

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 38321 B1**
- (43) Date de publication : **30.09.2016**
- (51) Cl. internationale : **C23C 2/06; C23C 2/26;
C23C 30/00; C23C 28/00;
C23C 2/28**
-
- (21) N° Dépôt : **38321**
- (22) Date de Dépôt : **04.08.2015**
- (30) Données de Priorité : **06.02.2013 FR PCT/FR2013/050250**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/IB2013/055575 08.07.2013**
- (71) Demandeur(s) : **ARCELORMITTAL, 24-26, Boulevard d'Avranches 1160 Luxembourg (LU)**
- (72) Inventeur(s) : **MACHADO AMORIM, Tiago ; DIEZ, Luc ; MATAIGNE, Jean-Michel ; ALLELY, Christian**
- (74) Mandataire : **CABINET PATENTMARK**
-
- (54) Titre : **TÔLE À REVÊTEMENT ZnAIMG À MICROSTRUCTURE PARTICULIÈRE ET PROCÉDÉ DE RÉALISATION CORRESPONDANT**
- (57) Abrégé : Cette tôle comprend un substrat (3) dont au moins une face (5) est revêtue par un revêtement métallique (7) ayant une teneur en poids d'aluminium t

ABREGE**Tôle à revêtement ZnAlMg à microstructure particulière et
procédé de réalisation correspondant.**

Cette tôle comprend un substrat (3) dont au moins une face (5) est revêtue par un revêtement métallique (7) ayant une teneur en poids d'aluminium t_{Al} comprise entre 3,6 et 3,8% et une teneur en poids en magnésium t_{Mg} comprise entre 2,7 et 3,3%. Le revêtement a une microstructure comprenant une matrice lamellaire d'eutectique ternaire Zn/Al/MgZn₂ et éventuellement :

- des dendrites de Zn avec une teneur surfacique cumulée inférieure ou égale à 5,0%,
- des fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn₂ avec une teneur surfacique cumulée inférieure ou égale à 15,0%,
- des dendrites d'eutectique binaire Zn/Al avec une teneur surfacique cumulée inférieure à 1,0%,
- des îlots de MgZn₂ avec une teneur surfacique cumulée inférieure à 1,0%.

Figure 1.

**Tôle à revêtement ZnAlMg à microstructure particulière et
procédé de réalisation correspondant.**

La présente invention est relative à une tôle comprenant un substrat dont au moins
une face est revêtue par un revêtement métallique comprenant de l'Al et du Mg, le reste
5 du revêtement métallique étant du Zn, des impuretés inévitables et éventuellement un ou
plusieurs éléments additionnels choisis parmi Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni ou
Bi, la teneur en poids de chaque élément additionnel dans le revêtement métallique étant
inférieure à 0,3%.

Les revêtements métalliques galvanisés comprenant essentiellement du zinc et de
10 0,1 à 0,4% en poids d'aluminium sont traditionnellement utilisés pour leur bonne
protection contre la corrosion.

Ces revêtements métalliques sont à présent concurrencés notamment par les
revêtements comprenant du zinc, et des ajouts de magnésium et d'aluminium, pouvant
aller respectivement jusqu'à 10% et jusqu'à 20% en poids.

De tels revêtements métalliques seront globalement désignés ici sous le terme de
15 revêtements zinc- aluminium- magnésium ou ZnAlMg.

L'ajout de magnésium augmente nettement la résistance à la corrosion contre la
rouille rouge de ces revêtements, ce qui peut permettre de réduire leur épaisseur ou
d'augmenter la garantie de protection contre la corrosion dans le temps à épaisseur
20 constante.

Ces tôles sont par exemple destinées au domaine de l'automobile, au domaine
électroménager ou à la construction.

Elles peuvent être mises en peintures avant ou après leur mise en forme par les
utilisateurs de ces domaines. Lorsqu'elles sont peintes avant mise en forme, on parle
25 alors de tôles « prélaquées », celles-ci étant particulièrement destinées au domaine
électroménager ou à la construction.

Dans le cas des tôles prélaquées, l'ensemble du procédé de réalisation des tôles
étant assuré par le sidérurgiste, les coûts et les contraintes liés à la mise en peinture chez
les utilisateurs sont diminués.

Cependant, on observe que les revêtements métalliques connus peuvent être
30 sujets à des problèmes de délamination des couches de peintures, menant à une
corrosion locale de la tôle.

