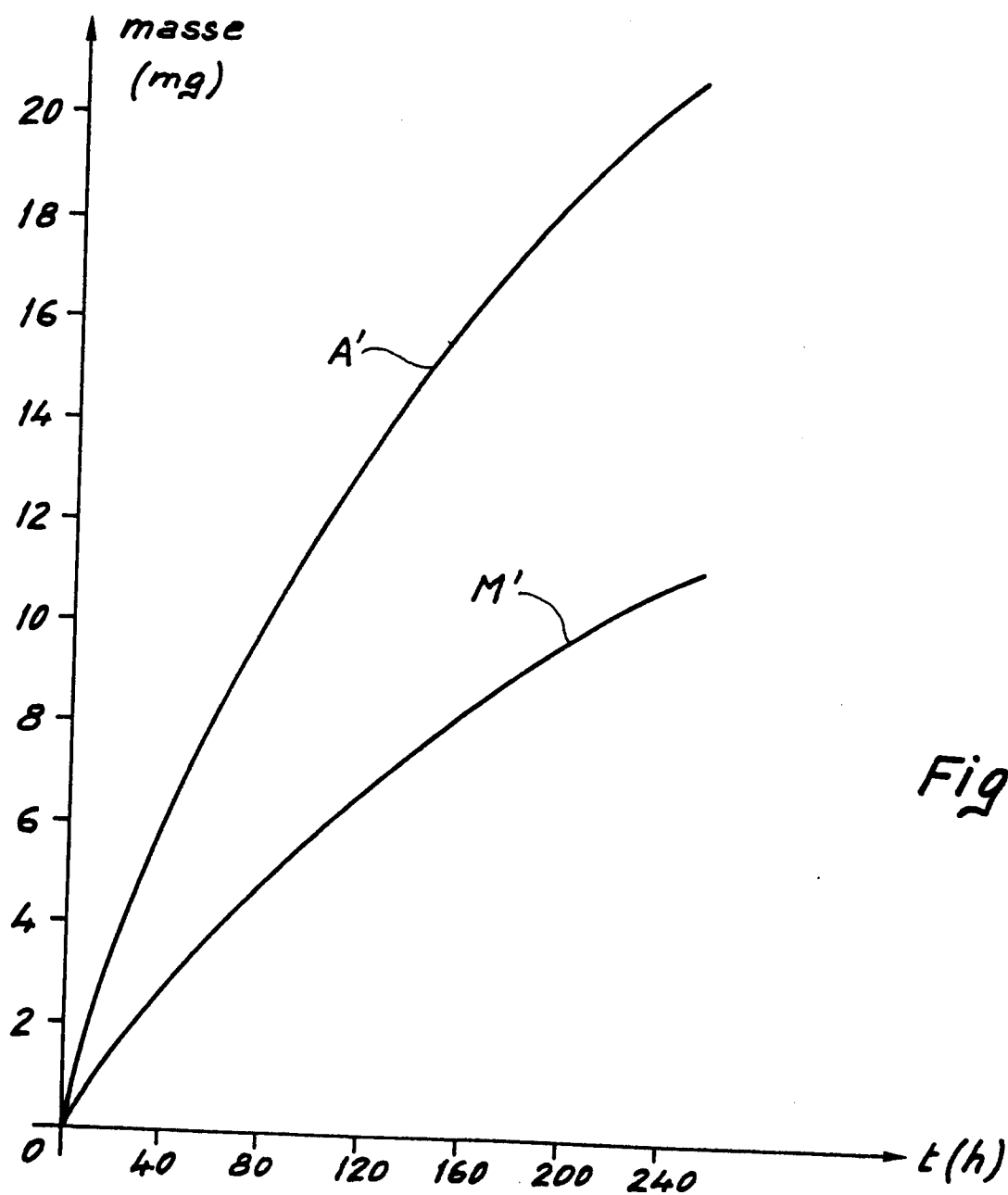


Fig. 4

