

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 659 507 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.07.1998 Patentblatt 1998/28

(51) Int. Cl.⁶: **B22F 1/00**, C22C 26/00,
C22C 1/05

(21) Anmeldenummer: **94119399.7**

(22) Anmeldetag: **08.12.1994**

(54) Kobaltmetallpulver sowie daraus hergestellte Verbundinterkörper

Cobalt metal powder and composite sintered article made thereby

Poudre métallique de cobalt ainsi que produit composite fritte obtenu avec cette poudre

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB GR IT SE

(30) Priorität: **21.12.1993 DE 4343594**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.1995 Patentblatt 1995/26

(73) Patentinhaber:
H.C. Starck GmbH & Co. KG
38642 Goslar (DE)

(72) Erfinder: **Höhne, Matthias, Dr.**
D-38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)

(74) Vertreter:
Steiling, Lothar, Dr. et al
Bayer AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 298 593 **DE-B- 1 279 332**
DE-B- 1 533 275 **US-A- 4 724 000**

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 7838 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN
78-67713 & JP-A-53 093 165 (SUMITOMO) ,
15.August 1978

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 659 507 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Kobaltmetallpulver als Bindermetall für die Herstellung von Diamant- und/oder Hartmetallwerkzeugen und/oder Verschleißschutzbeschichtungen sowie daraus hergestellte Verbundsinterkörper.

Es ist bekannt, Kobaltmetallpulver durch Verdüsen des geschmolzenen Metalls herzustellen. Die JP-A 53-093 165 offenbart die Herstellung und Verwendung verdüsten Kobaltmetalls. Hierbei wird das Rohprodukt nach der Verdüsung durch Mahlen und Schocktempern nachbearbeitet, um ein gewünschtes hexagonal/kubisches Phasenverhältnis zu erreichen. Durch Mahlprozesse werden die Kobaltmetallpulver nicht nur verteuert, sondern auch zusätzlich verunreinigt.

Kobaltmetallpulver können zwar durch Verdüsen aus der Schmelze recht kostengünstig hergestellt werden, diese Pulver sind jedoch als Bindermetalle, z.B. für die Herstellung von Diamantwerkzeugen völlig ungeeignet, da sie auf Grund der sphäroidischen Kornform und der Korngröße bei den anwendungsüblichen Sintertemperaturen zwischen 800-900°C keine dichten Verbundsinterkörper von genügender Härte ergeben.

Hauptursache für die unzureichenden Gebrauchseigenschaften heißgepreßter Verbundsinterkörper aus verdüstem Kobaltmetallpulver ist die mangelnde Verpreßbarkeit der vorgepreßten Formkörper aufgrund der sphäroidischen Kornform, der relativ engen Korngrößenverteilung und der groben Primärpartikel (Fig. 2). Auch durch Heißpressen wird die notwendige Dichte von mindestens 8,5 g/cm³ nicht erreicht.

Hingegen sind durch Wasserstoffreduktion von sauerstoffhaltigen Kobalt-Verbindungen bei erhöhter Temperatur als Matrixmaterial geeignete Kobaltmetallpulver mit einem FSSS-Wert von 3 bis 5 µm, sogenannte 400-mesh-Pulver (Fig. 1), erhältlich. Diese Bezeichnung erklärt sich aus dem Sieddurchgang dieser Pulver durch ein 400-mesh-Sieb. Derartige Pulver erfüllen Anforderungen, die an das Matrixmetall für Verbundwerkstoffe bezüglich Härte und Sinterdichte gestellt werden. Allerdings weisen die sogenannten 400-mesh-Pulver einen recht hohen Anteil an Verunreinigungen auf. Dabei ist allgemein bekannt, daß Aluminium, Kalzium, Natrium, Magnesium und Silizium leicht mit dem Sauerstoff des Kobaltmetallpulvers stabile Oxide bilden. Diese können in Diamantsegmenten eine unerwünschte Porosität verursachen.