Un but de l'invention est de fournir une tôle revêtue dont la résistance à la
corrosion, lorsqu'elle est mise en peinture, est accrue.

35 A cet effet, l'invention a pour premier objet une tôle selon la revendication 1.

La tôle peut également comprendre les caractéristiques des revendications 2 à 12, prises isolément ou en combinaison.

L'invention a également pour objet un procédé selon la revendication 13.

Le procédé peut également comprendre les caractéristiques des revendications 14 et 15, prises isolément ou en combinaison.

L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est une vue schématique en coupe illustrant la structure d'une tôle selon l'invention, après peinture,

- les figures 2 à 4 sont des schémas illustrant la microstructure de la surface à l'état brut des revêtements métalliques de la tôle de la figure 1,

- la figure 5 est un diagramme illustrant les résultats de tests de délamination menés sur un échantillon de tôle suivant l'invention et de tôles qui ne sont pas conformes à l'invention, et

- la figure 6 est un diagramme illustrant des courbes de densité de courant et de potentiel de corrosion représentatives de différentes phases.

La tôle 1 de la figure 1 comprend un substrat 3 en acier recouvert sur chacune de ses deux faces 5 par un revêtement métallique 7, lui-même recouvert par un film de peinture 9, 11.

On observera que les épaisseurs relatives du substrat 3 et des différentes couches le recouvrant n'ont pas été respectées sur la figure 1 afin de faciliter la représentation.

Les revêtements 7 présents sur les deux faces 5 sont analogues et un seul sera décrit en détail par la suite. En variante (non-représentée), seule une des faces 5 présente un revêtement 7.

Le revêtement 7 a généralement une épaisseur inférieure ou égale à 25 μm et vise à protéger le substrat 3 contre la corrosion.

Le revêtement 7 comprend du zinc, de l'aluminium et du magnésium. La teneur en poids d'aluminium t_{Al} du revêtement métallique 7 est comprise entre 3,6 et 3,8%. La teneur en poids en magnésium t_{Mg} du revêtement métallique 7 est comprise entre 2,7 et 3,3%.

De préférence, la teneur en magnésium t_{Mg} est comprise entre 2,9 et 3,1%.

De préférence, le rapport massique $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ est supérieur ou égal à 0,45, voire supérieur ou égal à 0,50, voire supérieur ou égal à 0,55.

Comme illustré par les figures 2 à 4, le revêtement 7 a une microstructure particulière avec une matrice lamellaire 13 d'eutectique ternaire $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$. Comme on

35

Dans une forme préférée de l'invention, l'eutectique ternaire constitue la totalité de la microstructure du revêtement.

La distance interlamellaire de la matrice lamellaire 13 peut varier assez fortement au sein de ses grains, notamment au voisinage des structures éventuellement englobées par cette matrice, structures qui vont être maintenant décrites.

Outre la matrice lamellaire 13 précitée, la microstructure, en surface et en coupe transversale, peut comprendre en faibles quantités des dendrites 15 de Zn et des fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn₂, qui ne sont pas trop préjudiciables à l'amélioration de la résistance à la délamination obtenue selon l'invention.

Pour ce faire, les teneurs surfaciques cumulées de dendrites 15 de Zn et de fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn₂ à la surface extérieure 21 à l'état brut sont limitées.

De préférence, la teneur surfacique cumulée de dendrites 15 de Zn à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 5,0%, voire 3,0%, voire 2,0%, voire 1,0%, et idéalement nulle et la teneur surfacique cumulée de fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn₂ à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 15,0%, voire 10,0%, voire 5,0%, voire 3,0% et idéalement nulle.

La microstructure peut également comprendre des dendrites d'eutectique binaire Zn/Al ou des ilots de MgZn₂, en quantités très réduites car ces structures détériorent fortement la résistance à la délamination des tôles revêtues selon l'invention.

En tout état de cause, la teneur surfacique cumulée de dendrites d'eutectique binaire Zn/Al à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 1,0% et la teneur surfacique cumulée d'ilots de MgZn₂ à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 1,0% et ces teneurs cumulées sont de préférence nulles.

De même, les teneurs cumulées respectives en coupe transversale, de dendrites d'eutectique binaire Zn/Al et d'ilots MgZn₂ sont de préférence nulles.

