

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

(A. n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.223.060

②1 N° d'enregistrement national :

(A. utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

74.10285

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 26 mars 1974, à 15 h 12 mn.
④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 43 du 25-10-1974.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) B 01 d 9/00; C 22 b 3/10, 19/32.
- ⑦1 Déposant : COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATÓMICA et COMPANIA METALURGICA
AUSTRAL ARGENTINA, résidant en Argentine.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Cabinet Tony-Durand.
- ⑤4 Procédé de séparation de composants d'un mélange comprenant des constituants de densités
différentes formant un mélange monotectique.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Argentine le 27 mars 1973,
n. 247.269 aux noms des demanderesses.*

La présente invention a trait à un procédé industriel de séparation de deux composants principaux d'un mélange qui en comporte plusieurs, ces deux composants principaux ayant d'une part dans le système binaire une réaction monotectique et d'autre part des densités
5 différentes.

Ce procédé peut s'appliquer à une gamme étendue de mélanges, mais pour plus de simplification on le décrira ici en se rapportant à un cas particulier dans lequel les composants principaux sont le Zn et le Pb.

10 Les procédés industriels d'extraction de métaux à partir de leurs minerais permettent d'obtenir des produits dont la pureté varie selon le type particulier de procédé adopté et aussi en fonction des caractéristiques propres du minerai de départ. Un cas-type de ce genre est celui où il existe une différence entre la pureté du Zn obtenu
15 par traitement électrolytique et celle du même métal obtenu par un procédé électrothermique. Dans ce dernier cas, l'impureté caractéristique et principale est ordinairement le plomb, selon le minerai initial utilisé.

Un procédé appliqué à l'échelle industrielle pour réduire la teneur en Pb de Zn électrothermique est décrit dans le brevet allemand
20 1 142 704 et expliqué en détail dans la littérature. Cependant ce procédé exige l'addition de Na en tant que troisième élément, lequel n'est pas totalement éliminé, attendu qu'il reste une concentration résiduelle de 0,03% Zn.

25 La méthode industrielle utilisée le plus souvent pour purifier du Zn électrothermique (élimination du plomb) consiste à recourir aux propriétés qu'indique le diagramme de phases du système liquide-vapeur (distillation); grâce à ce procédé, on peut obtenir du Zn dont le degré de pureté est comparable à celui obtenu par le procédé électrolytique.
30

Or, le procédé proposé par la présente invention permet d'obtenir une pureté intermédiaire, en ce qui concerne l'élimination du plomb, et il est basé sur les propriétés particulières du diagramme d'équilibre solide/liquide, ainsi que sur les phénomènes du genre cinétique
35 qui régissent la transformation de solide en liquide du système binaire des principaux composants. Dans ce cas particulier, il s'agit du système Zn/Pb. Les avantages qui découlent du procédé proposé sont

dûs à la comparaison effectuée entre les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation, ce qui entraîne une diminution importante du coût du procédé ainsi qu'une simplification appréciable dans la construction, l'exploitation et l'entretien des installations.

5 Il est connu dans la technique que des différences de composition entre des phases en équilibre dans des systèmes à composants multiples se traduisent par des phénomènes de ségrégation au cours de processus mettant en jeu plus d'une phase, notamment les phases solide/liquide. Alors que dans les cas où l'on recherche un produit
10 final ayant une composition uniforme il faut éviter la ségrégation, celle-ci, si elle est convenablement déclenchée, peut être utilisée efficacement dans des procédés de séparation. Parmi les exemples-types de tels procédés, on peut citer les procédés de distillation fractionnée, largement utilisés en chimie, de solutions non-métalliques, ainsi que le procédé de purification par fusion par zones. La
15 séparation peut être davantage prononcée dans les cas où il existe une différence sensible de densité entre le solide et le liquide, et lorsqu'on désire simplement obtenir une séparation entre solides et liquides de compositions différentes. Cette séparation peut être in-
20 tensifiée par le recours à la centrifugation.