Bei Hartmetallen können durch Porosität bedingt Festigkeitsverminderungen auftreten, wenn die oben genannten Verunreinigungen sowie Schwefel in zu hohen Mengen enthalten sind. In beiden Anwendungen sind daher Kobaltmetallpulver mit geringen Gehalten an Verunreinigungen erstrebenswert. Je nach Reinigungsaufwand in den metallurgischen Vorstufen kann die Reinheit der Kobaltmetallpulver den Erfordernissen angepaßt werden. Der Aufwand für die Herstellung besonders reiner Kobaltmetallpulver ist naturgemäß kostenintensiv und derartige Pulver sind demzufolge sehr teuer.

Es ist nun Aufgabe dieser Erfindung, ein Kobaltmetallpulver zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der beschriebenen Pulver nicht aufweisen.

Es wurde nun ein Kobaltmetallpulver gefunden, welches diese geforderten Eigenschaften aufweist. Gegenstand dieser Erfindung ist ein Kobaltmetallpulver als Bindermetall für die Herstellung von Diamant- und/oder Hartmetallwerkzeugen und/oder Verschleißschutzbeschichtungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es zu 20 bis 80 Gew.-% aus einem verdüsten Kobaltmetallpulver mit optisch ermittelten Korngrößen von 5 bis 150 µm und dem zu 100 Gew.-% fehlenden Rest aus einem, gegebenenfalls agglomeriert vorliegenden, Kobaltmetallpulver einer optisch ermittelten Primärgröße von kleiner als 3 µm besteht.

Das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver weist den preislichen Vorteil der aus Oxiden oder sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Reduktion erhaltenes Kobaltmetallpulver auf, enthält aber deutlich geringere Mengen der oben genannten kritischen Verunreinigungen. Vorzugsweise enthält es weniger als 20 ppm Al, 20 ppm Ca, 30 ppm Na, 20 ppm Mg, 30 ppm S und 75 ppm Si.

Beim erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulver handelt es sich um eine Aufmischung von verdüstem Kobaltmetallpulver mit feinem Kobaltpulver aus der Wasserstoffreduktion.

Die gute technische Eignung des erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulvers setzt bereits bei einem Mischungsanteil von 20 Gew.-% an verdüstem feinen Kobaltmetallpulver aus der Wasserstoffreduktion ein, unter dem Aspekt des Preisvorteils ist aber eine Obergrenze dieses Anteils bis zu 80 Gew.-% noch vertretbar. Das pulvermetallurgische Verhalten der Mischungen ist innerhalb der genannten Grenzen ebenfalls sehr vorteilhaft.

Bevorzugt beträgt die Menge des verdüsten Kobaltmetallpulvers 30 bis 70 Gew.-%. Als verdüstes Kobaltmetallpulver sind sowohl ein wasserverdüstes Kobaltmetallpulver mit überwiegend sphäroidischem Habitus als auch ein gasverdüstes Kobaltmetallpulver mit sphäroidischem Habitus geeignet.

Das Kobaltmetallpulver mit kristalliner Struktur weist bevorzugt BET-Oberflächen, bestimmt nach der Stickstoff-1-Punkt-Methode (DIN 66 131), von größer als 0,8 m²/g auf. Das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver weist in einer bevorzugten Ausführungsform eine Schüttdichte von kleiner als 1,4 kg/cm³ auf.

Durch die günstige Kornverteilung des erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulvers wird eine Dichte nach dem Heißpressen von mindestens 8,5 g/cm³ erreicht, womit eine hervorragende Verpreßbarkeit des Pulvers einhergeht. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulvers besteht darin, daß das Pulver eine

Rockwell-Härte, gemessen an heißgepreßten Prüfplatten, von mindestens 98 HR_B aufweist.

Das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver eignet sich hervorragend für die pulvermetallurgische Herstellung von Diamantwerkzeugen und/oder Hartmetallen, in denen das Kobalt - gegebenenfalls zusammen mit weiteren üblichen Matrix-Metallen - die Binderphase darstellt.

5 Gegenstand dieser Erfindung sind somit auch Verbundsinterkörper, hergestellt aus Hartstoffpulver und/oder Diamantpulver und Bindermetallen, wobei als Bindermetall, gegebenenfalls neben anderen Metallpulvern, das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver verwendet wird.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß hierzu eine Einschränkung zu sehen ist.