Ainsi, de manière générale, la microstructure sera constituée d'une matrice lamellaire 13 d'eutectique ternaire et éventuellement de dendrites 15 de Zn, de fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn₂, de dendrites d'eutectique binaire Zn/Al et d'ilots de MgZn₂. Cependant, en fonction de la présence d'éléments optionnels additionnels mentionnés plus loin, la microstructure pourra également comprendre de faibles quantités d'autres structures englobées dans la matrice lamellaire 13 d'eutectique ternaire.

Les teneurs surfaciques cumulées pour chaque structure sont par exemple mesurées en prenant au moins 30 vues avec un grossissement X1000 de la surface extérieure 21 à l'état brut (c'est-à-dire sans polissage mais éventuellement dégraissée par solvant organique) grâce à un microscope électronique à balayage.

Pour chacune de ces vues, on extrait les contours de la structure dont la teneur doit être mesurée, puis on calcule par exemple grâce au logiciel AnalySIS Docu 5.0 de Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, le taux d'occupation de la surface extérieure 21 par la structure en question. Le taux d'occupation ainsi calculé est la teneur surfacique cumulée de la structure en question.

Les films de peinture 9 et 11 sont par exemple à base de polymères. Ces polymères peuvent être des polyesters ou des dérivés halogénés de polymères vinyliques tels que des plastisols, PVDF....

Les films 9 et 11 ont typiquement des épaisseurs comprises entre 1 et 200 μm .

Pour réaliser la tôle 1, on peut par exemple procéder comme suit.

L'installation utilisée peut comprendre une seule et même ligne ou par exemple deux lignes différentes pour réaliser respectivement les revêtements métalliques et la mise en peinture. Dans le cas où deux lignes différentes sont utilisées, elles peuvent être situées sur le même site ou sur des sites distincts. Dans la suite de la description, on considéra à titre d'exemple une variante où deux lignes distinctes sont utilisées.

Dans une première ligne de réalisation des revêtements métalliques 7, on utilise un substrat 3 obtenu par exemple par laminage à chaud puis à froid. Le substrat 3 est sous forme d'une bande que l'on fait défiler dans un bain pour déposer les revêtements 7 par trempe à chaud.

Le bain est un bain de zinc fondu contenant du magnésium et de l'aluminium. Le bain peut également contenir jusqu'à 0,3% en poids d'éléments optionnels additionnels tels que Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni ou Bi.

Ces différents éléments additionnels peuvent permettre, entre autres, d'améliorer la ductilité ou l'adhésion des revêtements 7 sur le substrat 3. L'homme du métier qui connaît leurs effets sur les caractéristiques des revêtements 7 saura les employer en fonction du but complémentaire recherché. Le bain peut enfin contenir des éléments résiduels provenant des lingots d'alimentation ou résultant du passage du substrat 3 dans le bain, tels que du fer à une teneur allant jusqu'à 0,5% en poids et généralement comprise entre 0,1 et 0,4% en poids.

Le bain a une température T_b comprise entre 360°C et 480°C, de préférence entre 420°C et 460°C.

A l'entrée du bain, le substrat 3 a une température d'immersion T_i telle que :

$$(2,34 \times t_{Al} + 0,655 \times t_{Mg} - 10,1) \times 10^{-6} \leq \exp(-10584/T_i)$$

où T_i est exprimée en degrés Kelvin.

Une telle température d'immersion T_i permet d'obtenir la microstructure précitée avec peu ou pas de structures englobées dans la matrice lamellaire 13.

Généralement, cette température T_i est déterminée sur site à partir d'une mesure effectuée quelques mètres en amont du bain par une technique pyrométrique puis application d'un modèle thermique pour calculer la température T_i .

Pour faire varier T_i et satisfaire l'équation précitée, on modifie les conditions de refroidissement du substrat 3 en amont du bain. Ce refroidissement peut être assuré par soufflage de gaz de refroidissement inerte sur les deux faces 5 du substrat 3 au moyen de caissons de refroidissement, la pression du gaz pouvant être régulée. Il est également possible de jouer sur la vitesse de défilement du substrat 3 dans la zone de refroidissement ou bien encore sur la température du substrat 3 à l'entrée de cette zone, par exemple.

Après dépôt des revêtements 7, le substrat 3 est par exemple essoré au moyen de buses projetant un gaz de part et d'autre du substrat 3.

On laisse ensuite refroidir les revêtements 7 de façon contrôlée pour qu'ils se solidifient.