La présente invention vise précisément à fournir un procédé qui, tout en étant basé sur les mécanismes qui régissent le processus de solidification d'alliages, permette de réaliser une séparation des deux composants principaux d'un alliage à composants multiples, jus-
25 qu'à une limite acceptable pour certaines applications industrielles. Pour que le procédé soit efficace, il est indispensable que ces composants satisfassent les conditions ci-après: (1) ils doivent présenter une transformation monotectique dans le système binaire, et (2) ils doivent avoir des densités différentes. On prendra pour exemple
30 d'application de ce procédé, le cas particulier d'un alliage à composants multiples dont les principaux sont le Zn et le Pb, la teneur en Pb pouvant être supérieure ou inférieure à celle de la composition monotectique.

Le procédé de séparation suivant la présente invention est basé
35 sur des refroidissements et chauffages successifs de la matière à purifier, entre des températures supérieure et inférieure à la température de réaction monotectique et/ou à la température de trans-

- formation de solide en liquide, avec pour résultat final la séparation des composants dans la mesure voulue, jusqu'aux limites qu'autorise le système pour des raisons qui lui sont intrinsèques. Ce procédé s'est démontré efficace aussi bien avec des matières hyper-
- 5 monotectiques qu'avec des matières hypo-monotectiques. Les températures maximale et minimale, de même que le temps durant lequel la matière est maintenue à la température monotectique et/ou à la température de transformation solide/liquide, peuvent varier sur une
- 10 gamme étendue. En plus, le procédé se révèle encore plus efficace si, à mesure que s'opère la séparation des composants, on extrait un liquide présent en abondance dans l'un de ceux-ci, par exemple le plomb dans le cas du système Zn/Pb, afin de réduire au minimum la tendance du système à reprendre son homogénéité pour des raisons thermiques (diffusion, convection, etc.).
- 15 Ce procédé (avec ou sans extraction) permet d'obtenir des compositions pratiquement hypo-monotectiques à partir de matières tant hyper-monotectiques qu'hypo-monotectiques. On peut le décrire schématiquement de la façon suivante: on part d'une matière dont les deux composants principaux, désignés par les lettres A et B, possèdent une composition initiale respectivement X_A et X_B . En commen-
- 20 çant par une température initiale $T_1 > T_M$ (T_M étant la température de la transformation monotectique ou de la transformation de solide en liquide), on refroidit la matière selon un certain taux qui peut varier dans une large mesure, et on la maintient ensuite à la-
- 25 dite température de transformation monotectique et/ou de solide en liquide pendant une période variable de temps, qui peut permettre ou non la transformation totale de la matière. Au cas où celle-ci serait totalement transformée, on poursuit le refroidissement jusqu'à atteindre une température $T_2 < T_M$, également selon un taux variable
- 30 et dans une gamme étendue de variation. La température T_2 peut aussi varier dans une gamme importante, mais le processus révèle qu'il n'est pas nécessaire de la réduire au-dessous de la valeur de la transformation monotectique ou de passage entre l'état solide et l'état liquide. On répète ensuite le processus mais en sens inverse, c'est-
- 35 à-dire en chauffant la matière jusqu'à une température supérieure à T_2 . Le taux de chauffage peut varier dans une large mesure, et dès que l'on a atteint la température de transformation monotectique et/ou

de passage de l'état solide à l'état liquide, la matière est maintenue à cette température pendant une période variable de temps, laquelle peut ou ne peut pas permettre une transformation totale, après quoi, s'il y a lieu, on élève la température de la matière à un
5 taux qui peut varier dans une gamme étendue, jusqu'à la valeur T_1 , celle-ci pouvant éventuellement être supérieure, identique ou inférieure à la température initiale T_1 , et aux températures maximales des chauffages successifs dont il sera question plus loin. En répétant le processus décrit ci-dessus autant de fois que cela est né-
10 cessaire, et toujours en maintenant les températures maximales et minimales, variables ou non, ainsi que les taux de chauffage et de refroidissement, et aussi le temps pendant lequel la matière est maintenue à la température de transformation monotectique et/ou de passage entre l'état solide et l'état liquide, on parvient à des va-
15 leurs considérables de purification des matériaux. Le procédé s'est révélé efficace aussi bien dans le traitement de lingots d'un poids inférieur à 1 kg (à l'échelle du laboratoire) que dans celui de lingots du type industriel. Le critère de base pour le choix d'une température tant maximale que minimale déterminée, d'un taux donné de
20 chauffage et de refroidissement, ainsi que d'un temps donné de séjour à la température monotectique et/ou de passage entre l'état solide et l'état liquide, dans chaque cycle, réside dans la recherche de tout ce qui peut favoriser le mécanisme de séparation qui, dans chaque phase du processus, apparaît comme étant le plus efficace ou
25 le plus commode. Tout s'opère en appliquant la méthode d'extraction et d'application de chaleur, en utilisant des appareils de type connus tels que les fours à bain de sel, les fours à rayonnement et, d'une manière générale, tous moyens propres à fournir la quantité de chaleur nécessaire pour le déroulement des opérations décrites plus
30 haut, et cela, quelle que soit la source d'énergie utilisée.