10 **Beispiel 1: (Mischung 70/30)**

0,7 kg eines feinen Kobaltmetallpulvers aus der Reduktion von Kobaltoxid mit Wasserstoff mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1,7 µm, gesiebt über ein 63-µm-Sieb mit einer Schüttdichte von 1,2 g/cm³ (Fig. 1), wurde mit 0,3 kg eines wasserverdünnten Kobaltmetallpulvers (11,7 µm FSSS), gesiebt über ein 38-µm-Sieb mit einer Schüttdichte von 3,3 g/cm³ (Fig. 2), eine Stunde lang im Turbula-Mischer gemischt. Das so hergestellte Produkt wies einen FSSS-Wert von 2,25 µm und ein Schüttgewicht von 0,73 g/cm³ auf. Der Gehalt an kritischen Verunreinigungen im Vergleich zu einem 400-mesh-Kobaltmetallpulver gemäß dem Stand der Technik war deutlich erniedrigt (Tab. 2).

Sintertest:

20 Das gemischte Pulver wurde für den Sinterversuch in eine runde Graphitform mit ca. 30 mm Durchmesser gefüllt und unter folgenden Bedingungen heißgepreßt:

Aufheizgradient:	180 K/min
25 Sintertemperatur:	830°C (in der Graphitform gemessen)
Sinterdruck:	350 N/mm ²
Haltzeit:	3 min

30 Das so erhaltene Prüfplättchen hat eine End-Dichte von 8,54 g/cm³ und eine Härte (Rockwell-B) von HR_B = 101,6.

Beispiel 2: (Mischung 60/40)

35 0,6 kg eines feinen Kobaltmetallpulvers mit einem BET-Wert von 1,11 m²/g, einer durchschnittlichen Korngröße von 1,7 µm (FSSS), gesiebt über ein 63-µm Sieb mit einer Schüttdichte von 1,2 g/cm³ (Fig. 1), wurden mit 0,4 kg eines wasserverdünnten Kobaltmetallpulvers (11,7 µm FSSS) mit einem BET-Wert von 0,73 m²/g, bestimmt nach der N₂-1-Punkt-Methode (DIN 66 131), gesiebt über ein 38-µm-Sieb mit einer Schüttdichte von 3,3 g/cm³ (Fig. 2) in einem Pflugschar-Mischer 60 Minuten lang gemischt. Das so erhaltene Kobaltmetallpulver (Fig. 3) hatte einen FSSS-Wert von 2,6 µm, einen BET-Wert von 0,74 m²/g sowie ein Schüttgewicht von 0,8 g/cm³. Der Gehalt an chemischen Verunreinigungen ist gegenüber einem üblichen 400-mesh-Kobaltmetallpulver deutlich erniedrigt (Tab. 2).

40 Ein, wie bei Beispiel 1 beschriebenes, heißgepreßtes Probeplättchen wies eine Dichte von 8,54 g/cm³ und eine Härte von HR_B = 101,2 auf. Fig. 4 zeigt deutlich, daß in der polierten und geätzten Probe noch große runde Kobaltpartikel neben feinen Primärkristallen erhalten geblieben sind.

45 **Beispiel 3: (Mischung 50/50)**

0,5 kg eines feinen Kobaltmetallpulvers, erhalten aus der Reduktion von Kobalhydroxid mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,9 µm, einem BET-Wert von 1,85 m²/g, gesiebt über ein 100-µm-Sieb (Schüttdichte 0,8 g/cm³), wurde mit 0,5 kg eines wasserverdünnten Kobaltmetallpulvers (11,7 µm FSSS) mit einem BET-Wert von 0,73 m²/g, gesiebt über ein 38-µm-Sieb (Schüttdichte 3,3 g/cm³), in einem "Turbula-Mischer" 15 Minuten lang gemischt. Die so entstandene Mischung hatte einen FSSS-Wert von 1,5 µm FSSS, einen BET-Wert von 1,06 m²/g bei einem Schüttgewicht von 0,8 g/cm³.

Aus einem heißgepreßten Probeplättchen entsprechend Beispiel 1 wurde eine Härte von HR_B 100,4 und eine Dichte von 8,5 g/cm³ gemessen.