En variante, un brossage peut être effectué pour enlever le revêtement 7 déposé sur une face 5 de sorte qu'une seule des faces 5 de la tôle 1 sera en définitive revêtue par un revêtement 7.

Le refroidissement contrôlé du ou de chaque revêtement 7 est assuré à une vitesse de préférence supérieure ou égale à 15°C/s entre le début de la solidification (c'est-à-dire lorsque le revêtement 7 tombe juste sous la température du liquidus) et la fin de solidification (c'est-à-dire lorsque le revêtement 7 atteint la température du solidus). De préférence encore, la vitesse de refroidissement du ou de chaque revêtement 7 entre le début de la solidification et la fin de solidification est supérieure ou égale à 20°C/s .

La bande ainsi traitée peut ensuite être soumise à une étape dite de skin-pass qui permet de l'écrouir et lui conférer une rugosité facilitant sa mise en forme ultérieure.

La bande peut éventuellement être bobinée avant d'être envoyée vers une ligne de prélaquage.

Les surfaces extérieures 21 des revêtements 7 y sont soumises éventuellement à une étape de dégraissage et éventuellement à une étape de traitement de surface pour augmenter l'adhérence de la peinture et la résistance à la corrosion.

Les éventuelles étapes de dégraissage et de traitement de surface peuvent comprendre d'autres sous-étapes de rinçage, de séchage....

La mise en peinture peut ensuite être réalisée par exemple par dépôt de deux couches de peintures successives, à savoir une couche de primaire et une couche de

finition ce qui est généralement le cas pour réaliser le film supérieur 9, ou par dépôt d'une couche de peinture unique, ce qui est généralement le cas pour réaliser le film inférieur 11. D'autres nombres de couches peuvent être utilisés dans certaines variantes.

5 Le dépôt des couches de peinture est assuré par exemple par des vernisseurs à rouleaux.

Chaque dépôt d'une couche de peinture est généralement suivi d'une étape de cuisson dans un four.

10 La tôle 1 ainsi obtenue peut à nouveau être bobinée avant d'être découpée, éventuellement mise en forme et assemblée avec d'autres tôles 1 ou d'autres éléments par des utilisateurs.

Essai 1

15 On a préparé un échantillon de tôle 1 selon l'invention et des échantillons de tôles ne correspondant pas à l'invention en faisant varier la température d'immersion T_i , t_{Al} et t_{Mg} des échantillons. Les microstructures correspondantes ont été analysées pour déterminer les structures existantes et leurs teneurs surfaciques cumulées.

Essai	t_{Al} (%)	t_{Mg} (%)	T_i (K)	Microstructure du revêtement – teneurs surfaciques cumulées				
				Eutectique ternaire (%)	Dendrites de Zn (%)	Fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn ₂ (%)	Dendrites d'eutectique binaire Zn/Al (%)	Ilots de MgZn ₂ (%)
1*	3,7	3,0	753	100	0	0	0	0
2	3,7	3,0	713	95	0	0	5	0
3*	3,7	3,3	753	100	0	0	0	0
4	3,7	3,3	713	80	0	15	0	5

* selon l'invention

20 Essai 2

On a soumis un échantillon de tôle 1 selon l'invention et de tôles ne correspondant pas à l'invention à des tests de délamination pour mesurer leur résistance à la corrosion sous peinture.

25 Plus précisément, les revêtements des tôles testées avaient des épaisseurs de 8 μ m.

La composition des revêtements 7 des tôles 1 selon l'invention avait une teneur t_{Al} de 3,7% et une teneur t_{Mg} de 3,0%. Comme indiqué sous l'axe des abscisses sur la figure

5, les autres compositions de revêtements testées avaient des valeurs de t_{Al} de 0,3 %, 1,5%, 6,0% et 11,0% et de t_{Mg} de 1,0%, 1,5%, 3,0 et 3,0%.

La microstructure de la tôle selon l'invention était constituée uniquement d'eutectique ternaire et a été obtenue par immersion dans un bain de revêtement à une
5 température $T_b = 460^\circ\text{C}$, la bande présentant une température $T_i = 480^\circ\text{C}$.

Les tests de corrosion étaient conformes à la norme VDA 621-415 (10 cycles).

Plus précisément, les tôles testées ont été phosphatées, recouvertes d'une couche de cataphorèse et rayées jusqu'au substrat avec une lame de 1mm de largeur.