Le procédé prévoit l'extraction de la matière riche dans le composant le plus lourd par la partie inférieure du moule, soit à travers une valve à haute température, soit à travers une lumière permettant une sortie dosée, discontinue ou continue, de matière à l'é-
35 tat liquide pendant tout le processus de séparation. L'extraction du matériau purifié de la partie supérieure du moule est également prévue, ce matériau étant à l'état liquide et l'extraction propre-

ment dite s'effectuant soit grâce à un système élévateur agissant sur ledit matériau (par le vide, à l'aide d'une pompe aspirante, etc.), soit en inclinant simplement le moule.

Dans le cas particulier du système Zn/Pb envisagé plus haut, le résultat final consiste à extraire une matière à haute teneur en plomb dans la partie inférieure du lingot, tandis que le restant se compose de Zn d'une pureté supérieure à celle qu'il avait dans le minerai de départ. On peut observer cela sur les photographies annexées 1a et 1b concernant un spécimen qui a été soumis au traitement décrit ci-dessus.

La photo 1a montre la partie supérieure et la photo 1b la partie inférieure dudit spécimen. On voit clairement que, dans la zone supérieure, il y a beaucoup moins de particules riches en Pb que dans la partie inférieure. Il convient d'expliquer à ce propos que dans la zone périphérique de l'extrémité inférieure on remarque la présence de cavités qui étaient auparavant occupées par la phase riche en Pb, phase qui s'est déposée et a été arrachée de cette zone par suite du traitement métallographique auquel le spécimen a été soumis.

Un exemple-type de valeurs de travail est : $T_1 = 430^\circ\text{C}$; $T_2 = 400^\circ\text{C}$; temps total d'un chauffage et d'un refroidissement (cycle): 14 mn, avec un temps de séjour du monotectique de 6 mn, tant au chauffage qu'au refroidissement; après plusieurs cycles et en partant de Zn ayant une teneur en Pb supérieure à 1,4% en poids, on a obtenu une matière dont la pureté était telle que le pourcentage de Pb était inférieur à 0,04% en poids.

L'importance que présente le fait d'effectuer des extractions de matière plus dense pendant le processus de purification est représentée par les courbes du diagramme de la figure 1 du dessin annexé, qui montre le pourcentage de Pb en poids dans une zone du lingot en question, en fonction du nombre de cycles, pour l'exemple considéré. La courbe supérieure, en trait plein, se rapporte au cas où aucune extraction de matière n'a été faite, tandis que la courbe inférieure, en trait interrompu, est relative au cas où la matière atteint un certain degré de concentration (0,20% en poids dans le cas considéré), une extraction de matière étant effectuée à partir de la zone inférieure du lingot (moins de 10% du total du lingot), en

poursuivant le traitement thermique cyclique de la matière. On remarque qu'il est possible d'obtenir la même concentration finale (0,04% en poids) de Pb après environ 140 cycles au cas où aucune extraction de matière ne serait effectuée, alors qu'il faut 98 cycles au cas où une seule extraction de matière est assurée. Dans les deux cas, la concentration moyenne initiale de Pb dans le lingot était supérieure à 1,2% en poids (environ 1,4%).

L'importance que revêt le fait d'opérer une extraction de matière très riche dans l'élément le plus dense ressort de la concentration finale obtenue pour un même nombre de cycles définitifs. Pour les conditions de traitement thermique envisagées ici, si l'on soumet la matière à 23 cycles de chauffage et de refroidissement, on obtient une pureté de l'ordre de 0,28% en poids dans une zone déterminée du lingot. Si, par ailleurs, on applique le même nombre de cycles mais répartis de la façon suivante: 10 cycles, puis une extraction de matière effectuée dans la partie inférieure du lingot, de l'ordre d'environ 10% du total de ce lingot, et enfin 13 autres cycles semblables aux premiers, l'on obtient une pureté de l'ordre de 0,082% en poids de Pb.