55 **Vergleichs-Beispiel 1 (100 % wasserverdünntes Kobaltmetallpulver < 63 µm):**

Reines wasserverdünntes Kobaltmetallpulver, gesiebt über ein 63-µm-Sieb, mit einem FSSS-Wert von 12 µm wurde

gemäß Beispiel 1 heißgepreßt, wobei die Heißpreßtemperatur variiert wurde. An den so erhaltenen Prüfplättchen wurden folgende Härtewerte ermittelt:

Sintertest mittels Heißpressen:

Aufheizgradient: 180 K/min
Sinterdruck: 350 N/mm²
Haltezeit: 3 min

Ergebnisse:

Sintertemperatur	Härtewerte (HR _B)	Dichte
800°C	Preßkörper zerfällt, Härte nicht bestimmbar	n.b.
850°C	25	7,0
900°C	40	7,5
950°C	47	7,8

In keinem Fall gelang es, mit dem verdüsten Kobaltmetallpulver die geforderte Mindestdichte von 8,5 g/cm³ und die Mindesthärte von 98 HRB zu erreichen.

Beispiel 5 (100 % wasserverdüstes Kobaltmetallpulver < 38 µm):

Reines wasserverdüstes Kobaltmetallpulver, gesiebt über ein 38-µm-Sieb (Fig. 2), mit einem FSSS-Wert von 11,8 µm wurde nach den unter Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen heißgepreßt, wobei die Härte von HR_B 80 an den Probeplättchen gemessen wurde.

Auch bei dieser noch feineren Absiebung war es nicht möglich, die geforderte Mindestdichte und Mindesthärte zu erreichen.

In Tabelle 1 sind die Daten aus den Beispielen 1 bis 3 und die Vergleichsdaten zu dem 400-mesh-Kobaltpulver und dem verdüsten Pulver (gemäß Stand der Technik) zusammengefaßt.

Tabelle 1

(Versuchsergebnisse aus dem Härtetest):					
Heißpreßtemperatur		Sinterdichten/Rockwell-Härten (HR _B)			
(°C)	Verdüstes Co-Pulver Beispiel 5	Mischung aus Beispiel 1 (70/30)	Mischung aus Beispiel 2 (60/40)	Mischung aus Beispiel 3 (50/50)	Co 400 mesh St.d.T.
830	8,1 g/cm ³	8,54 g/cm ³	8,54 g/cm ³	8,5 g/cm ³	8,45
	80 HR _B	101,6 HR _B	101,2 HR _B	100 HR _B	97,7 HR _B

Vergleichsbeispiel (400 mesh-Pulver)

Tabelle 2 : Vergleichsdaten kritischer Verunreinigungen in Kobaltmetallpulvern

Der Gehalt an kritischen Verunreinigungen war im Vergleich zu einem üblichen 400-mesh-Kobaltmetallpulver deutlich vermindert (Tab. 2)

Verunreinigungen 400-mesh-Kobalt (400 mesh-Kobaltmetallpulver ("Cobalt Powder 400-mesh" der Fa. Hoboken Overpelt, Belgien)) und Mischungen gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen 1, 2 und 3:

Verunreinigungen	400 mesh-Co (100/0)	Mischung Beispiel 1 (70/30)	Mischung Beispiel 2 (60/40)	Mischung Beispiel 3 (50/50)
Al (ppm)	180	6	7	6
Ca (ppm)	320	12	12	13
Na (ppm)	55	25	22	9
Mg (ppm)	150	8	8	3
S (ppm)	140	13	14	15
Si (ppm)	310	34	36	41