Les largeurs maximales de délamination U_d mesurées en mm à l'issue des tests
10 corrosion pour les différentes tôles testées sont portées en ordonnées sur la figure 5.

Comme on peut le constater, les largeurs de délamination sont optimales pour la tôle selon l'invention.

De manière tout à fait surprenante, on constate qu'en augmentant les teneurs cumulées en aluminium et en magnésium au-delà des valeurs de l'invention, on détériore
15 la résistance à la délamination et donc à la corrosion.

Les inventeurs estiment à l'heure actuelle que cette bonne résistance à la corrosion sous peinture est due à la microstructure particulière des revêtements 7 qui permet de limiter les risques de couplage électrique entre leurs différentes structures et la matrice lamellaire 13.

20 Du fait de la faible présence de structures englobées dans la matrice lamellaire 13, à la surface extérieure 21 de chaque revêtement 7, les risques de dissolution sélective de ces phases sont en effet réduits.

Sur la figure 6, le potentiel de corrosion par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) est porté en abscisse et la densité de courant en
25 ordonnée. La courbe 23 correspond à une composition comprenant 3,7% en masse d'Al et 3,0% en masse de Mg, le reste étant du Zn. Cette courbe est donc représentative de la matrice lamellaire 13.

La figure 6 montre que le risque de couplage corrosif de la matrice lamellaire 13 est plus important avec des structures contenant de l'Al (courbe 25), du Mg (courbe 27) et
30 du Zn (courbe 29).

De manière générale, les tôles 1 selon l'invention ne sont pas nécessairement commercialisées sous forme peinte (tôles « prélaquées ») et/ou elles peuvent être revêtues d'au moins une couche d'huile.

REVENDEICATIONS

1. Tôle (1) comprenant un substrat (3) dont au moins une face (5) est revêtue par un revêtement métallique (7) comprenant de l'Al et du Mg, le reste du revêtement métallique (7) étant du Zn, des impuretés inévitables et éventuellement un ou plusieurs éléments additionnels choisis parmi Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, ou Bi, la teneur en poids de chaque élément additionnel dans le revêtement métallique (7) étant inférieure à 0,3%, le revêtement métallique (7) ayant une teneur en poids d'aluminium t_{Al} comprise entre 3,6 et 3,8% et une teneur en poids en magnésium t_{Mg} comprise entre 2,7 et 3,3%,
5 le revêtement métallique (7) ayant une microstructure comprenant une matrice lamellaire (13) d'eutectique ternaire Zn/Al/MgZn₂ et :
- des dendrites de Zn (15) avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut nulle ou inférieure ou égale à 5,0%,
 - des fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn₂ (17) avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut nulle ou inférieure ou égale à 15,0%,
15
 - des dendrites d'eutectique binaire Zn/Al avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement métallique (7) à l'état brut nulle ou inférieure à 1,0%,
 - des ilots de MgZn₂ avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut nulle ou inférieure à 1,0%.
20
2. Tôle selon la revendication 1, dans laquelle la teneur en magnésium t_{Mg} est comprise entre 2,9 et 3,1%.
3. Tôle selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le rapport massique Al/(Al+Mg) est supérieur ou égal à 0,45.
25
4. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la microstructure ne comprend pas de dendrite d'eutectique binaire Zn/Al.
5. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la microstructure ne comprend pas d'îlot de MgZn₂.
6. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn₂ (17) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 10,0%.
30
7. Tôle selon la revendication 6, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn₂ (17) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 5,0%.
35

8. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn₂ (17) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 3,0%.

5 9. Tôle selon la revendication 8, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de dendrites de Zn (15) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 2,0%.

10 10. Tôle selon la revendication 9, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de dendrites de Zn (15) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 1,0%.

11. Tôle selon la revendication 10, dans laquelle la microstructure est uniquement constituée d'eutectique ternaire (13).

12. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le revêtement métallique (7) est recouvert d'au moins une couche de peinture et/ou d'une couche d'huile.

15 13. Procédé de réalisation d'une tôle (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, le procédé comprenant au moins des étapes de :

- fourniture d'un substrat (3) en acier,

- dépôt d'un revêtement métallique (7) sur au moins une face (5) par trempe du substrat (3) dans un bain, le substrat ayant une température d'immersion T_i à l'entrée dans le bain

20 telle que

$$(2,34 \times t_{Al} + 0,655 \times t_{Mg} - 10,1) \times 10^{-6} \leq \exp(-10584/T_i)$$

où T_i est exprimée en degrés Kelvin, et

- solidification du revêtement métallique (7).