Différents mécanismes interviennent dans la séparation des éléments qui sont décrits dans le processus de la présente invention et dans le cas de l'application considérée. Pour en permettre une meilleure compréhension on a représenté sur le schéma de la fig. 2 des phases d'équilibre caractéristiques d'un système binaire présentant une réaction monotectique. En outre, dans le cas qui est évoqué dans la présente description, les composants de ce système binaire doivent avoir des densités différentes. Il est supposé aux fins de la description que l'élément B est plus dense que l'élément A, et que, dans le cas particulier de l'application faite au système précité Zn/Pb, l'élément A est remplacé par Zn et l'élément B par Pb.

Si l'on obtient un mélange liquide d'une composition supérieure à la composition monotectique (par exemple C_E sur la fig. 2) par l'application d'un procédé d'extraction déterminé, on peut constater, d'après l'observation du diagramme d'équilibre, qu'il est possible de réaliser une première extraction si le mélange liquide est maintenu pendant une certaine période de temps à des températures telles que

les liquides L_1 et L_2 puissent coexister. Attendu que ces deux liquides ont des densités différentes, le plus dense des deux se déposera. Il s'agit d'ailleurs de la méthode utilisée dans l'industrie pour purifier le Zn obtenu par les procédés électrothermiques en partant d'un minerai à haute teneur en Zn mais possédant cependant une teneur élevée en Pb, ce qui implique une séparation partielle des deux composants en question. D'après la fig. 2, on peut conclure que la limite de ce procédé de séparation est fixée par la composition du monotectique; autrement dit, on ne peut pas obtenir une matière dont la teneur en B soit inférieure à C_M . Ainsi, dans le cas dudit système Zn/Pb, dont la composition monotectique est de 0,9% en poids de Pb, on obtient du Zn avec une teneur en Pb, en poids, qui se situe dans la gamme de 1,2 à 1,4%, valeur que l'on peut considérer comme très satisfaisante pour un procédé industriel de ce genre.

Ainsi qu'il a été souligné plus haut, le procédé selon la présente invention permet de purifier la matière de base jusqu'à des teneurs en B (Pb, dans le cas considéré) bien au-dessous de la composition monotectique. Les mécanismes qui interviennent dans ce procédé sont les suivants :

I) Séparation par gravité dans une phase liquide hétérogène

Il s'agit du mécanisme mentionné plus haut, qui sert à obtenir une matière se rapprochant de la composition monotectique. Naturellement, il n'est efficace que pour des compositions supérieures à la valeur monotectique et il se manifestera dans la totalité du lingot pendant le premier refroidissement, tout en diminuant en efficacité à chaque cycle successif, à mesure que diminue la partie du lingot qui possède une concentration supérieure à ladite valeur monotectique.

II) Séparation par gravité dans une phase liquide homogène

Dès que la composition initiale est proche de l'état monotectique, en maintenant la matière à une température propre à la conserver à l'état liquide monophasé (c'est-à-dire au degré d'homogénéité qu'il aurait dans la zone L_1 de la figure 2), par suite de la différence de densité entre les substances qui constituent le mélange, on obtient un gradient de concentration dû à la différence de densité entre les composants A et B de la phase liquide par suite du facteur gravité dans le potentiel chimique des composants de la so-

lution. Ce mécanisme se traduit par une répartition continue de B dans A, avec un gradient pas très élevé de concentration.

III) Dépôt de L_2 déterminé par la transformation monotectique pendant la solidification

5 Lors de la solidification du liquide dont la composition est proche de la valeur monotectique, au cours de la transformation de liquide en solide, α , L_1 et L_2 coexistent (voir fig.2). Puis, le liquide L_2 , produit de la réaction monotectique, peut être partiellement capté ou fixé par le solide, mais il peut aussi se déposer en
10 partie à l'intérieur de L_1 . Des sphérules descendantes de L_2 peuvent s'unir et se combiner entre elles, pour en former de plus grosses, ce qui se traduit par une séparation plus efficace, car selon la loi de Stokes leur chute s'effectuera à une vitesse-limite plus grande.