Patentansprüche

1. Kobaltmetallpulver als Bindermetall für die Herstellung von Diamant- und/oder Hartmetallwerkzeugen und/oder Verschleißschutzbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß es zu 20 bis 80 Gew.-% aus einem verdüsten Kobaltmetallpulver mit optisch ermittelten Korngrößen von 5 bis 150 µm und dem zu 100 Gew.-% fehlenden Rest aus einem, gegebenenfalls agglomeriert vorliegenden, Kobaltmetallpulver einer optisch ermittelten Primärgröße von kleiner als 3 µm besteht.
2. Kobaltmetallpulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des verdüsten Kobaltmetallpulvers 30 bis 70 Gew.-% beträgt.
3. Kobaltmetallpulver gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kobaltmetallpulver mit kristalliner Struktur BET-Oberflächen, gemessen nach der Stickstoff-1-Punkt-Methode (DIN 66131), von größer als 0,8 m²/g aufweist.
4. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verdüste Kobaltmetallpulver ein wasserverdüstes Kobaltmetallpulver mit überwiegend sphäroidischem Habitus ist.
5. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verdüste Kobaltmetallpulver ein gasverdüstes Kobaltmetallpulver mit sphäroidischem Habitus ist.
6. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von kleiner als 1,4 g/cm³ aufweist.
7. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weniger als 20 ppm Aluminium, 20 ppm Kalzium, 30 ppm Natrium, 20 ppm Magnesium, 30 ppm Schwefel und 75 ppm Silizium enthält.
8. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Rockwell-Härte, gemessen an heißgepreßten Prüfplättchen, von mindestens 98 HR_B aufweist.
9. Verbundinterkörper, hergestellt aus Hartstoffpulvern und/oder Diamantpulver und Bindermetallen, wobei als Bindermetall, gegebenenfalls neben anderen Metallpulvern, das Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 verwendet wird.

Claims

1. A cobalt metal powder as binder metal for the production of diamond tools and/or hard metal tools and/or wear-resistant coatings, characterised in that 20 to 80 wt.% of the powder consists of an atomised cobalt metal powder having optically determined particle sizes of from 5 to 150 µm and the balance to 100 wt.% consists of an optionally agglomerated cobalt powder having an optically determined primary particle size of less than 3 µm.

2. A cobalt metal powder according to claim 1, characterised in that the quantity of atomised cobalt metal powder is from 30 to 70 wt.%.
5
3. A cobalt metal powder according to one of claims 1 or 2, characterised in that the cobalt metal powder of crystalline structure has BET surface areas, as measured by the nitrogen one-point method (DIN 66131), of greater than 0.8 m²/g.
10
4. A cobalt metal powder according to one or more of claims 1 to 3, characterised in that the atomised cobalt metal powder is a water-atomised cobalt metal powder having a predominantly spheroidal habit.
15
5. A cobalt metal powder according to one or more of claims 1 to 3, characterised in that the atomised cobalt metal powder is a gas-atomised cobalt metal powder having a spheroidal habit.
20
6. A cobalt metal powder according to one or more of claims 1 to 5, characterised in that it has a bulk density of less than 1.4 g/cm³.
25
7. A cobalt metal powder according to one or more of claims 1 to 6, characterised in that it contains less than 20 ppm of aluminium, 20 ppm of calcium, 30 ppm of sodium, 20 ppm of magnesium, 30 ppm of sulphur, 75 ppm of silicon.
8. A cobalt metal powder according to one or more of claims 1 to 7, characterised in that it has a Rockwell hardness, as measured on hot-pressed test plates, of at least 98 HR_B.
9. Composite sintered articles produced from hard material powders and/or diamond powder and from binder metals, wherein the cobalt metal powder according to one or more of claims 1 to 6 is used as binder metal, optionally together with other metal powders.

Revendications

1. Poudre de cobalt métallique en tant que métal de liaison pour la production d'outils diamantés et/ou d'outils en alliage dur et/ou de revêtements de protection contre l'usure, caractérisée en ce qu'elle est constituée de 20 à 80 % en masse d'une poudre de cobalt métallique atomisée ayant une grosseur de grains, déterminée par un moyen optique, de 5 à 150 µm, et du complément à 100 % d'une poudre de cobalt métallique, se trouvant éventuellement sous forme agglomérée, ayant une grosseur de particules primaires, déterminée par un moyen optique, inférieure à 3 µm.
30
2. Poudre de cobalt métallique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de poudre de cobalt métallique atomisée est comprise entre 30 et 70 % en masse.
35
3. Poudre de cobalt métallique selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la poudre de cobalt métallique à structure cristalline a une surface BET, mesurée par la méthode à l'azote à 1 point (DIN 66131), supérieure à 0,8 m²/g.
40
4. Poudre de cobalt métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la poudre de cobalt métallique atomisée est une poudre de cobalt métallique obtenue par atomisation aqueuse et ayant un faciès cristallin principalement sphéroïde.
45
5. Poudre de cobalt métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la poudre de cobalt métallique atomisée est une poudre de cobalt métallique obtenue par atomisation gazeuse et ayant un faciès cristallin sphéroïde.
50
6. Poudre de cobalt métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle a une masse volumique apparente inférieure à 1,4 g/cm³.
55
7. Poudre de cobalt métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient moins de 20 ppm d'aluminium, 20 ppm de calcium, 30 ppm de sodium, 20 ppm de magnésium, 30 ppm de soufre et 75 ppm de silicium.
8. Poudre de cobalt métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle a une