25 14. Procédé de réalisation selon la revendication 13, dans lequel la vitesse de refroidissement du revêtement (7) entre le début de la solidification et la fin de solidification est supérieure ou égale à 15°C/s.

30 15. Procédé de réalisation selon la revendication 14, dans lequel la vitesse de refroidissement du revêtement (7) entre le début de la solidification et la fin de solidification est supérieure ou égale à 20°C/s.

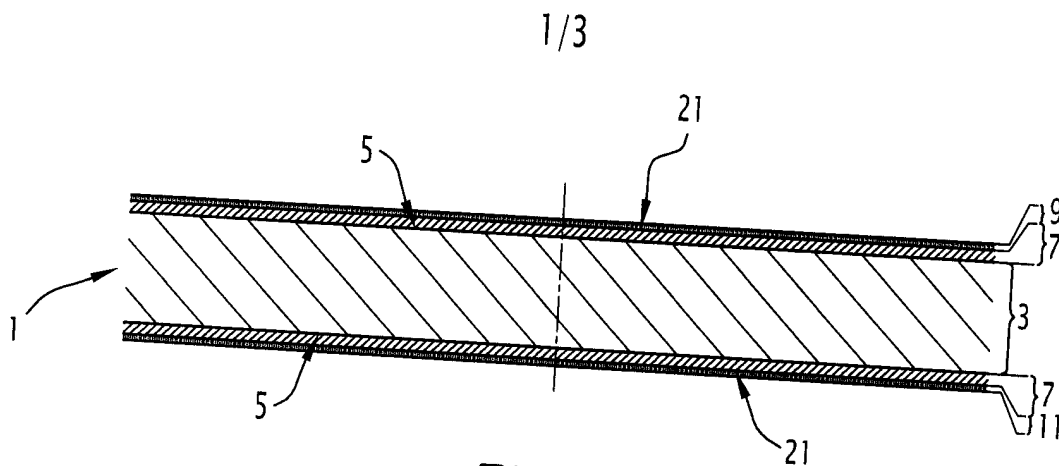


FIG.1