IV) Formation et chute de L_2 dans le front de solidification

15 Dès que la matière contient une quantité d'élément B inférieure à celle qui correspond à la composition monotectique, et si $k_0 < 1$ (k_0 étant le coefficient de séparation du soluté), le rejet de ce soluté par la matière solide peut déterminer un accroissement de la concentration de liquide en regard de l'interface ou inter-phase solide/liquide. Cet accroissement de concentration peut atteindre une
20 importance telle que, dans cette zone, le liquide parvient à la composition monotectique, et dès lors c'est le mécanisme III) ci-dessus qui intervient.

Au cas où l'accroissement de concentration ne serait pas suffisant pour permettre au liquide d'acquérir la composition monotectique en regard de l'inter-phase, il y aura à sa place un liquide
25 L_1 plus riche en élément B, et des courants de convection, d'origine constitutionnelle, seront ainsi créés et entraîneront le liquide plus dense vers les zones inférieures du lingot.

30 V) Re-flottage de la phase α

Dans la transformation liquide/solide en général le solide est plus dense que le liquide. Mais lorsqu'il s'agit d'alliages dont les composants ont des densités différentes, il peut arriver que la teneur en soluté augmente la densité du liquide qui dépasse ainsi celle
35 du solide, ce qui assure le reflottage de celui-ci. Lorsque cela se produit dans des transformations monotectiques, le reflottage de α , en dehors du dépôt de L_2 , se produit, ce qui augmente le

rendement de la séparation.

Par ailleurs, lorsque la matière est située dans le domaine $\alpha + L_2$, si la phase L_2 est continue, un reflottage de α peut se produire. Il convient de noter que ce mécanisme opère tant dans la solidification que dans la fusion de la matière traitée, attendu que la phase α est celle ayant la plus haute température de fusion.

Pour que ce mécanisme devienne opérant, il est indispensable que la matière solide soit exempte de liquide, par exemple lorsque le "noyautage" d'un tel solide a lieu à l'intérieur même du liquide. Lorsque la matière solide forme des noyaux sur les parois du moule et croît vers l'intérieur dans une direction contraire à celle dans laquelle se produit l'extraction ou la dissipation de la chaleur, des mécanismes multiplicateurs peuvent intervenir de façon à produire la rupture de cristaux existants, ce qui place ceux-ci dans les conditions requises pour un reflottage. Ce mécanisme présente sous certains aspects un rapport avec celui décrit par Allen et Isserow, dans lequel la séparation d'eutectiques du type U/A est facilitée (ce qui diffère du cas envisagé dans la présente description qui traite de monotectiques). Cependant, pour ces eutectiques, son mode de travail est incertain car les phases solides ne s'assemblent pas en noyau et leur croissance s'effectue indépendamment.

VI) Chute de sphérules de L_2 pendant la fusion

Dans la partie du cycle où s'effectue la fusion de la matière, les premières zones où se produit la fusion sont celles qui ont pris naissance dans les sphérules de L_2 formées au cours de la partie précédente du cycle et qui ont été retenues dans le solide α . Ensuite, ces zones de liquide L_2 commencent à réagir avec la matière environnante, composée essentiellement de ladite phase α , afin de former des zones où L_1 et L_2 coexistent, la chute de L ayant lieu pendant que L réagit avec la phase α . C'est ce que montre schématiquement la figure 3.

Ce mécanisme agit jusqu'à ce que la phase L_2 est complètement dissoute, et c'est pour cette raison que son efficacité croît avec la dimension des sphérules L_2 . La photo 1c annexée est une reproduction de macrophotogramme illustrant le mode d'action de ce mécanisme dans un spécimen de Zn/Pb qui a été trempé à l'eau pendant la fusion dans le sixième cycle.

Pour que les différents mécanismes puissent opérer avec le maximum d'efficacité, on choisit les valeurs les plus adéquates pour les temps totaux de cycle, les températures respectivement maximales et minimales, ainsi que les taux de chauffage et de refroidissement, et les proportions de la transformation de la fusion et de la solidification qui conviennent le mieux pour les fins envisagées, ces valeurs de paramètres pouvant cependant varier d'un cycle à un autre.

Il est clair que la description ci-dessus n'est donnée qu'à titre d'illustration et que de nombreuses variantes d'application de l'invention peuvent être envisagées sans sortir cependant du domaine de l'invention tel qu'il est défini par les revendications qui suivent.