EP 0 659 507 B1

dureté Rockwell, mesurée sur des plaquettes d'essai comprimées à chaud, d'an moins 98 HR_B.

9. Corps fritté composite, produit à partir de poudres de substances dures et/ou de poudre de diamant et de métaux de liaison, dans lequel on utilise comme métal de liaison, éventuellement avec d'autres poudres métalliques, la poudre de cobalt métallique selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

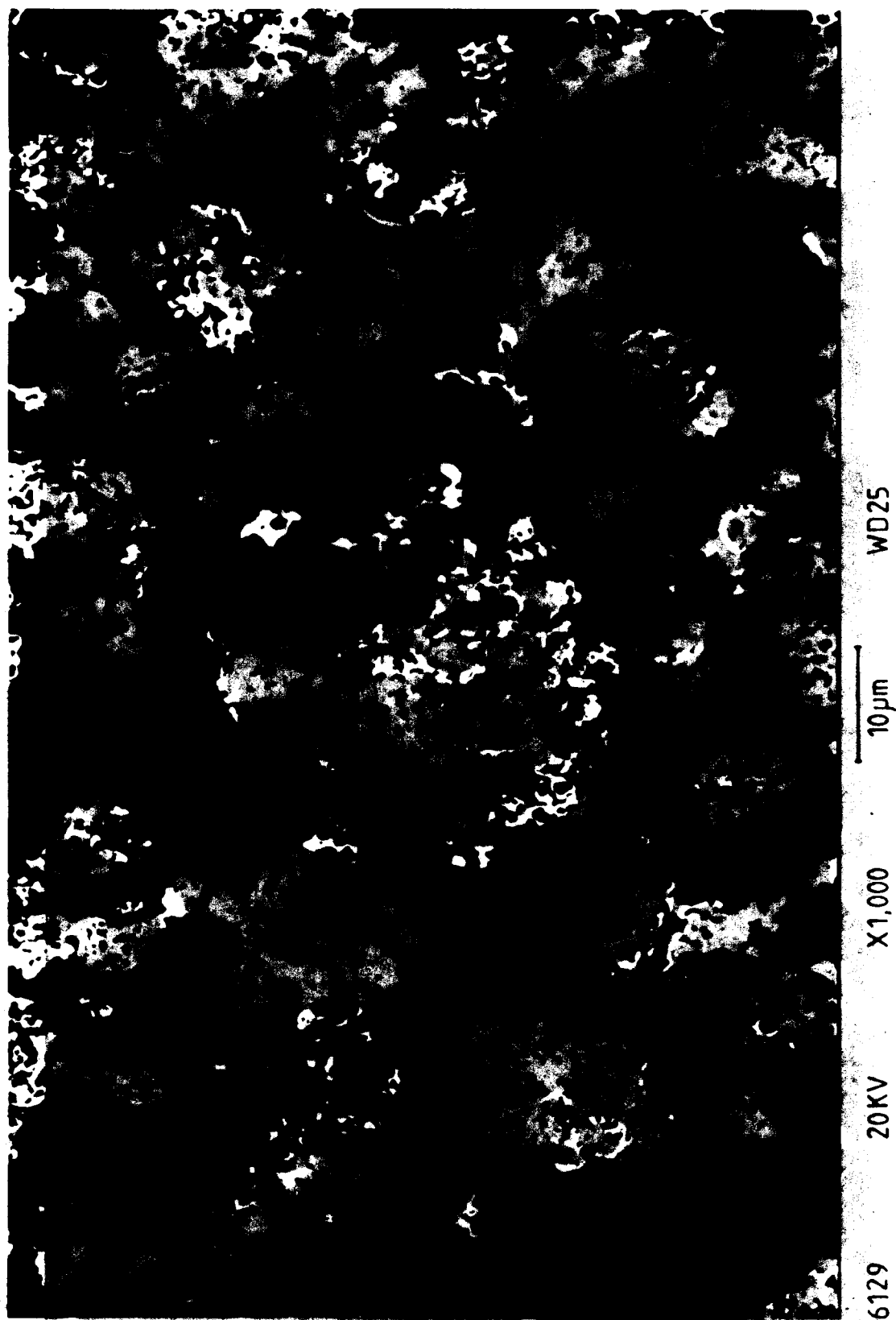


Fig. 2

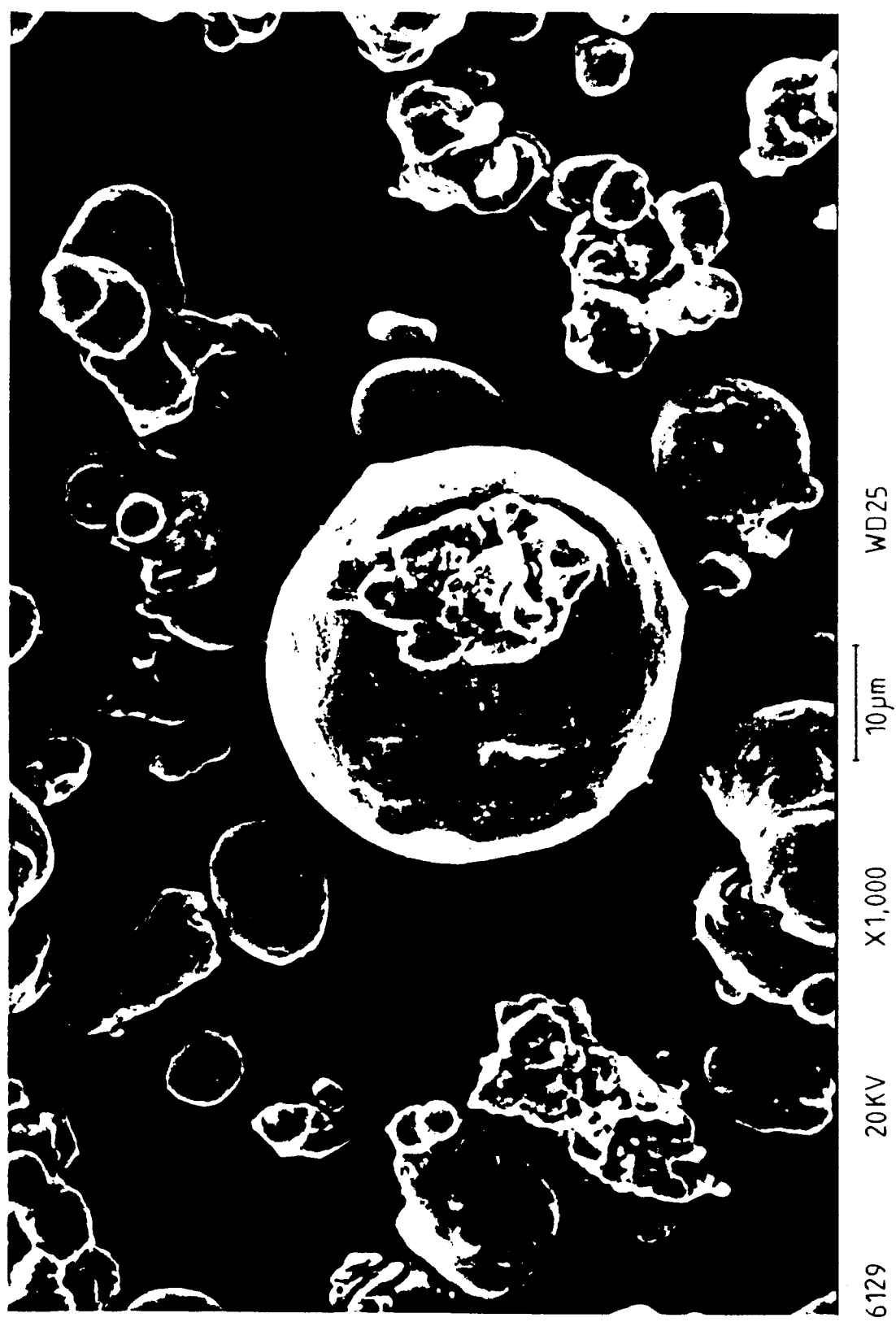


Fig. 3

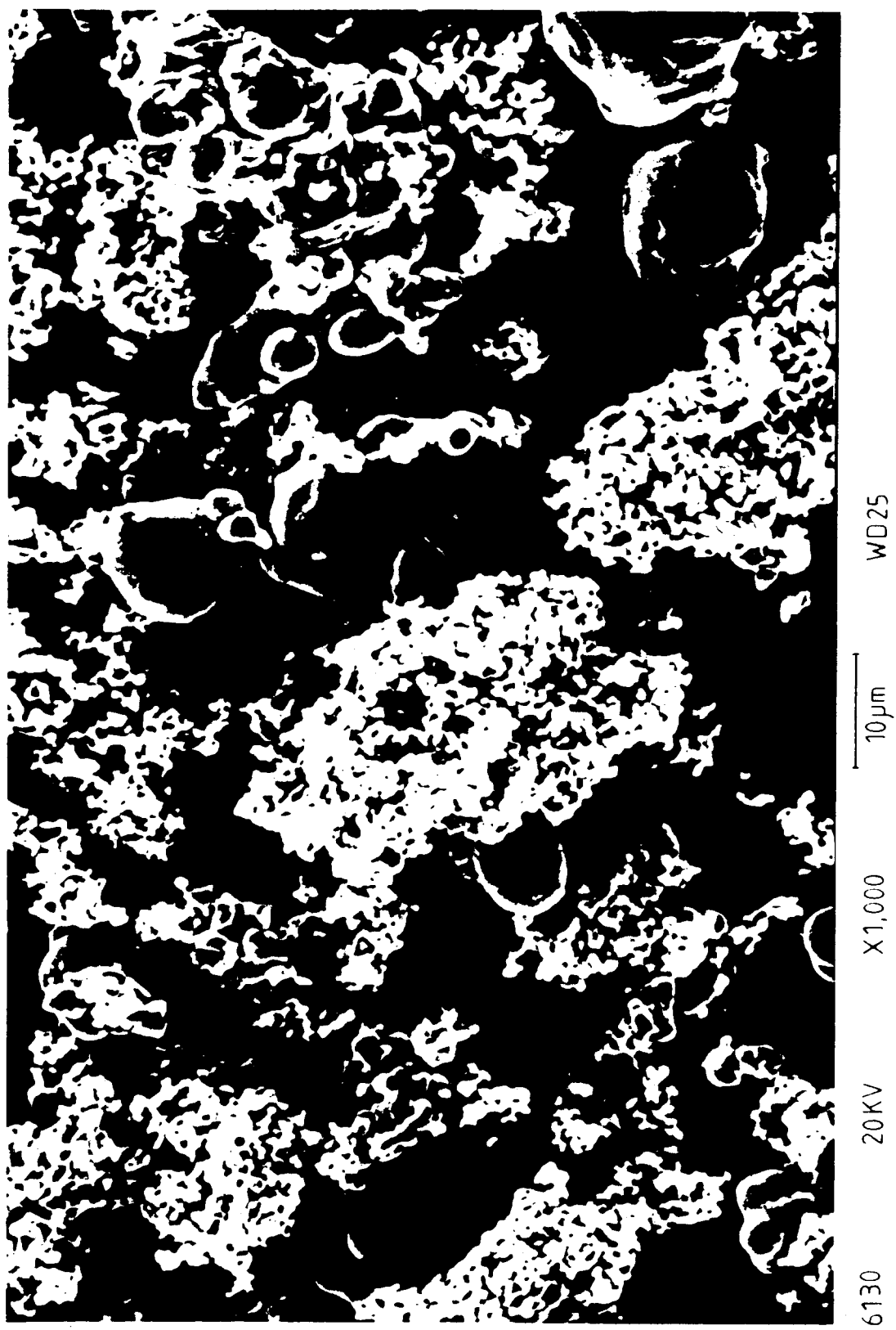


Fig. 4