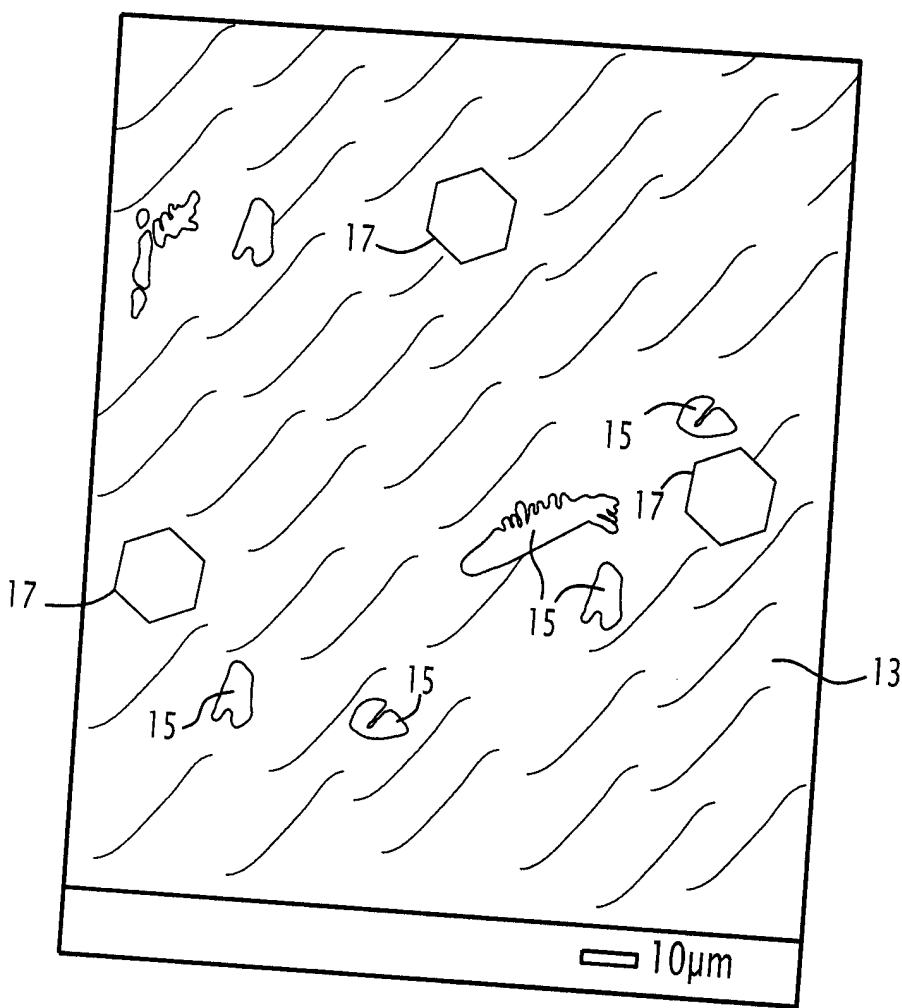


FIG.2

2/3

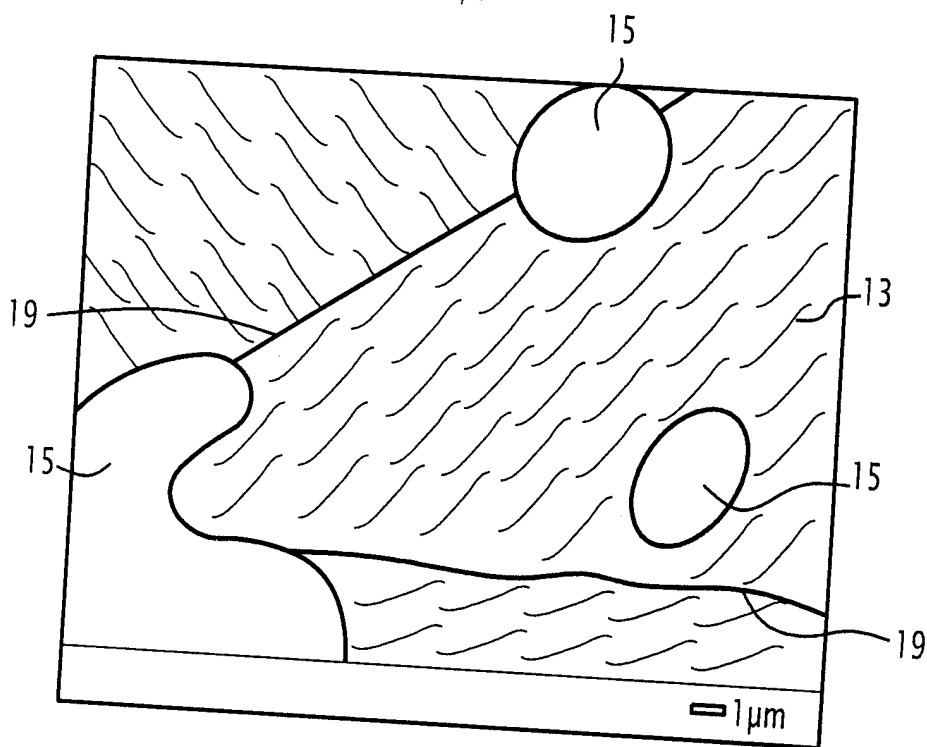


FIG.3

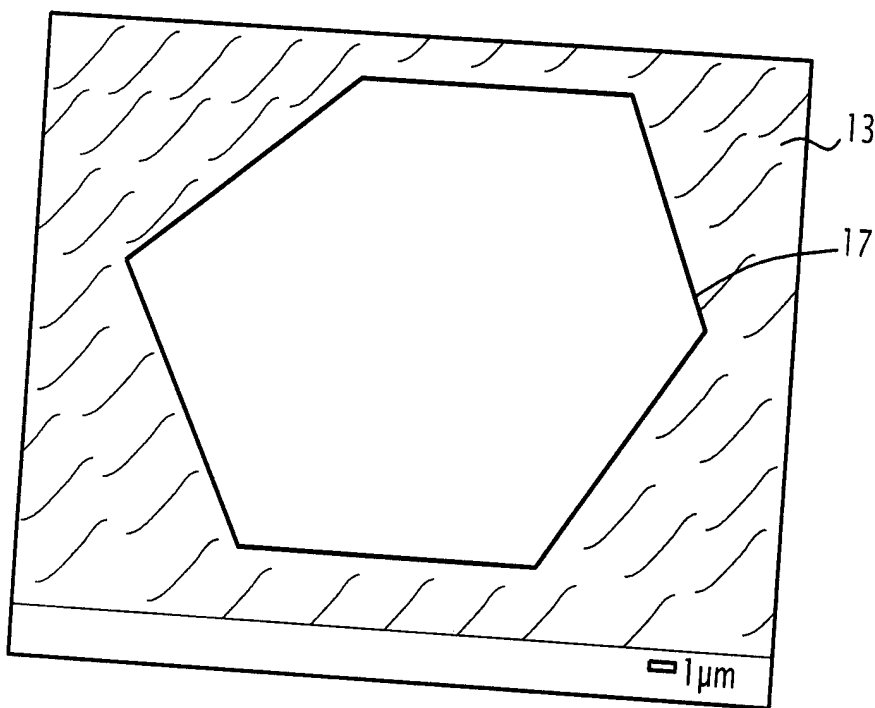


FIG.4

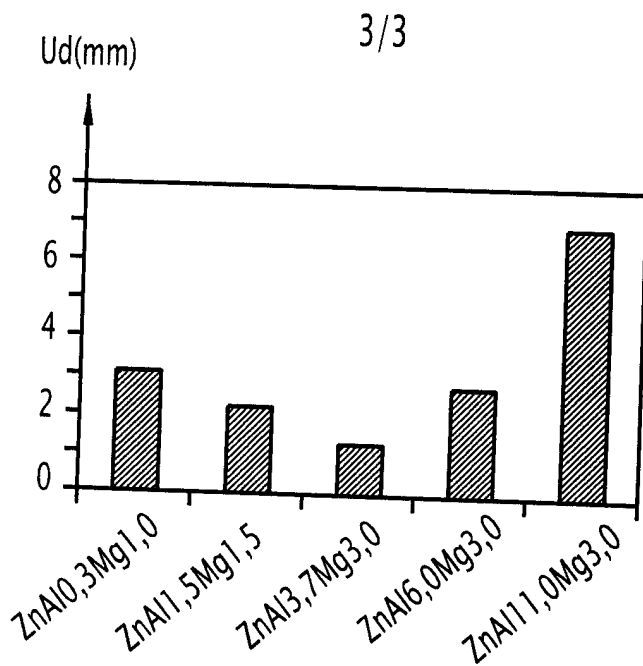


FIG.5

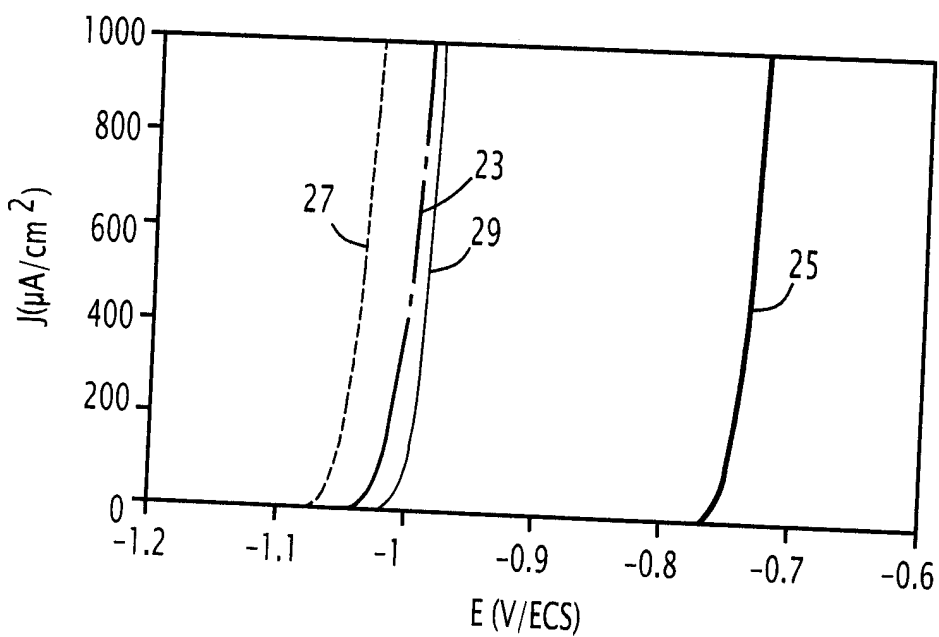


FIG.6