REVENDICATIONS

- 1.- Procédé de séparation des composants de mélanges à composants multiples, au cas où le diagramme des phases binaires des deux composants principaux à séparer présente une monotectique et où les densités respectives de ces deux composants principaux seraient différentes, ce procédé étant caractérisé en ce que :
- 5 - on assure la fusion du mélange à traiter, en le chauffant jusqu'à une température supérieure à la température de monotectique et/ou de la transformation de solide en liquide;
 - 10 - on refroidit le mélange à partir de la température la plus élevée, en contrôlant convenablement le taux de refroidissement de la température jusqu'à atteindre la température de transformation monotectique et/ou de la transformation de solide en liquide,
 - 15 - on maintient le mélange à la température de transformation monotectique et/ou de solide en liquide, pendant une période de temps déterminée;
 - 20 - on refroidit le mélange jusqu'à une température inférieure à la température de transformation monotectique et/ou de transformation de solide en liquide, ce refroidissement s'effectuant à un taux contrôlé;
 - 25 - on chauffe la matière, à partir de la température plus basse ainsi atteinte, jusqu'à une température de transformation monotectique et/ou de transformation solide/liquide, en contrôlant le taux de chauffage;
 - 30 - on maintient le mélange à la température de transformation monotectique et/ou de transformation solide/liquide pendant une période de temps déterminée;
 - 35 - on chauffe le mélange jusqu'à la température maximale, au-dessus de la température de transformation monotectique et/ou de solide en liquide, en contrôlant le taux de chauffage, cette nouvelle température maximale plus élevée pouvant être supérieure, égale ou inférieure à la température maximale initiale.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en outre par le fait que l'on répète cycliquement les différentes phases décrites et cela aussi souvent que nécessaire pour obtenir un degré déterminé de séparation des composants du mélange initial.

- 3.- Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend en outre les phases qui consistent à séparer du plomb de mélanges à composants multiples à base de zinc, dont le Zn et le Pb sont les principaux composants, avec des compositions de Pb supérieures ou inférieures à la composition du monotectique du système Zn/Pb, et l'on assure une séparation physique de zones de matière avec toute composition de Pb comprise entre la composition de départ et des compositions contenant moins de 0,04% en poids de Pb dans le Zn pour la zone dans laquelle il est avantageux d'extraire le plomb et des compositions à base de plomb qui varient entre la composition initiale et celles contenant plus de 90% en poids de Pb dans le Zn dans la zone où il est avantageux d'extraire du plomb, les différents degrés de pureté étant obtenus en faisant varier le nombre de cycles de chauffage et de refroidissement, ainsi que les températures maximales et minimales, les taux de chauffage et de refroidissement et aussi le temps de séjour à la température de transformation monotectique et/ou de transformation solide en liquide, les taux précités de chauffage et de refroidissement, températures maximales et minimales, et temps de séjour, étant choisis en fonction du ou des mécanismes les plus efficaces et/ou les plus commodes pour une phase déterminée du procédé.
- 4.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on extrait au cours du processus le composé le plus dense en opérant de façon soit continue, soit discontinue.