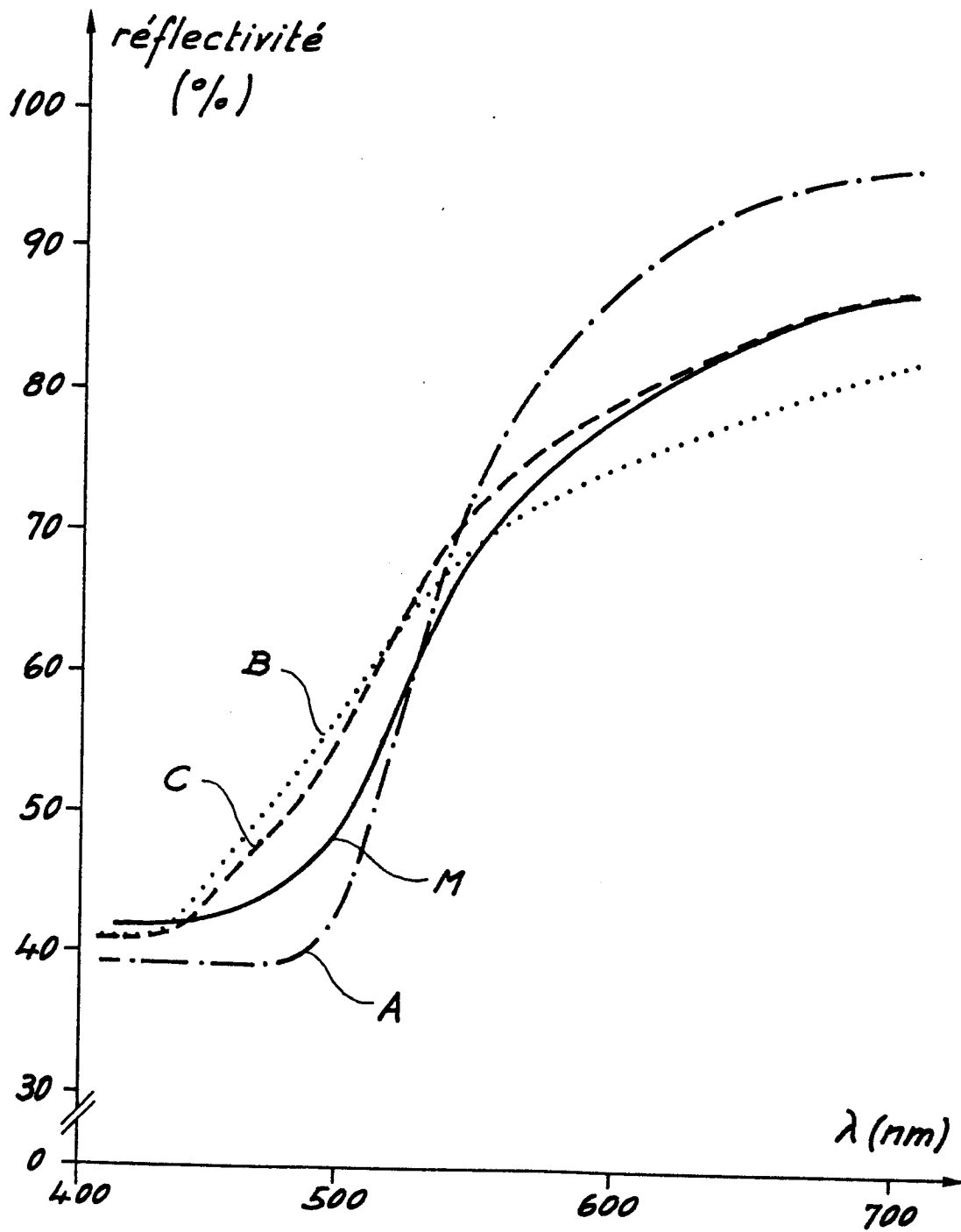


Fig. 3