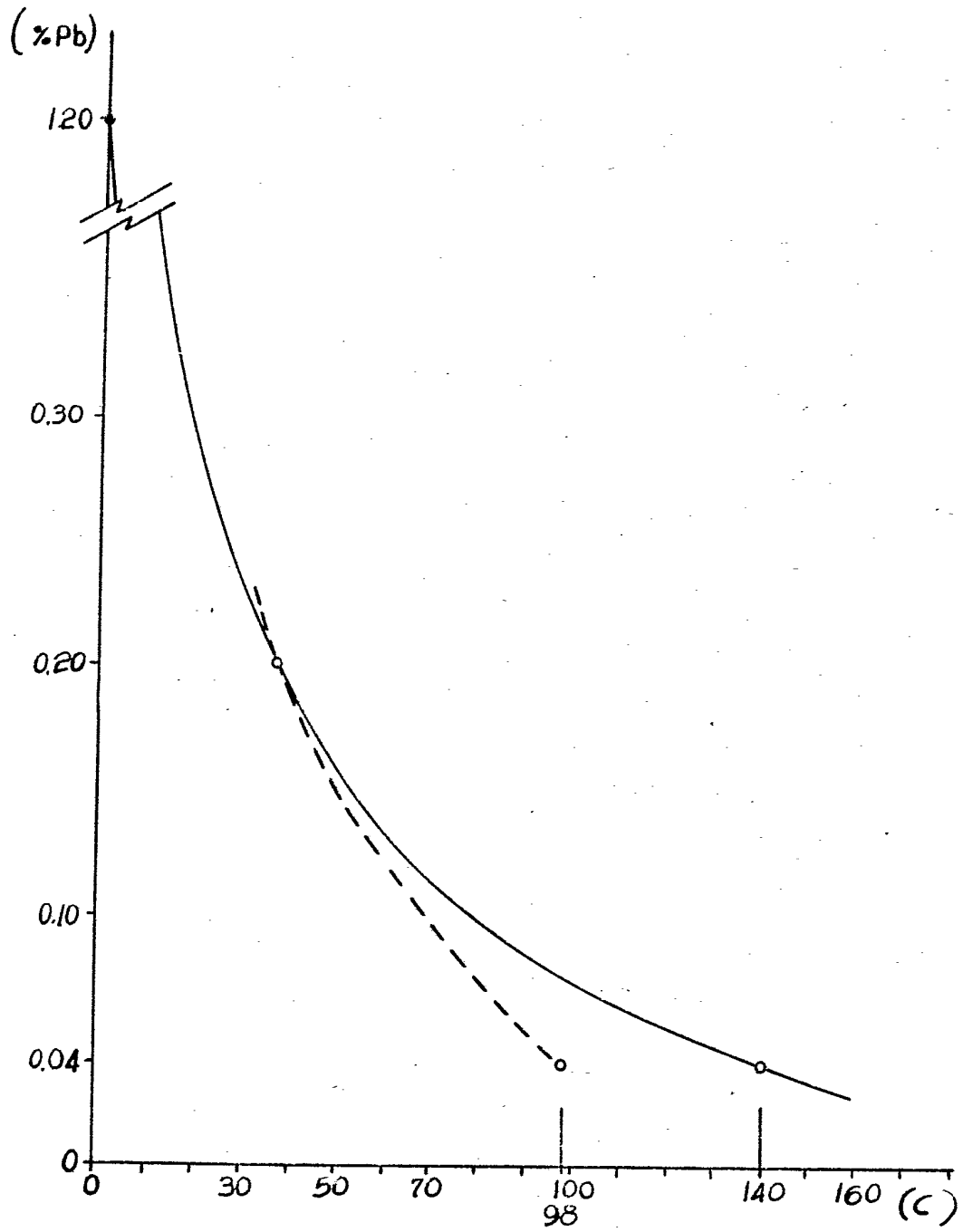


FIG-1



FIG.1A

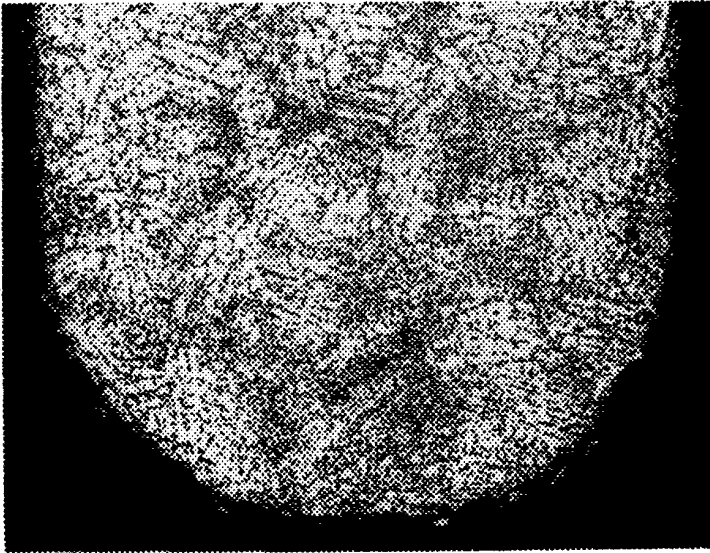


FIG.1B



FIG.1C

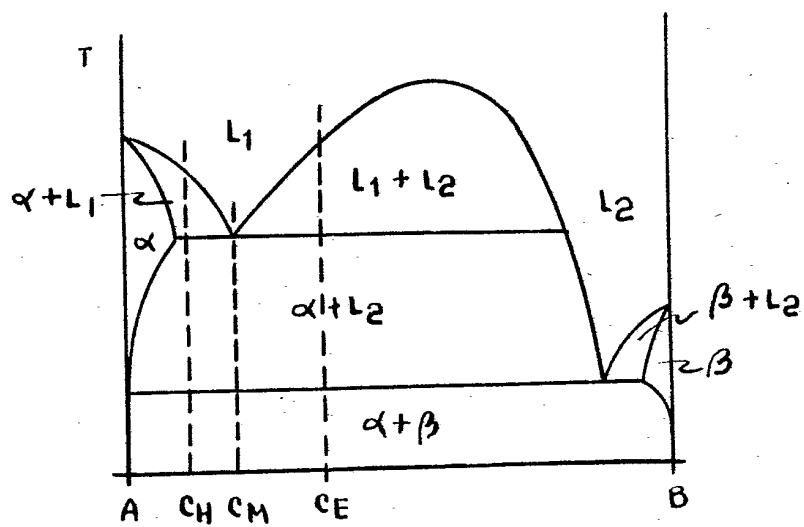


FIG. 2

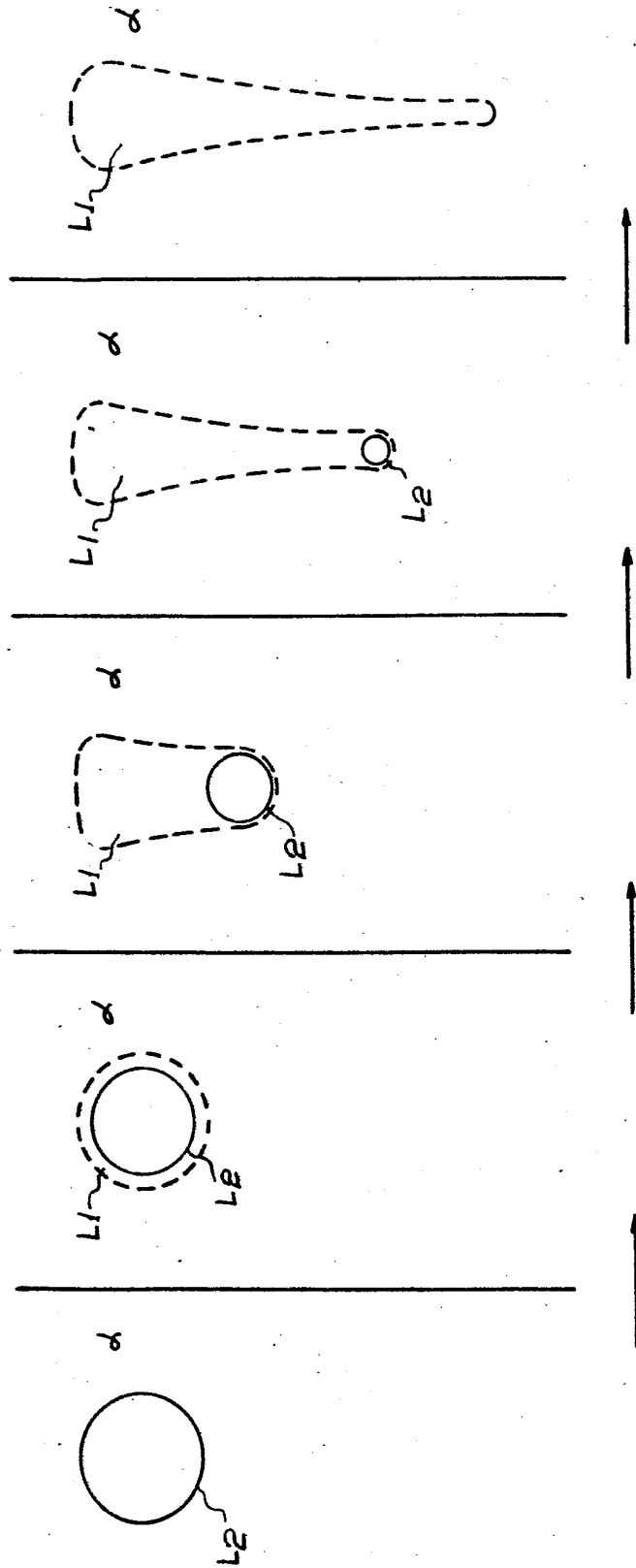


FIG. 3